

5
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE CONSTANTINE
INSTITUT D'ELECTRONIQUE

THESE

PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
MAGISTER
EN
ELECTRONIQUE

Option : COMPOSANTS ELECTRONIQUES
PAR
FAYCAL AYAD

AYA
2805

*ETUDE DE L'INFLUENCE DES IMPURETES
METALLIQUES SUR LES CARACTERISTIQUES
ELECTRIQUES DES COMPOSANTS
ELECTRONIQUES ET LEURS NEUTRALISATIONS*

Soutenu le : 1995

Devant le jury :

KENZAI Cherifa	PROF. U. de Constantine	PRESIDENTE
REMRAM Mohamed	M.C.U. de Constantine	DIRECTEUR DE THESE
BOUKEZZATA Messaoud	M.C.U. de Constantine	EXAMINATEUR
HOBAR Farida	M.C.U. de Constantine	EXAMINATEUR
MAHDJOUB Abdelhakim	Docteur d'Etat, ENS Oum El Bouaghi	EXAMINATEUR

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE CONSTANTINE
INSTITUT D'ELECTRONIQUE

THESE

PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
MAGISTER
EN
ELECTRONIQUE

Option : COMPOSANTS ELECTRONIQUES
PAR
FAYCAL AYAD

***ETUDE DE L'INFLUENCE DES IMPURETES
METALLIQUES SUR LES CARACTERISTIQUES
ELECTRIQUES DES COMPOSANTS
ELECTRONIQUES ET LEURS NEUTRALISATIONS***

Soutenu le :

Devant le jury :

KENZAI Cherifa	PROF. U. de Constantine	PRESIDENTE
REMRAM Mohamed	M.C.U. de Constantine	DIRECTEUR DE THESE
BOUKEZZATA Messaoud	M.C.U. de Constantine	EXAMINATEUR
HOBAR Farida	M.C.U. de Constantine	EXAMINATEUR
MAHDJOUB Abdelhakim	Docteur d'Etat, ENS Oum El Bouaghi	EXAMINATEUR

RESUME :

Les impuretés métalliques présentes dans le réseau cristallin, affectent les propriétés électriques des composants électroniques.

Les résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus sur des contacts Schottky contaminés volontairement par le cuivre et le chrome, vu leurs concentrations généralement faible dans les plaquettes commerciales de silicium.

Les techniques de caractérisation telles que : $I(v)$, $C(V)$ et DLTS ont été mises en oeuvre afin d'identifier les niveaux d'énergies introduits par ces impuretés.

Enfin, les procédés de neutralisation utilisés dans ce mémoire se sont révélés très efficaces.

REMERCIEMENTS :

Avant propos, je tiens à remercier :

Monsieur M.REMRAM, Maître de conférence à l'institut d'électronique de l'université de Constantine, de m'avoir confié ce travail et de m'avoir fait bénéficiaire de son expérience et de ses connaissances.

Monsieur A.LAUGIER , Professeur au laboratoire de physique de la matière, qui nous a permis la réalisation d'une partie importante de ce projet, dans le cadre de la collaboration entre l'institut d'électronique de constantine et l'INSA de Lyon.

Les membres de jury : C.KENZAI Prof. à l'U.C.

F.HOBAR M.C. à l'U.C.

M.BOUKEZZATA M.C. à l'U.C.

A.MAHDJOUB Docteur d'état à l'ENS d'O.B.

qui ont accepté de juger cette thèse.

Sans oublier Mesdemoiselles F.BOULGAMH et F.MOKHBI pour leur précieuse aide ainsi toute personne ayant contribué à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE I: LES PROPRIETES THERMOPHYSIQUES DES METAUX DE TRANSITION DANS LE SILICIUM	8
I. Introduction	8
II. Diffusion des métaux de transition dans le silicium	8
III. Solubilité des métaux de transition dans le silicium	12
IV. La formation des précipités et des complexes métalliques	17
V. Niveaux d'énergie des métaux de transition dans le silicium	18
CHAPITRE II: PIEGEAGE DES IMPURETES METALLIQUES	21
I. Introduction	21
II. Piégeage par implantation d'hydrogène à faible énergie	21
II.1 Description du dispositif	22
II.2 Paramètres d'implantation	22
II.3 Problèmes spécifiques à l'hydrogénation par la source de Kaufman	24
III. Effet getter	24

III.1 Effet getter intrinsèque.....	25
III.2 Effet getter extrinsèque.....	27
III.2.1 Effet getter par une surface endommagée	28
IV. Conclusion	29
CHAPITRE III: TECHNIQUES DES CARACTERISATIONS ELECTRIQUES ..	31
I. Introduction	31
II. Caractéristiques courant-tension	31
III. Caractéristiques capacité-tension	36
III.1 Caractéristique C(V)	36
III.2 Caractéristique C(V) en présence d'un niveau profond	37
IV. Capacité transitoire due au niveau profond	39
IV.1 Principe	39
IV.2 Spectroscopie capacitive transitoire de niveaux profonds (DLTS)	43
V. Appareillage.....	46
V.1 Caractéristique I(V)	47
V.2 Caractéristique C(V)	47
V. DLTS	49
CHAPITRE IV: NEUTRALISATION D'IMPURETE METALLIQUE PAR IMPLANTATION D'HYDROGENE	53
I. Introduction	53
II. Préparation des échantillons	53

III. Caractéristiques électriques	56
IV. Mesures de DLTS	58
V. Discussion et interprétation.....	59
CHAPITRE V: NEUTRALISATION D'IMPURETE METALLIQUE PAR EFFET GETTER EXTRINSEQUE	62
I. Introduction	62
II. Préparation des échantillons.....	62
III. Caractéristiques électriques	63
IV. Mesures de DLTS	64
V. Discussion et interprétation	69
CONCLUSION GENERALE	71

INTRODUCTION GENERALE

Les impuretés métalliques présentes dans le silicium en solution ou sous forme de précipités, affectent les propriétés électroniques des composants. En effet, Ces métaux introduisent des niveaux d'énergies dans la bande interdite et se comportent comme des pièges ou des centres de recombinaisons pour les porteurs électriques.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence des impuretés métalliques sur les performances électroniques des composants . Celles-ci ont montré que la dégradation des courants inverses des jonctions PN est directement liée à la présence des impuretés métalliques en solution ou sous forme de précipité. Cette présence lors des différentes étapes de fabrication des composants électroniques est presque inévitable.

Eu égard à, leurs effets nuisibles, on cherche à les minimiser, à défaut de les contrôler.

Il existe plusieurs procédés pour rendre ces défauts électriquement inactifs. Dans cette optique rentre notre travail. Nous avons opté pour deux méthodes :

- * la neutralisation par implantation d'hydrogène
- * la création de sites de neutralisation d'une façon extrinsèque appelée "gettering extrinsèque", par analogie au gettering intrinsèque qui utilise l'oxygène du silicium de type CZ.

La première partie de ce mémoire est consacrée à l'étude du comportement des impuretés métalliques présents dans le silicium et particulièrement les métaux de transition du groupe 3d. Ce comportement est décrit principalement par des mécanismes tels que : la diffusion, la solubilité ainsi que la formation des précipités et des complexes.

Dans la deuxième partie , nous présentons les différentes techniques utilisées pour la neutralisation des impuretés métalliques, en l'occurrence , le gettering intrinsèque, le gettering extrinsèque et la neutralisation par implantation d'hydrogène.

Dans la troisième partie, nous passons en revue la physique des contacts Schottky (métal-semiconducteur), structure test utilisée pour notre étude. Nous nous intéressons particulièrement à leurs caractéristiques électriques $I(V)$, $C(V)$ ainsi que la spectroscopie transitoire des défauts profonds (DLTS).

La quatrième et la cinquième partie rassemblent les résultats expérimentaux des caractéristiques électriques et les spectres de DLTS des différents échantillons contaminés intentionnellement par des impuretés métalliques telles que le cuivre et le chrome. Nous nous intéressons aussi à l'effet des techniques de neutralisation utilisées sur ces derniers.

Nous concluons ce travail par une discussion des résultats obtenus ainsi que les perspectives d'avenir des différentes techniques de neutralisation.

CHAPITRE

I

LES PROPRIETES THERMOPHYSIQUES DES METAUX DE TRANSITION DANS LE SILICIUM

I. INTRODUCTION :

Les atomes d'impuretés métalliques, présents dans le réseau cristallin lors de la croissance ou introduits par une contamination, peuvent occuper des sites interstitiels ou substitutionnels et constituer ainsi des défauts de structure extrinsèque. De plus ils peuvent s'associer à d'autres atomes d'impuretés ou à d'autres défauts de structure et former alors des complexes ou des précipités. Ces défauts s'ils sont électriquement actifs, introduisent des niveaux profonds dans la bande interdite du silicium.

Dans ce chapitre nous présentons les différents mécanismes les concernant, en l'occurrence, la diffusion, la solubilité, la formation des précipités et des complexes ainsi que les énergies qu'ils introduisent.

II. DIFFUSION DES METAUX DE TRANSITION DANS LE SILICIUM :

Dans un solide, le déplacement des atomes s'effectue par saut des barrières de potentiel lorsque l'énergie d'activation thermique est suffisante pour les franchir. Le coefficient de diffusion d'une impureté dans le silicium varie en fonction de la température, suivant la loi d'Arrhénius :

Eléments	Coefficients de diffusion D [cm ² /s]	Gamme de Température [°C]
Ti	$2,1 \cdot 10^{-5} \exp(-1,5 [\text{ev}]/\text{KT})$	1000-1250
	$1,2 \cdot 10^{-3} \exp(-1,66[\text{ev}]/\text{KT})$	825-1100
V	$10^{-7} \cdot \exp(?/\text{KT})$?
Cr	$10^{-2} \cdot \exp(-0,99[\text{ev}]/\text{KT})$	900-1250
Mn	$5,7 \cdot 10^{-4} \exp(-0,6[\text{ev}]/\text{KT})$?
Fe	$6,3 \cdot 10^{-4} \exp(-0,58[\text{ev}]/\text{KT})$	1000-1300
	$6,2 \cdot 10^{-3} \exp(-0,85[\text{ev}]/\text{KT})$	1400
	$7 \cdot \exp(-0,68[\text{ev}]/\text{KT})$	30-1200
Co	$9,2 \cdot 10^{-4} \exp(-2,8[\text{ev}]/\text{KT})$	900-1200
	$10^{-9} \exp(-1,5[\text{ev}]/\text{KT})$	700-1000
Ni	$2 \cdot 10^{-9} \exp(-0,47[\text{ev}]/\text{KT})$	800-1300
	$10^{-1} \exp(-1,92[\text{ev}]/\text{KT})$	450-800
	$0.5 \exp(-1,5[\text{ev}]/\text{KT})$	250-350
Cu	$4 \cdot 10^{-2} \exp(-1[\text{ev}]/\text{KT})$	800-1100
	$4,7 \cdot 10^{-3} \exp(-0,43[\text{ev}]/\text{KT})$	400-900
Zn	10^{-7}	1100-1300

Tableau I.1 Coefficients de diffusion des métaux de transition dans le silicium [2].

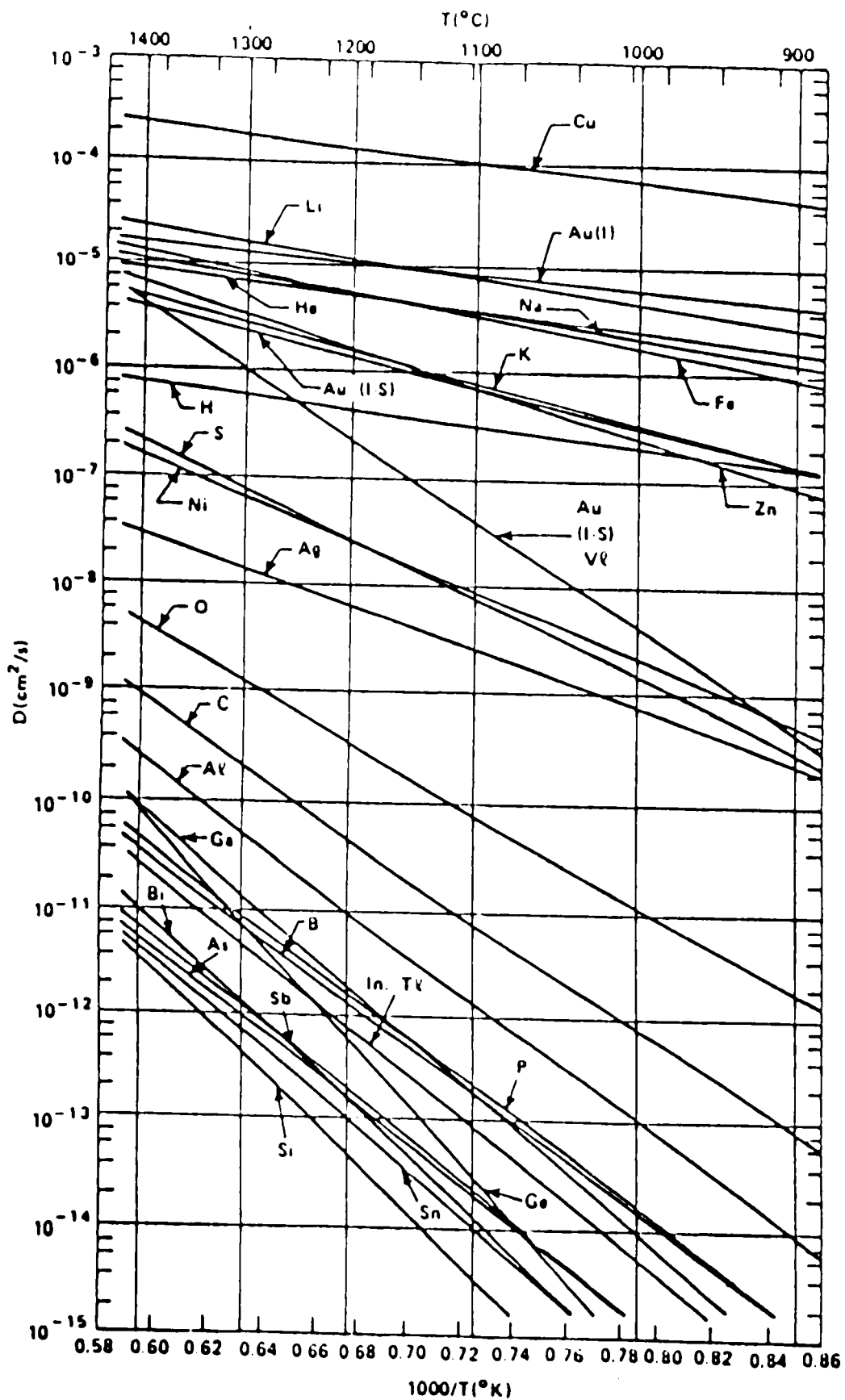
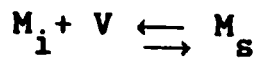


Fig I.1 Coefficients de diffusion de différentes impuretés dans le silicium en fonction de la température [2].

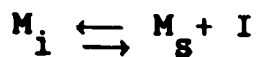
périodique est beaucoup plus grande. Elle est due à l'énergie de formation du défaut de structure (lacune [6] ou auto-interstitiel [3]) en plus de l'énergie de migration. L'énergie d'activation est d'environ 5 eV pour Si dans Si [7] et 3,7 eV pour B dans Si [8,9].

Les amphotères diffusent par les deux modes , interstitiel et substitutionnel [10]. Leur diffusion se fait par échange des impuretés métalliques d'un site interstitiel à un site substitutionnel et vice-versa.

Cet échange de site peut s'effectuer par l'intermédiaire d'une part des lacunes (V) (mécanisme dissociatif) [11] :



et d'autre part, à l'aide d'auto-interstitiel (I). Dans ce cas on parlera de mécanisme "Kick-out" (voir Fig I-2) [10,12] :



III. SOLUBILITES DES METAUX DE TRANSITION DANS LE SILICIUM :

La solubilité des impuretés varie en fonction de leur taille atomique. Dans le cas où les atomes ont une taille voisine de celle de l'atome du silicium, la solubilité de ceux-ci peut être très élevée, de l'ordre de 10^{10} at/cm³. Elle est beaucoup plus

faible et généralement inférieure à 10^{18} at/cm³ dans le cas contraire [2].

Comme pour les coefficients de diffusion, la solubilité dépend fortement de la température [13]. Elle est très élevée à haute température et réduite à température ambiante. Les valeurs de la solubilité des métaux de transition sont données par le tableau (I-2) et la figure (I-3) [2].

La solubilité est donnée par :

$$S = S_0 \exp(\Delta S/K - \Delta H/KT) \text{ at/cm}^3 \quad (I.2).$$

ΔS est l'entropie du métal

ΔH est l'enthalpie du métal.

Les métaux de transition peuvent être dissous et occuper des sites interstitiels ou substitutionnels [11]. Ils diffusent en sites interstitiels lorsque les distances entre les impuretés sont grandes et par sites substitutionnels dans le cas contraire [11].

Pour l'or et le platine, la valeur de la solubilité en sites interstitiels est beaucoup plus faible que celle en sites substitutionnels [10].

Plusieurs effets, tels que la présence de dislocations [10] ou l'état des surfaces, peuvent influencer la solubilité des métaux

de transition dans le silicium. En effet les couches atomiques non complètes (surfaces), peuvent jouer le rôle de source de lacune ou d'auto-interstitiel [11,14].

A la température ambiante, la solubilité déduite du Cu dans le silicium est inférieure à 1 at/cm^3 [15]. Donc ce n'est pas surprenant que les diffuseurs lents tels que le Fe_i , Mn_i et Cr_i montrent une instabilité typique à température ambiante.

Ils peuvent être gardés en sites interstitiels durant la trempe, mais sont encore mobiles à $300 \text{ }^\circ\text{k}$.

Mn, Fe et Co montrent des solubilités presque identiques. Le nickel et le cuivre et particulièrement Cu montrent des valeurs plus élevées que ces derniers, tandis que le Cr et apparemment Ti et V sont sensiblement plus faibles.

Selon les enthalpies des métaux 3d, on peut les classer en deux groupes [1]:

Les éléments "3d I" (Cr, Mn, Fe, Co, Ti) avec $\Delta H^f = 2.1 \pm 0.1 \text{ eV}$

Les éléments "3d II" (Ni, Cu) avec $\Delta H^f = 1.5 \pm 0.1 \text{ eV}$. (1.3)

Ces paramètres peuvent être considérés comme étant l'énergie nécessaire pour transférer un atome du métal de la surface en une position interstitielle dans la structure du silicium.

La classification des éléments 3d en deux groupes est aussi importante pour les effets getter [16,17].

Eléments	$\Delta S/ K$	$\Delta H(ev)$	Gamme de température(°C)
Ti	2,59	2,85	1000-1250
Cr	4,7	2,79	900-1300
Mn	6,9 7,32	2,78 2,81	920-1205 900-1150
Fe	8,2 5,53 5,7	2,94 3,0 2,55	900-1200 1000-1300 1200
Co	7,6 7,2 -3,3	2,83 2,95 1,45	700-1200 1000-1270 -
Ni	3,2 -0,65 1,14	1,68 1,34 2,3	500-950 900-1100 800-1300
Cu	2,4 0,1 1,87	1,49 1,39 1,14	500-800 - -
Zn	-1,92	1,50	-

Tableau I.2 Paramètres de solubilité des métaux de transition [2].

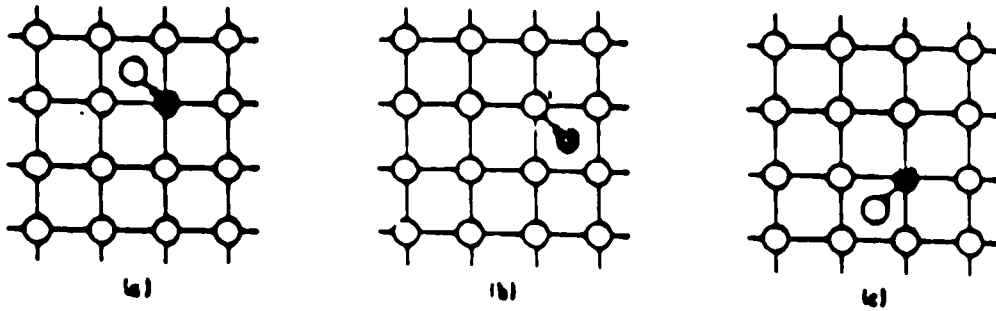


Fig I.2 Illustration des différents processus de diffusion des métaux [2].

- (a) par interstitiel
- (b) par le mécanisme du "kick out"
- (c) par le mécanisme "dissociatif"

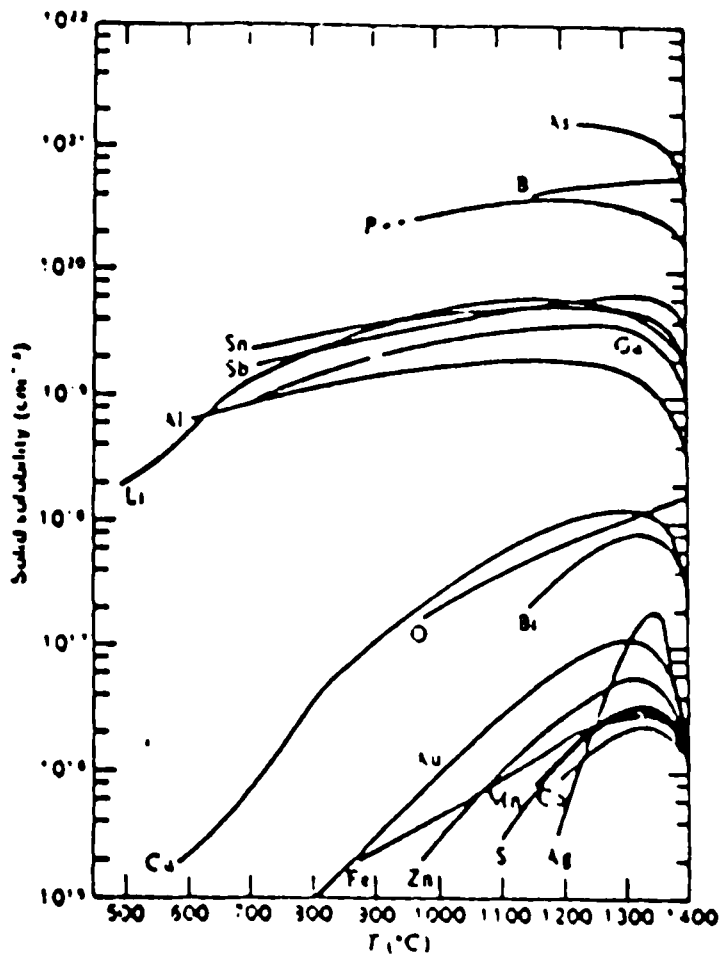


Fig I.3 Solubilité de différentes impuretés dans le silicium en fonction de la température [2].

Etant donné les résultats des diffusivités et des solubilités des éléments 3d dans le silicium discutés ci-dessus, le fort piégeage (gettering) de Ni et Cu peut être expliqué par leurs diffusivités et solubilités élevées [1].

IV. LA FORMATION DES PRECIPITES ET DES COMPLEXES METALLIQUES :

La précipitation des métaux de transition dans le Si est liée à la solubilité et à la diffusivité de ces métaux [18,19,1].

La formation de précipités est due à l'augmentation de la solubilité en fonction de la température . Pendant le refroidissement, la diffusivité augmente et des sites de nucléation sont formés. Ces derniers se composent de micro-defauts ou de petits précipités d'oxygène et de carbone qui sont deux impuretés présentes en grandes concentrations en particulier dans le silicium de type CZ. La croissance des précipités métalliques a lieu sur des sites de nucléation [18].

Hill [20] a montré que la vitesse de refroidissement joue un rôle très important sur la taille et la distribution des précipités métalliques. Lorsque des dislocations et des défauts d'empilement sont présents dans le matériau, les éléments métalliques peuvent décorer ces défauts en formant des précipités autour de ceux-ci [21].

La formation des défauts d'empilement peut être accentuée en présence d'une grande concentration de métaux de transition ou lors d'une épitaxie en phase solide d'une couche implantée. En effet, une nucléation de polycristaux a été observée lors d'une recristallisation épitaxiale [22].

En plus des précipités dans le volume, les métaux de transition peuvent former des défauts complexes dans le Si. Ils peuvent être attirés par la force coulombienne vers des défauts ponctuels de charge opposée et former ainsi des associations stables (voir tableau (I-3)).

L'explication de la formation des complexes repose sur le caractère métastable des impuretés métalliques interstitiels à température ambiante.

V. NIVEAUX D'ENERGIE DES METAUX DE TRANSITION DANS LE SILICIUM :

Les métaux de transition forment des niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite [24]. Ces niveaux sont appelés "profonds", parce qu'ils ne sont pas tout près des bandes permises. Ils peuvent agir comme des pièges à porteurs ou comme des centres de recombinaisons. Ils peuvent influencer les propriétés électriques des composants (Voir résultats expérimentaux).

Lorsque le niveau d'une impureté se situe dans la moitié

supérieure de la bande interdite, l'impureté se charge positivement si le niveau est de type donneur et reste neutre si le niveau est de type accepteur. De même pour les impuretés dont le niveau se situe dans la moitié inférieure de la bande interdite [23].

Les diffuseurs lents Ti et V restent en grande partie dans des sites électriquement actifs (interstitiels) après la croissance du cristal. Ils peuvent agir comme des centres de recombinaison. Les diffuseurs rapides Cu_i et N_i précipitent même durant une trempe rapide. Donc, le nombre de centres de recombinaisons reste faible malgré la forte concentration de N_i et Cu_i [25].

Les niveaux d'énergie identifiés pour les métaux 3d interstitiels dans le Si, montrent pour tous ces éléments l'existence d'un niveau donneur $M_i^{0/+}$. En général, le niveau donneur augmente avec le nombre atomique décroissant.

le tableau (I-4) résume les niveaux d'énergie introduits par les métaux 3d dans le silicium.

Métal	$(M_l B_s)^{0/+}$	$(M_l Al_s)^{0/+}$	$(M_l Ga_s)^{0/+}$	$(M_l Au_s)^{0/+}$	$(M_l Au_s)^{-/0}$
V				+ .42	- .20
Cr	+ .28	+ .52	+ .47	+ .35	
Mn	- .55	- .45	- .41	+ .57	- .24
Fe	+ .10	+ .19	+ .24	+ .43	- .35

Tab I.3 Centres profonds associés aux complexes des métaux de transition [23].

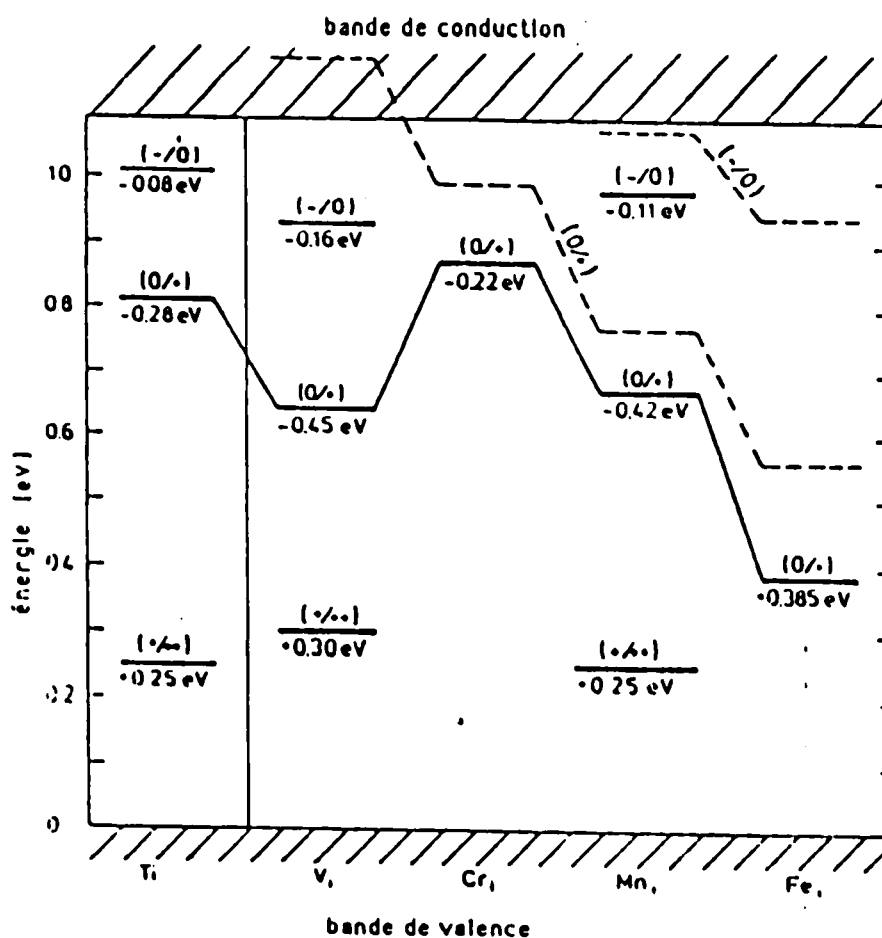


Fig I.4 Niveaux d'énergie des métaux 3d dans le silicium. Les lignes discontinues représentent le résultat théorique de Deleo et al [15].

CHAPITRE

II

PIEGEAGE DES IMPURETES METALLIQUES

I. INTRODUCTION :

Nous avons vu au chapitre précédent que les métaux de transition présents dans le réseau cristallin introduisent des niveaux profonds responsables de sérieuses dégradations des performances électroniques des composants.

Plusieurs procédés ont été élaborés afin de neutraliser ceux-ci et limiter leurs effets. Parmi les techniques utilisées, la neutralisation par implantation d'hydrogène ou par la création de sites vacants susceptibles de les piéger. Cette dernière technique est appelée "gettering".

II. PIEGEAGE PAR IMPLANTATION D'HYDROGENE A FAIBLE ENERGIE :

La technique d'hydrogénation par implantation à l'aide d'une source de Kaufman est l'une des techniques de neutralisation des niveaux superficiels et profonds. Elle a l'avantage de créer peu de défauts mais nécessite une durée de traitement très longue, à l'inverse des méthodes de neutralisation traditionnelles portant sur l'exposition du silicium à un plasma d'hydrogène atomique.

Nous allons présenter dans ce qui suit le principe de la

technique, les paramètres d'implantation ainsi que les problèmes liés à la source de Kaufman.

II.1 Description du dispositif :

Les implantations ont été faites à l'aide d'une source de Kaufman munie d'un dispositif de post-accélération (voir Fig II.1). Les électrons émis par le filament de tungstène chauffé par effet joule ionisent le gaz d'hydrogène. l'anode cylindrique portée à un potentiel positif par rapport au filament et le champ magnétique généré par la bobine favorisent le processus d'ionisation. Attirés par la première grille d'extraction, les ions H^+ et H_2^+ sont extraits de la chambre d'ionisation par la tension V_e appliquée entre les deux grilles.

II.2 Paramètres d'implantation :

Le faisceau incident est composé, d'atomes neutres (H^0), d'ions atomiques (H^+) et moléculaires (H_2^+) d'énergie comprises entre 0 et qvt. L'intensité de la fraction des ions H^+ par rapport aux ions H_2^+ dépend d'une manière complexe des paramètres de la source (débit du gaz, V_e, V_a, \dots). Les paramètres essentiels à l'implantation sont :

* L'énergie ($E=qvt$)

* La durée (t)

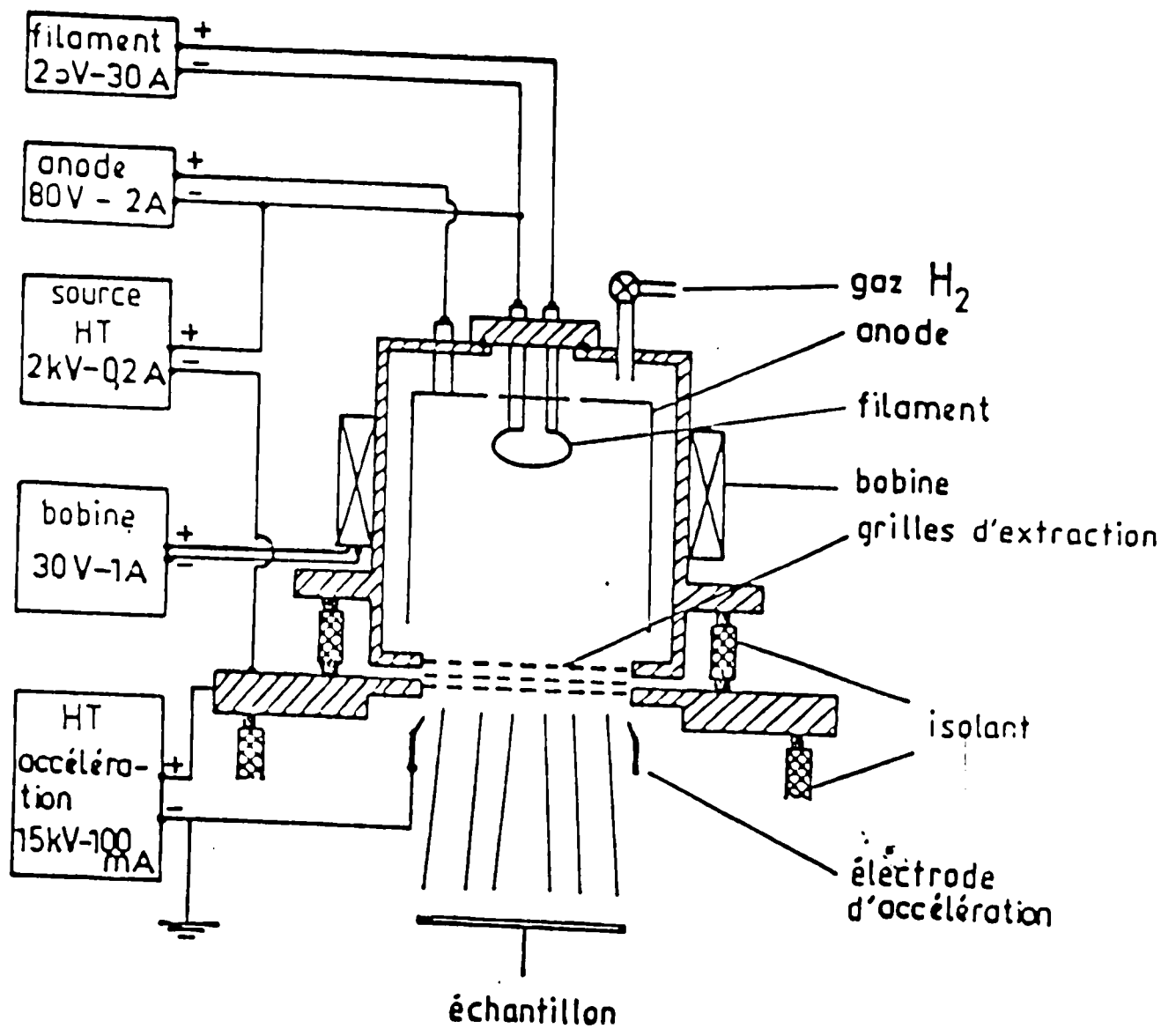


Fig II.1 Source de Kaufman [26].

* La température de l'échantillon (T).

Dans notre cas les valeurs de ces paramètres sont respectivement : 1Kev , 10s et 350°C .

II.3 problèmes spécifiques à l'hydrogénation par la source de Kaufman :

La source de Kaufman ne comporte pas de système de séparation de masse, un tel dispositif n'est utilisable qu'à des énergies élevées. le faisceau qui atteint la cible contient, des atomes d'hydrogène (H^0), des protons (H^+), des ions moléculaires (H_2^+) et de nombreuses impuretés chimiques (C, Mo, Cu, Cr,...) dont les effets pourraient interférer avec ceux de l'hydrogène [26]. De plus il faut tenir compte des défauts d'implantation. Ces derniers sont confinés dans une couche superficielle ne dépassant pas 700 Å dans des conditions semblables aux nôtres [26]. Donc nous pouvons s'affranchir de leur effet en décapant cette couche.

III. EFFET GETTER :

L'effet getter est un procédé thermique qui permet la neutralisation des impuretés métalliques dans les régions

actives des dispositifs électroniques. Ces impuretés migrent vers des sites appelés sites de "getter", lesquels ont été préparés auparavant afin d'assurer la capture de ceux-ci (Fig II.2). Pour qu'un effet getter devient effectif, trois conditions sont indispensables :

- Une faible hauteur de barrière de potentiel de libération des impuretés métalliques.
- Des coefficients de diffusion élevés et un relâchement réduit d'impuretés piégées sur les sites de getter.
- Une longueur de diffusion des impuretés supérieure à la distance entre la zone active et les sites de getter.

Il existe deux types d'effet getter :

- Effet getter intrinsèque
- Effet getter extrinsèque.

III.1 Effet getter intrinsèque :

C'est un procédé basé sur l'utilisation de l'oxygène présent dans le volume sous forme de précipités. Ainsi grâce à un traitement thermique en trois étapes on arrive à évacuer les impuretés métalliques des régions actives vers les précipités d'oxygène.

Un premier recuit à haute température (1050°C) qui va provoquer

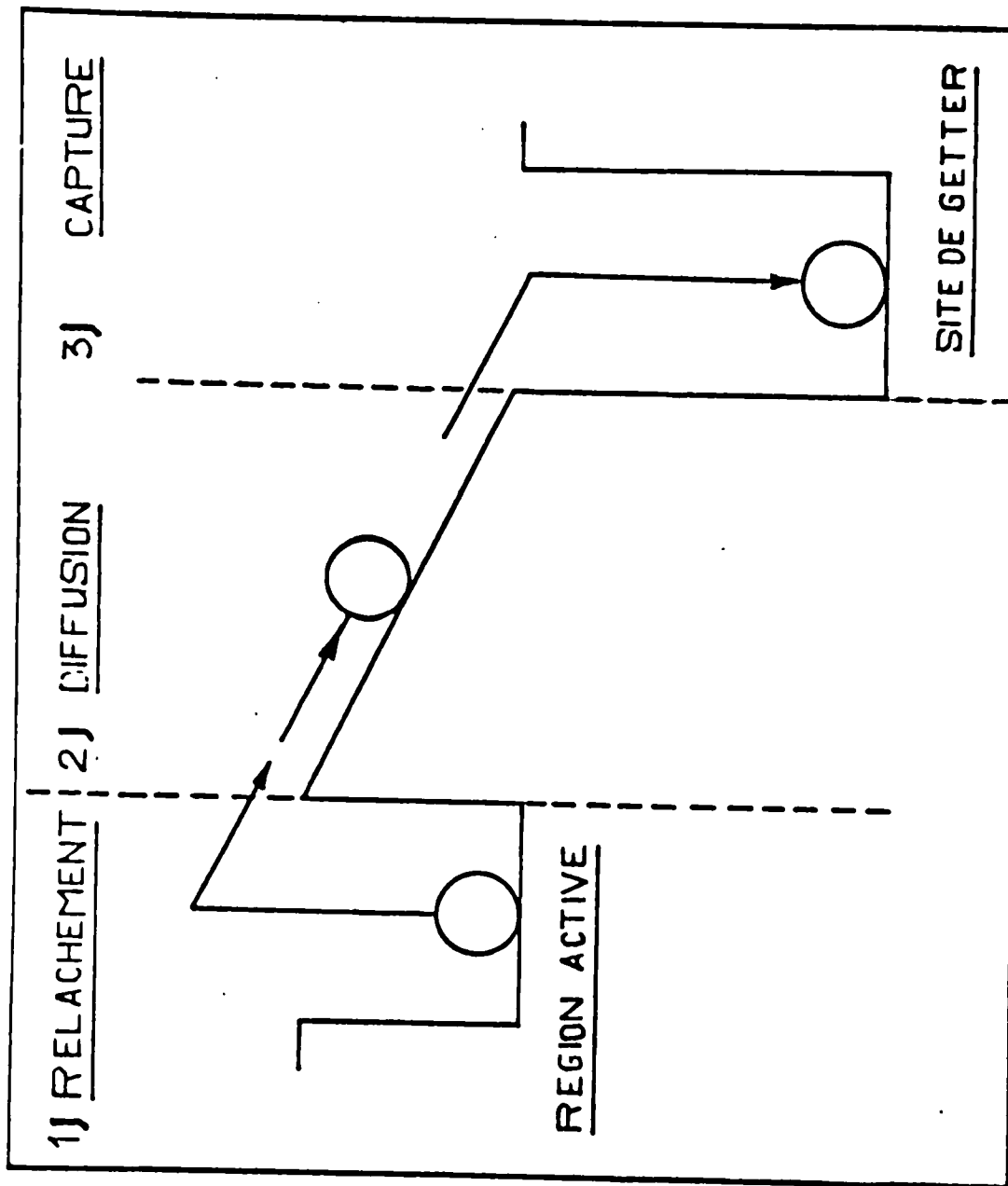


Fig. II.2 Représentation schématique du principe de l'effet getter [2].

une exodiffusion de l'oxygène au voisinage de la surface et une diffusion vers le volume [27]. Ce recuit va permettre la formation en surface d'une zone dénudée d'oxygène sur une épaisseur suffisante pour les applications en microélectronique. L'oxygène restant dans le volume servira pour l'effet getter [27,28].

Un second recuit à température moyenne (650-750°C) va assurer la nucléation de micro-défauts et de fautes d'empilement dans le volume du matériau [29].

Un troisième recuit à haute température (1000°C et plus) va favoriser la croissance de précipités d'oxygène autour des micro-défauts et des fautes d'empilement. Ces précipités vont être décorés par les impuretés métalliques venant des régions actives [29].

Les micro-défauts sont composés d'une part d'atomes de carbone et de donneurs thermiques [30,31] mettant en jeu l'oxygène et, d'autre part, de lacunes et d'interstitiels [32].

III.2 Effet Getter extrinsèque :

Dans ce cas, on utilise des effets externes qui se propagent à partir de la surface de l'échantillon [33]. Le rôle des dislocations, des fautes d'empilement et du désordre

cristallographique comme "puit" pour les impuretés métalliques ou comme source d'auto-interstitiels de silicium semble dominant dans cet effet. Les auto-interstitiels et les lacunes générés dans ces régions [33] influent le comportement des impuretés métalliques dissoutes dans le silicium et qui diffusent via un mécanisme substitutionnel ou interstitiel.

La surface arrière de l'échantillon est généralement utilisée pour la création des sites de getter. Nous décrivons ici une technique faisant appel à une dégradation physique du matériau suivie d'un recuit rapide isotherme.

III.2.1 Effet Getter par une surface endommagée :

Il existe différentes façons d'endommager la surface, telles que le grattage de la surface à l'aide d'un crayon muni d'une pointe en diamant, l'implantation d'ions comme l'argon, le néon ou le carbone, l'endommagement par laser et la croissance épitaxiale d'une couche poreuse de silicium.

Sawada [34] a étudié l'effet d'un endommagement de surface résultant d'un grattage léger ou fort sur l'efficacité de l'effet Getter. Il a de plus, associé l'effet d'endommagement précédent à un cycle d'oxydation afin d'étudier l'impact des dommages mécaniques de surface sur la création des micro-défauts en raison de l'importance de ces derniers dans la nucléation des

précipités.

Il a montré par topographie de rayons X qu'il existe une région contractée du côté de la surface endommagée pouvant excéder une épaisseur de 125 μm , avant le démarrage du cycle d'oxydation et que celle-ci diminue après l'oxydation. Sawada, a donc pu montrer que la région appauvrie en défauts isolés augmente en fonction de l'intensité de l'endommagement et qu'un léger décapage de la surface endommagée avant le traitement thermique est suffisant pour diminuer l'efficacité de l'effet Getter.

Jaworska [35] a montré que l'efficacité de l'effet Getter de l'or résultant d'une implantation d'ions néon est proportionnelle à la dose implantée et atteint un maximum pour une dose de 10^{16} ions/cm², plus prononcée dans le silicium de type P que dans le type N.

Dans cette étude, nous avons endommagé la surface arrière de nos échantillons par une pionte de diamant, d'une façon mécanique.

IV. CONCLUSION :

Toutes ces techniques ont été utilisées avec succès en milieu industriel pour diminuer l'effet des impuretés métalliques dans le silicium.

Pour l'effet getter, Bien que le gettering extrinsèque soit utilisé dans des plaquettes de silicium pour les deux types CZ

et FZ, le gettering intrinsèque est plutôt utilisé dans les plaquettes de silicium de type CZ. Ceci provient du fait que l'oxygène est un défaut qui est initialement présent dans celles-ci.

CHAPITRE

III

TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS ELECTRIQUES

I. INTRODUCTION :

Dans cette étude nous nous sommes basés principalement sur les caractéristiques $I(V)$, $C(V)$ ainsi que la technique transitoire DLTS pour la caractérisation électrique de nos échantillons et l'analyse des défauts introduits par les métaux de transition. Dans ce chapitre nous rappelons brièvement l'aspect théorique classique de ces dernières.

II. CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION :

Dans une diode Schottky, le modèle généralement utilisé pour décrire le passage du courant, est celui de l'émission thermoionique dont l'expression est donnée par :

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

avec :

$$I_s = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{qV_{bn}}{KT}\right) \quad (\text{III.2})$$

où :

A^{**} est la constante de Richardson ($4\pi m^* K^2 / h^3$)

m^* est la masse effective

V_{bn} est la hauteur de barrière de potentiel au contact



métal-semiconducteur (voir Fig III.1).

Dans l'expression (III.1) nous avons négligé certains phénomènes tels que : l'abaissement de la hauteur de la barrière $\Delta\phi$ dû au champ électrique, effets quantiques (passage par effet tunnel) et les défauts de surfaces.

En plus de ces derniers, on doit tenir compte de la résistance série due ,soit au contact ohmique déposé, soit au matériau semiconducteur ou encore aux prises de contacts externes.

En tenant compte de cette dernière, nous aurons une nouvelle expression :

$$I = I_s \left[\exp \left(\frac{q(V - R_s I)}{nKT} \right) - 1 \right] \quad (\text{III.3})$$

où :

n est le facteur d'idéalité dont la valeur est comprise entre 1 et 2 pour la plus part des jonctions

R_s est la résistance série.

Pour des valeurs de V , aux bornes de la diode, très supérieures à $\frac{KT}{q}$, l'expression de $I(V)$ se réduit à :

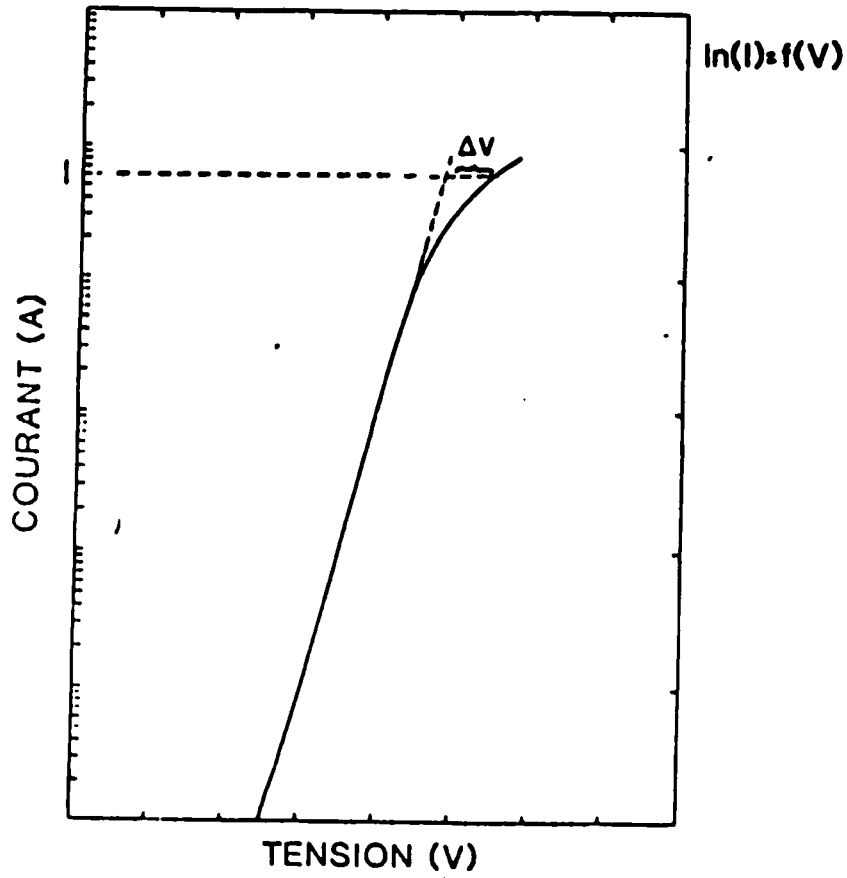


Fig III.2 Caractéristique électrique $\ln(I) = f(V)$ d'une diode Schottky polarisée en direct.

$$I = I_s \exp \left(\frac{q(V - R_s I)}{nKT} \right) \quad (\text{III.4})$$

* Détermination des paramètres :

- Le facteur d'idéalité se déduit à partir de la pente de la droite $\ln(I/I_s) = f(V)$ ($R_s \cdot I \simeq 0$).

$$n = \frac{1}{U_T} \frac{\partial V}{\partial(\ln I)} \quad \left(\text{avec } U_T = \frac{KT}{q} \right) \quad (\text{III.5})$$

- I_s est déterminé par extrapolation de la même droite $\ln(I/I_s) = f(V)$.

- La hauteur de la barrière : $V_{bn} = U_T \ln \left(\frac{A^{**} T^2}{J_s} \right)$ (III.6).

avec $A^{**} = 120 \text{ A/cm}^2 / ^\circ\text{K}$ pour le silicium.

- La résistance série : $R_s = \frac{\Delta V}{I}$ (III.7) (déterminée à

partir de la partie non linéaire de la courbe $\ln(I/I_s) = f(V)$ (voir Fig III.2).

III. CARACTERISTIQUES CAPACITE-TENSION :

III.1 Caractéristique C(V) :

La concentration des centres ionisés est généralement déterminée par les mesures de la capacité en fonction de la tension inverse appliquée. Pour une diode Schottky, la capacité, par unité de surface, sous polarisation inverse est donnée par :

$$C = \frac{\epsilon_s}{W} = \left[\frac{q \epsilon_s N_d}{2(V_{bi} - V)} \right]^{1/2} \quad (\text{III.8})$$

avec :

$$V_{bn} = V_{bi} + V_0 + \frac{KT}{q} \quad \text{et} \quad V_0 = E_c - E_F \quad (\text{III.9})$$

La pente de la courbe $1/C^2 = f(V)$ donne la concentration des centres ionisés N_d .

$$N_d = \frac{2}{q\epsilon_s} \left[\frac{d(1/C^2)}{dV} \right]^{-1} \quad (\text{III.10})$$

V_{bi} est déterminée par extrapolation de cette courbe pour $V = 0$

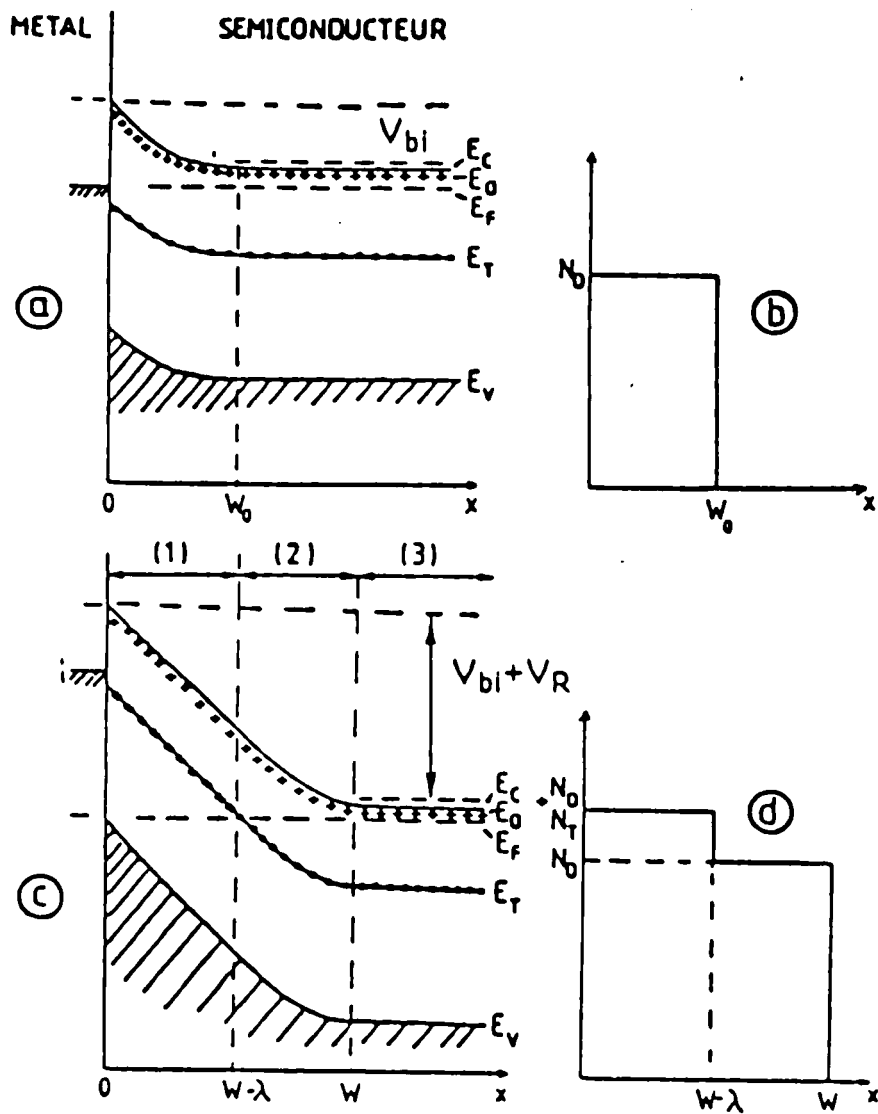


Fig III.3 Diagramme énergétique d'une barrière de Schottky en présence d'un niveau profond (a) et (c). Contribution du niveau profond à la densité de charge de la zone de déplétion (b) et (d) [23].

$$C = C_0 \left[1 + \frac{N_T^+}{2N_D \left(1 - \frac{\lambda}{W}\right)^2} \right] \quad (\text{III.12})$$

avec :

C_0 la capacité en l'absence de niveaux profonds

λ la zone de transition donnée par l'expression suivante :

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\epsilon_s (E_F - E_T)}{q^2 N_D}} \quad (\text{III.13})$$

IV. CAPACITE TRANSITOIRE DUE AU NIVEAU PROFOND :

IV.1 Principe :

Le principe de cette technique consiste à placer le semiconducteur en régime hors équilibre par excitation électrique ou optique (modifier l'occupation des niveaux pièges). Ainsi l'analyse des régimes transitoires dûs à une brusque variation de la polarisation permet la détermination des paramètres caractérisant un piège (énergie d'activation, section de capture et la concentration de piège).

Dans une barrière de Schottky en présence d'un donneur

superficiel et d'un donneur profond. Après une perturbation électrique, nous avons $n_p \ll n_l^2$ dans la zone de transition. Il apparaît alors un courant de génération dû uniquement au piège à porteur majoritaire T si on néglige les autres processus de génération-recombinaison [23]. Le remplissage et le vidage du niveau E_T sont décrits par la réaction suivante :



où c_n et e_n sont respectivement les coefficients de capture et d'émission d'électrons et n est le nombre de porteurs libres.

D'autre part, nous avons :

$$\begin{cases} N_T = N_T^0 + N_T^+ \\ n_T = N_T^0 \end{cases} \quad (\text{III.15})$$

avec n_T le nombre d'électrons capturés.

Les variations de population sont décrites par :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_T}{dt} = \frac{dN_T^0}{dt} = c_n n N_T^+ - e_n N_T^0 \quad (\text{III.16})$$

Dans la zone désertée, $c_n n \simeq 0$ et supposons que le centre est initialement plein ($N_T^0(0) = N_T$) et totalement ionisé pour $t \rightarrow \infty$ ($N_T^0(\infty) = 0$), on obtient :

$$n_T(t) = N_T \exp(-ent) \quad (\text{III.17})$$

$$N_T^+(t) = N_T (1 - \exp(-ent)) \quad (\text{III.18})$$

La capacité transitoire s'exprime donc par :

$$c(t) = C_0 \left[1 + \frac{N_T}{2 N_D} \left(1 - \frac{\lambda}{W(t)}\right)^2 (1 - \exp(-ent)) \right] \quad (\text{III.19})$$

La variation due à la réémission des électrons à partir d'un centre totalement occupé est donné par :

$$\Delta c(t) = \Delta C_{\max} [1 - \exp(-ent)] \quad (\text{III.20})$$

avec : $\Delta c(t) = c(t) - C_0$

$$\text{et : } \Delta C_{\max} = C_0 \frac{N_T}{2 N_D} \left(1 - \frac{\lambda}{W(t)}\right)^2 \quad (\text{III.21})$$

A l'équilibre l'équation (III-16) s'annule et nous aurons :

$$e n_T = c_n N_T^+$$

avec :

$$c_n \text{ a pour expression } c_n = \sigma_n v_n \quad (\text{III.22}).$$

σ_n est la section efficace de capture et v_n la vitesse thermique des électrons.

D'autre part la fonction d'occupation de pièges N_T selon la statistique de Fermi-Dirac :

$$f(E_T) = \frac{n_T}{N_T} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_T - E_F}{KT}\right)} \quad (\text{III.23})$$

Et en combinant ces expressions avec celle de la concentration des électrons libres, nous obtenons l'expression suivante :

$$\begin{aligned} e_n &= \sigma_n \cdot v_n \cdot N_c \exp\left[-\frac{E_C - E_T}{KT}\right] \\ &= A \cdot T^2 \cdot \sigma_n \exp\left[-\frac{E_C - E_T}{KT}\right] \end{aligned} \quad (\text{III.24})$$

où : A est une constante indépendante de la température.

σ_n suit généralement une loi exponentielle en $1/t$ dans un domaine restreint de température avec une énergie d'activation faible devant $E_C - E_T$. Par conséquent, pour un intervalle de température relativement petit, l'expression se met sous la forme suivante :

$$e_n = A T^2 \sigma_\infty \exp\left[-\frac{E_C - E_T^*}{KT}\right] \quad (\text{III.25})$$

où σ_∞ est l'extrapolation de σ_n à $T \rightarrow \infty$ et E_r^* l'énergie d'activation du niveau profond.

La détermination des paramètres caractérisant un piège est obtenue en traçant la courbe $\ln(T^2/e_n) = f(1/T)$. En effet, si P est la pente de la courbe et B est l'ordonnée à l'origine, on peut écrire :

$$\ln\left(\frac{T^2}{e_n}\right) = p \cdot \frac{1}{T} + B \quad (\text{III.26})$$

$$\text{avec : } p = \frac{E_c - E_r}{KT}$$

$$B = -\ln(A \cdot \sigma_\infty)$$

On peut accéder au coefficient d'émission à la température de mesure à partir de la pente de la courbe $\ln(1 - \frac{\Delta C(t)}{\Delta C_{\max}})$ en fonction de t.

III.2 Spectroscopie capacitive transitoire des niveaux profonds

(DLTS) :

La première technique de traitement de transitoires capacitifs connue sous le nom de DLTS a été proposée en 1974 par D.V.Lang [37]. Le principe de cette technique consiste à déterminer la constante de temps de vidage d'un niveau profond (temps d'émission d'un porteur par le centre) dans la zone de charge d'espace, après son remplissage par excitation électrique

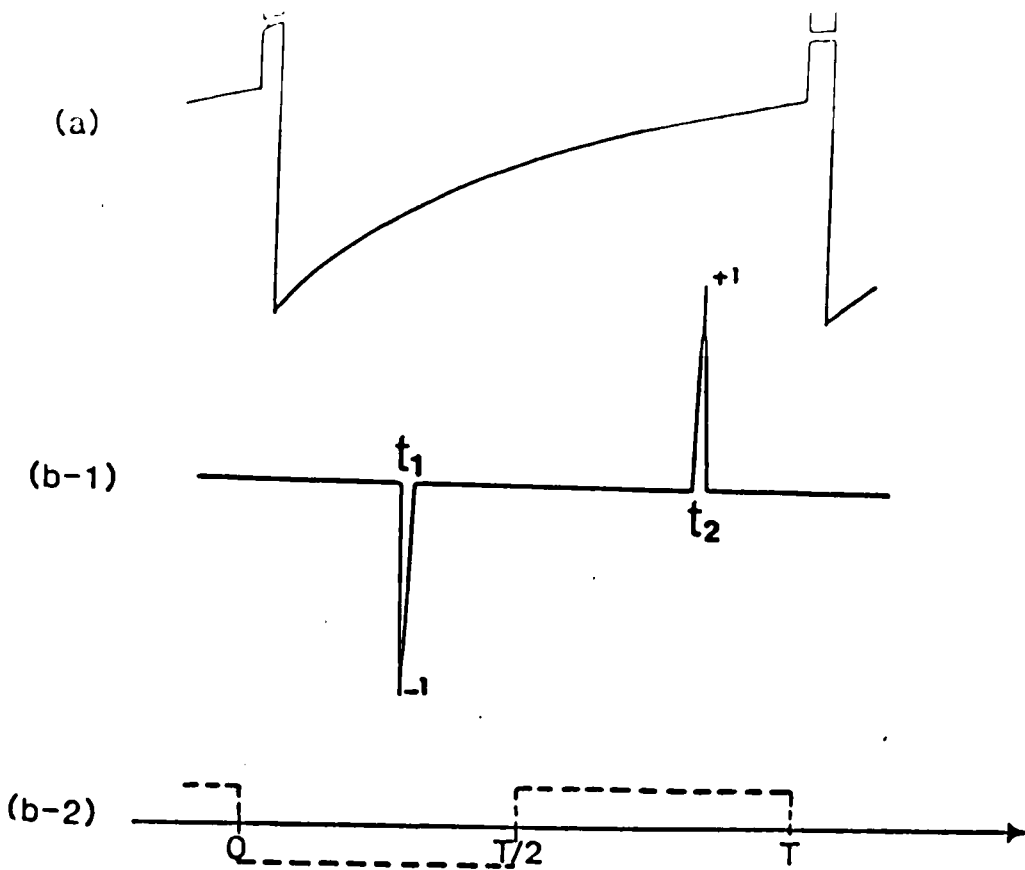


Fig III.4 . Transitoire de capacité (a) et différents filtres de DLTS
 (b-1) Technique Boxcar
 (b-2) Détection synchrone

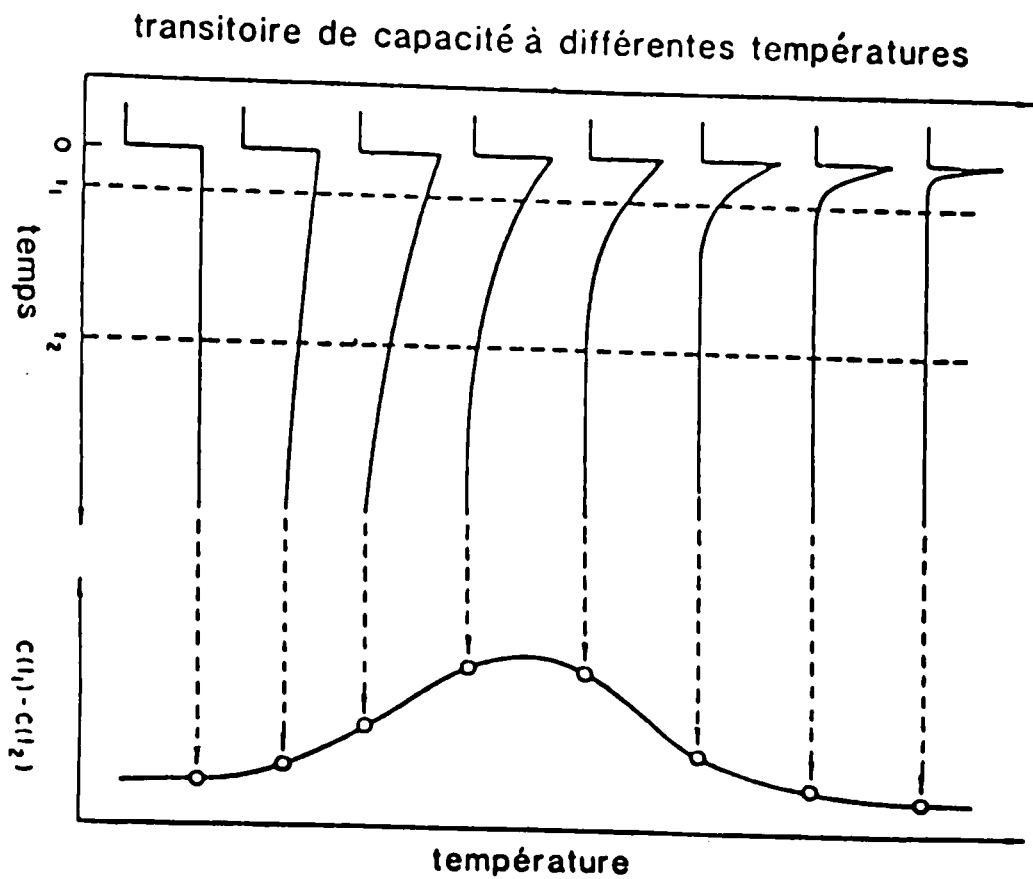


Fig III.5 . Evolution du transitoire de capacité et du signal de D.L.T.S. avec la température.

pendant un balayage lent en température tout en corrélant le signal de mesure avec une fonction fournie par un double échantillonneur moyennneur (Boxcar). Celui-ci est constitué par un Dirac positif en t_1 , et un autre négatif en t_2 (voir Fig III.4 et Fig III.5).

La procédure consiste à enregistrer l'évolution de la différence $S = \Delta c(t_2) - \Delta c(t_1)$ de la capacité transitoire aux instants t_1 et t_2 au cours d'un réchauffement lent de l'échantillon.

L'expression de signal est :

$$S = C_0 \frac{N_T}{2 N_D} \left[\exp(-e_n t_1) - \exp(-e_n t_2) \right] \quad (\text{III.27})$$

Cette expression passe par un maximum pour une certaine température T_m qui se traduit par pic du signal DLTS et dont l'expression du taux d'émission sera donné par :

$$e_n(T_m) = \frac{\ln(t_1/t_2)}{(t_1-t_2)} \quad (\text{III.28})$$

L'analyse des pics du signal donne la nature et la position du niveau profond dans la bande interdite.

D'autre part l'amplitude du pic permet d'accéder à la concentration moyenne du piège à partir de l'expression suivante:

$$N_T = \frac{2 \Delta c}{C_0} N_D \cdot f(t_2/t_1) \cdot \left(1 - \frac{\lambda}{W_0}\right)^{-2} \quad (\text{III.29}) [36]$$

$$\text{où : } f(t_2/t_1) = \exp\left(\frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2/t_1 - 1}\right) - \exp\left(-\frac{t_2/t_1 \ln(t_2/t_1)}{t_2/t_1 - 1}\right)$$

Δc est l'amplitude du pic

C_0 la capacité de l'échantillon à $T = T_m$ et $V = V_R$.

IV. Appareillage :

Nos échantillons sont placés dans un cryostat qui peut descendre jusqu'à la température de l'azote liquide (77°K).

Le refroidissement de l'échantillon est assuré par la circulation de l'azote liquide par le biais d'une pompe aspiratrice. la régulation de température est commandée par un régulateur dont les principales caractéristiques sont :

- Gamme de température : -200°C à 400°C
- Puissance de chauffage : 75 W.
- Erreur de mesure : 1% Enfin , pour assurer une bonne circulation de l'azote liquide dans l'enceinte, un vide qui peut atteindre

10^{-5} torr est effectué par une pompe dont la puissance et le courant nominale sont respectivement 0.12 KW et 1.8 A

IV.1. Caractéristique I(V) :

Les mesures de l'intensité et de la différence de potentiel entre les bornes de nos échantillons ont été effectuées respectivement à l'aide d'un multimètre programmable HP 3457A dont la gamme de mesure est comprise entre 100 pA et 1.5 A avec une résolution de 0.001%. La source de polarisation des échantillons est assurée par une source d'alimentation de type AX 3-50. Une résistance R_s (1K ohm) est placée en série afin de protéger nos échantillons de toute surtension et limiter le courant.

II.3.2. Caractéristique C(V) :

Cette caractéristique est mesurée par un capacimètre 4280A 1MHz. La valeur de la capacité dont la gamme est comprise entre 0 pF et 1.2 nF avec une résolution de 10^{-4} est donnée pour chaque valeur de tension de polarisation.

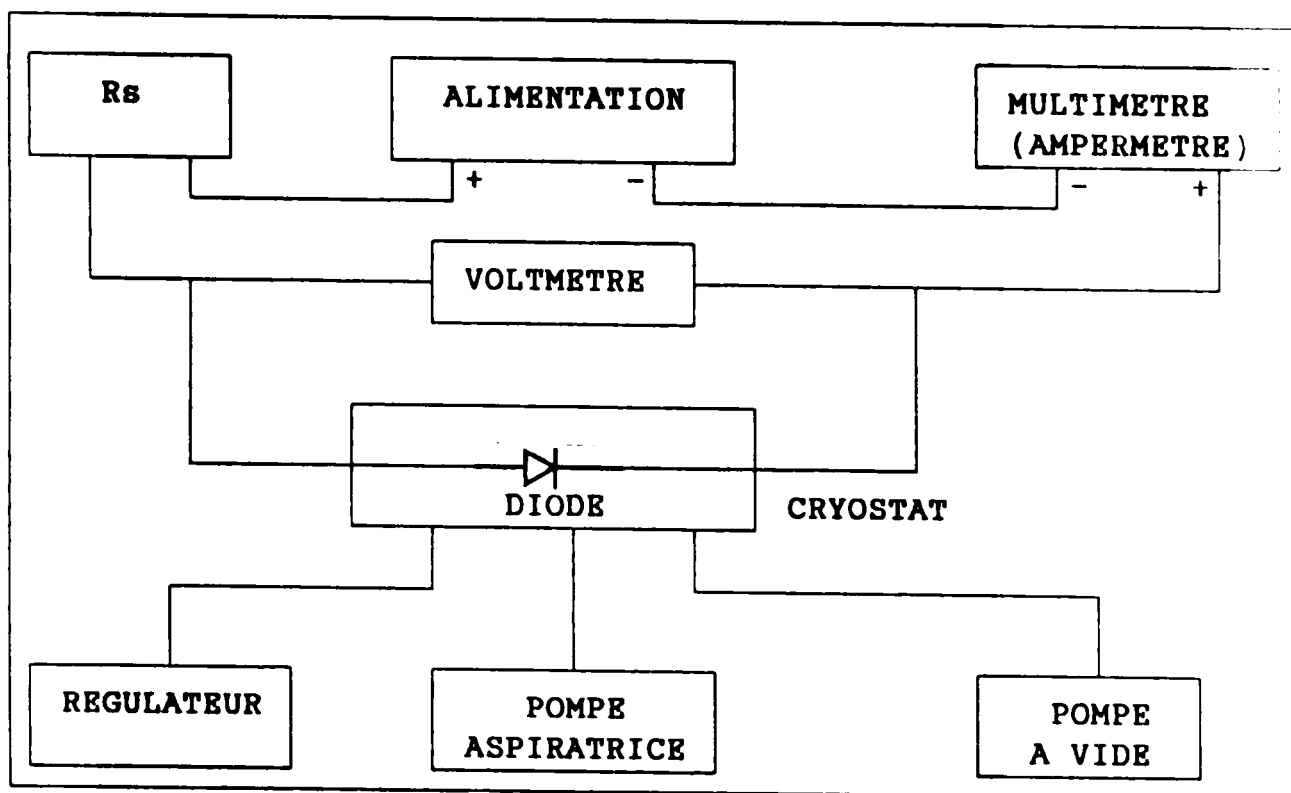


Fig III.6 Schéma synoptique du dispositif de mesure des caractéristiques $I(V)$.

Au delà de 150 μ A de courant de fuite, le pont de mesure est saturé et par conséquent la valeur de la capacité indiquée n'est pas significative.

-Générateur d'impulsions : la polarisation de l'échantillon s'effectue à l'aide d'un générateur d'impulsions ayant une tension de polarisation et une amplitude d'impulsion respectivement de 0 à \pm 10V et de 0 à 10V. La période des impulsions est réglable entre 0.2 μ s et 1 s et la largeur d'impulsion entre 100 ns et 100 ms.

-Double BOXCAR : il possède une double fonction, la première est de définir la fenêtre d'observation des vitesses d'émission en fixant les valeurs des deux portes aux instants t_1 et t_2 et la deuxième est d'augmenter le rapport signal sur bruit en moyennant sur un grand nombre de périodes. Il effectue à chaque période, le calcul $\Delta C(t_2) - \Delta C(t_1)$ et moyenne ce résultat, délivrant ainsi le signal DLTS : $S(T)$. Ce dernier est alors transmis au calculateur par l'intermédiaire du multimètre digital "HP 3478A". Le changement de la vitesse d'émission s'effectue par un seul commutateur qui permet de choisir la valeur de la première porte t_1 quant à la deuxième porte, elle est fixée par l'appareil en prenant le rapport t_2/t_1 toujours constant. Il permet l'étude des diodes avec des vitesses

d'émission allant de 2 s^{-1} jusqu'à 10^4 s^{-1} avec une résolution $\Delta C/C$ de $2 \cdot 10^{-5}$ à $2 \cdot 10^{-6}$ et une constante de temps de 1 s, 3 s ou 10 s.

-mesure de température : l'échantillon est placé dans un cryostat "bidon" (air liquide), qui permet des descentes en température jusqu'à celle de l'azote liquide. le système de régulation en température comporte un régulateur numérique (air liquide minicor) possédant une montée de température en rampe linéaire. le repérage de température de "l'échantillon" se fait à l'aide d'une sonde de platine ayant des dimensions comparables à celle de l'échantillon. La sonde est montée d'une façon symétrique par rapport à l'échantillon. (type HG 924 :100 Ω à 0°) Cette symétrie, au sens "thermique", est établie en vérifiant que les spectres de DLTS (S(T) lors de la montée est de la descente sont superposables). Par conséquent, un bon équilibre thermique entre l'échantillon, le support et le capteur est atteint pour une vitesse de balayage en température relativement lente, de l'ordre de 5 à 8° C/mn.

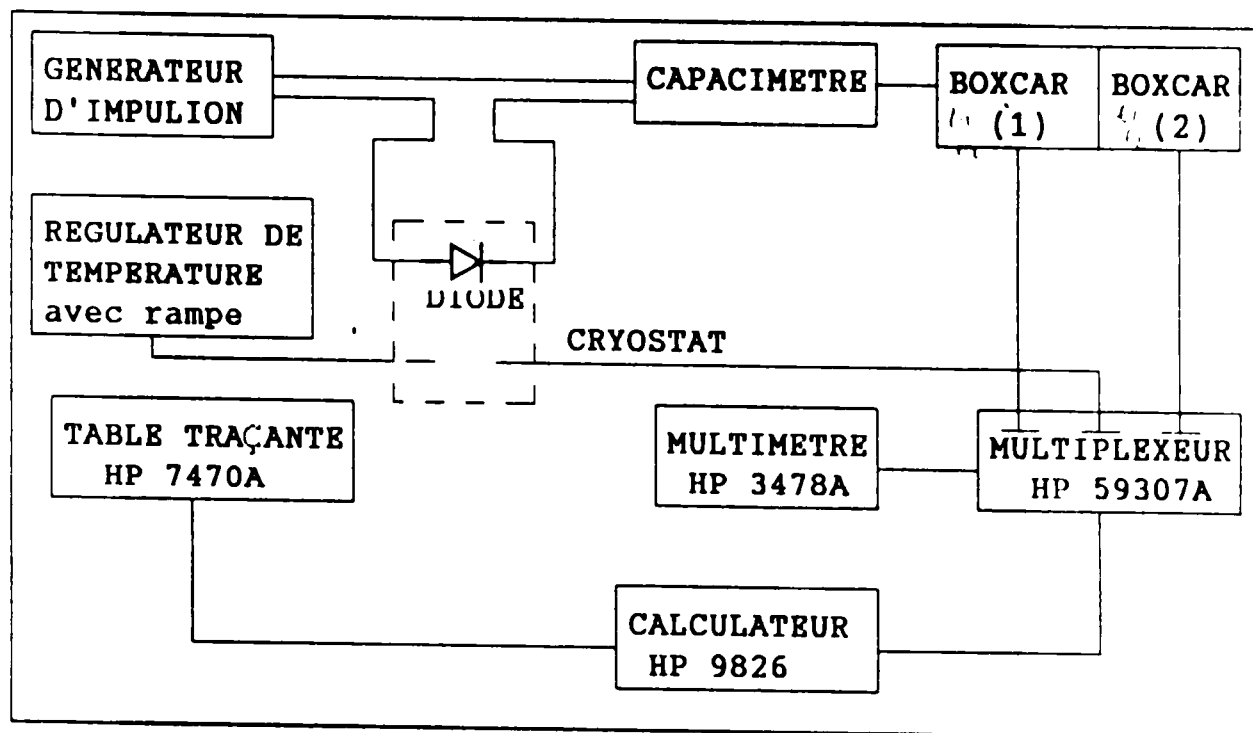


Fig III.8 Schéma du dispositif expérimental de DLTS.

CHAPITRE

IV

NEUTRALISATION D'IMPURETE METALLIQUE PAR IMPLANTATION D'HYDROGENE

I. INTRODUCTION :

L'effet de l'hydrogène sur les niveaux profonds associés aux impuretés métalliques a fait récemment l'objet de travaux effectués par Pearton et al [38]. La neutralisation de l'activité électrique de ces impuretés par l'hydrogène est presque totale. Une amélioration des propriétés électriques des échantillons traités par hydrogène est remarquable.

En effet ,récemment A. Berhdadi [26] a étudié la passivation d'Au par implantation d'hydrogène. Les résultats obtenus ont été très convaincants.

Dans ce chapitre nous allons utiliser ce processus afin de neutraliser les impuretés métalliques contaminant volontairement ou involontairement nos échantillons lors de leurs fabrication ou lors des traitements qu'on a fait subir a ceux-ci.

II. PREPARATION DES ECHANTILLONS :

Nous avons utilisé du silicium CZ de Wecker, d'orientation $\langle 100 \rangle$, de type p ($[B] : 3 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^3$), contaminé lors de la croissance par le Cuivre (10^{14} at/cm^3). Des diodes Schottky ont été réalisées par dépôt d'or pour le contact ohmique, et

d'aluminium pour le contact redresseur (échantillon de référence AI_R).

Une autre série d'échantillons (AI_H) a subi un traitement sous hydrogène avant la réalisation de ces diodes suivant le processus ci-dessous.

Après décapage et rinçage à l'acide HF, les échantillons sont implantés par les atomes d'hydrogène avec la source de Kaufman dont le principe d'implantation a été décrit auparavant.

Cependant, Sachant que l'implantation d'hydrogène par la source de Kaufman s'effectue sans séparation de masse, on doit donc distinguer les effets liés à l'hydrogène de ceux dûs aux défauts d'implantation ou à la contamination par les impuretés chimiques, pour ce faire, nous avons effectué un décapage d'une couche de 700 Å étant donné que la quasi totalité des défauts d'implantation sont confinés dans cette couche [26]. En outre, en raison de leur masse élevée, les impuretés du faisceau ionique ont un parcours projeté très inférieur à celui de l'hydrogène. De plus leur diffusion est négligeable pour la condition d'implantation extrême que nous avons utilisée (1Kev, 350°K, 10s) (Fig IV.1).

Ensuite, comme pour les échantillons de référence, des diodes Schottky sont réalisées par évaporation d'un contact redresseur d'aluminium d'épaisseur 150 Å et de diamètre 2mm sur la surface hydrogénée, et un contact en or sur la face arrière.

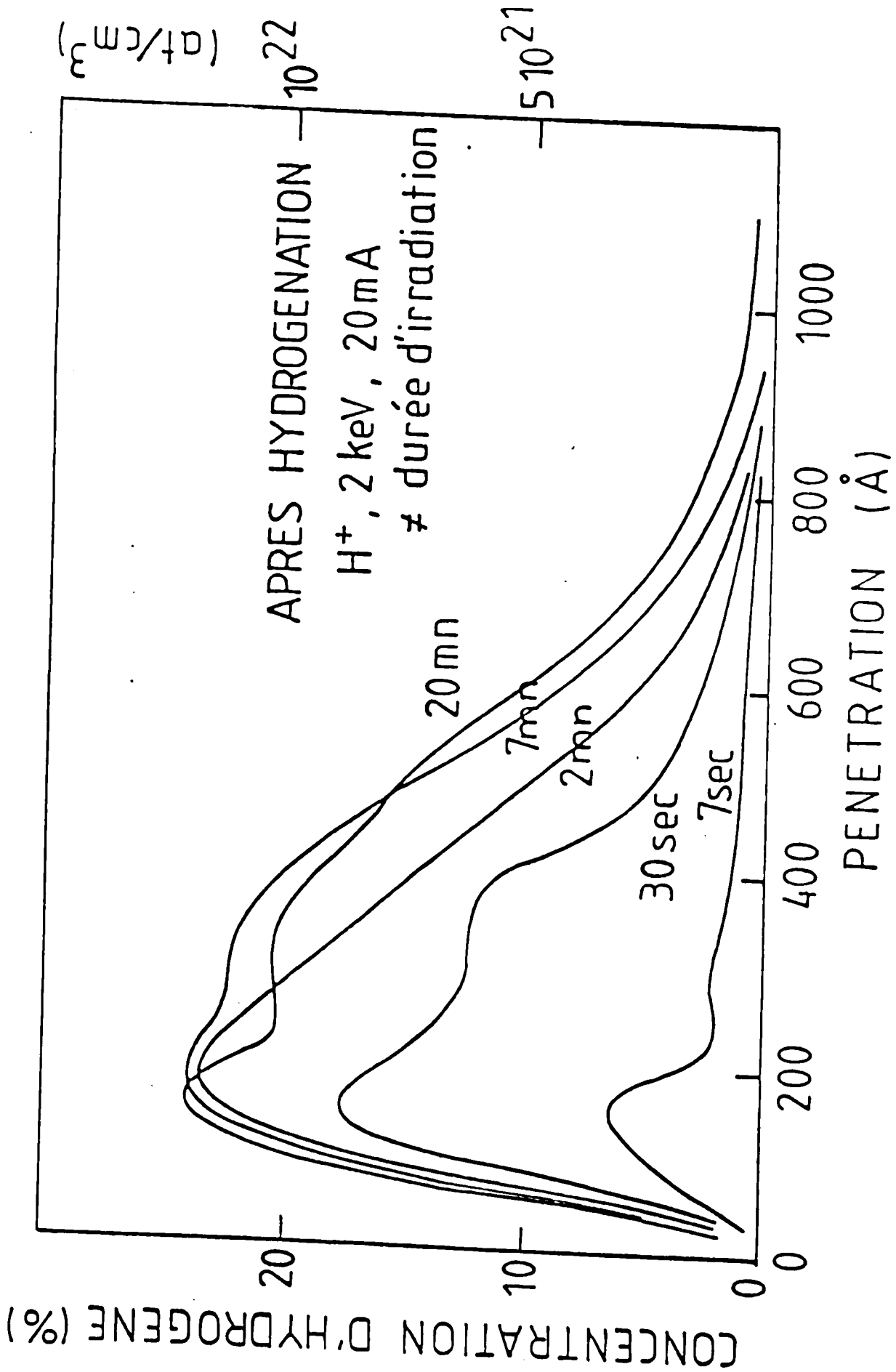


Fig IV.1 Profil d'hydrogène en fonction de la dose d'ions incidents [26].

III. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES :

Le tableau IV.1 regroupe les valeurs obtenues pour le courant de saturation I_s , le facteur d'idéalité "n" et la hauteur de barrière de potentiel " v_{bn} ".

Dans le cas de l'échantillon de référence AI_R et à température ambiante, nous avons constaté un fort courant de fuite ainsi que l'apparition d'un courant de recombinaison-génération confirmé par les valeurs élevées de n.

Par contre à basse température, nous avons remarqués une amélioration du courant de fuite mais sans aucun effet sur le facteur d'idéalité (voir Fig IV.2).

Dans la figure IV.3, nous avons représenté les caractéristiques $1/C^2 = f(V)$. Nous remarquons, pour les basses tensions et à température ambiante, une anomalie liée généralement à la présence de défauts profonds ou éventuellement à la présence d'états d'interfaces liés probablement à la qualité de la surface de nos échantillons avant la réalisation des contacts [39]. Néanmoins, à basse température cette courbe ne présente pas cette anomalie, ce qui nous laisse supposer que la dégradation des caractéristiques électriques (I,V) constatée précédemment à température ambiante est plutôt due aux défauts profonds qu'aux états d'interfaces comme nous le confirmerons ultérieurement.

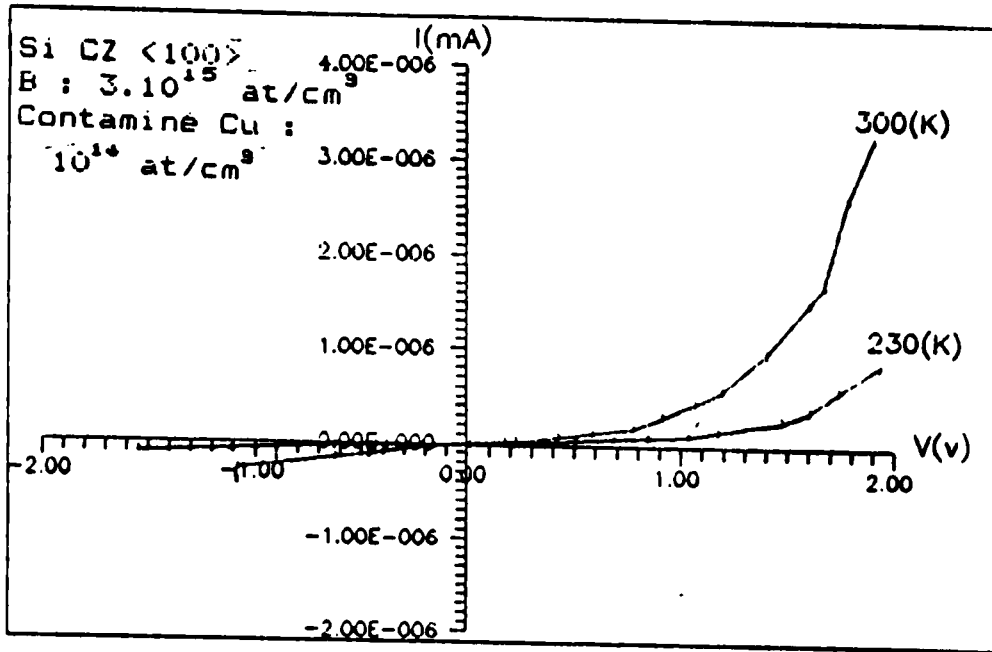


Fig IV-2 Caractéristique I(V) de l'échantillon Al_R à différentes températures.

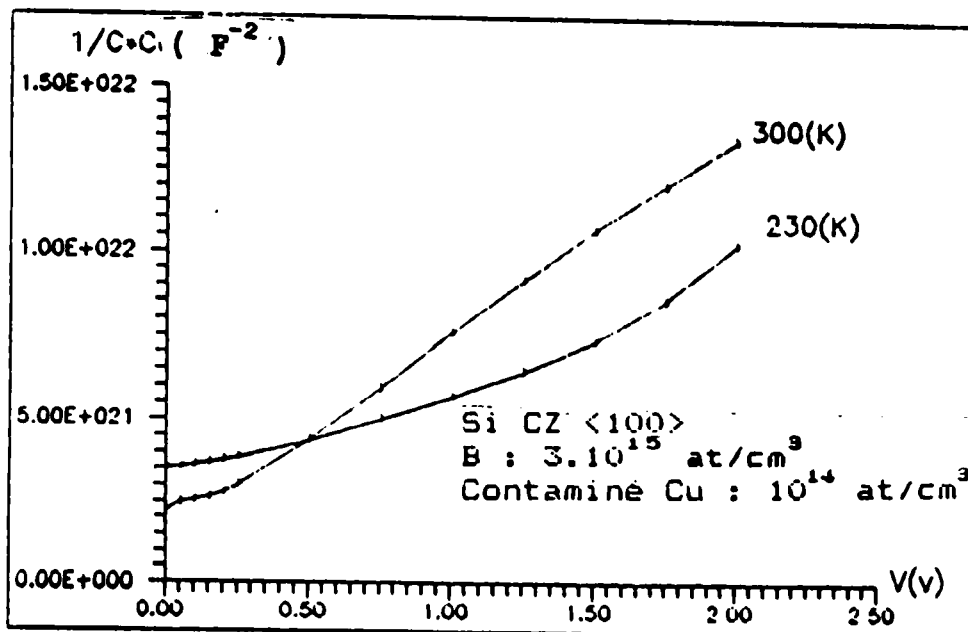


Fig IV-3 Caractéristique $1/C+C$ de l'échantillon Al_R à différentes températures.

Une nette amélioration des caractéristiques électriques $I(V)$ est constaté sur les courbes de L'échantillon AI_H (voir Fig IV.4). En effet, nous avons clairement remarqué que le courant de fuite est passé de $1,9 \cdot 10^{-8} A$ à $4 \cdot 10^{-9} A$. De plus le facteur d'idéalité décroît totalement et passe de 12,9 à 1,9 (voir tableau IV.1).

De plus, nous constatons que les anomalies observées sur la courbe $1/C^2 = f(V)$ pour les faibles tensions à température ambiante sont moins importantes .

Echantillon	$I_s (A)$	n
Echantillon de référence (AI_R)	$1,9 \cdot 10^{-8}$	12,9
Echantillon hydrogéné (AI_H)	$5 \cdot 10^{-9}$	1,9

Tableau IV.1

IV. MESURES DLTS :

Les spèctres de DLTS de l'échantillon AI_R sont caractérisés par

l'apparition d'un pic de niveau $H_1 = 0.53$ eV et de concentration $N_t = 4.10^{19}$ at/cm³ au voisinage de la température ambiante (voir Fig IV.5).

Les spectres de DLTS de l'échantillon AI_H sont reportés sur la même figure. Nous constatons clairement la disparition du niveau H_1 . En outre aucun niveau lié à l'implantation de l'hydrogène n'apparaît, du moins au delà de 700 Å couche décapée au préalable.

IV. DISCUSSION ET INTERPRETATION :

Les dégradations observées sur les caractéristiques $I(V)$ et $C(V)$ prouvent l'existence des niveaux profonds qui apparaissent à température ambiante. Cette constatation est renforcée par le spectre de DLTS au voisinage de la même température.

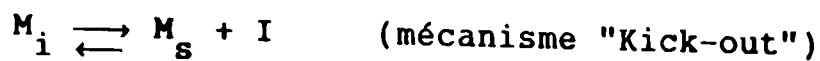
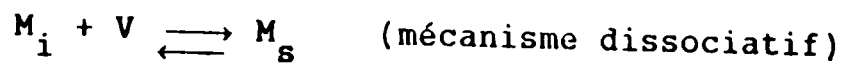
Dans ce paragraphe, nous allons expliquer l'origine du niveau ($H_1 = 0.53$ eV) décelé par DLTS. Pour cela, deux hypothèses sont à envisager. La première est que ce niveau est lié au cuivre, la seconde est qu'il est plutôt lié aux défauts thermiques après une trempe subie par l'échantillon lors de son élaboration.

D'après plusieurs auteurs en particulier Mesli [40], le cuivre ne peut être détecté par DLTS à température ambiante à cause de son coefficient de diffusion élevé. Néanmoins, on sait qu'il peut se combiner avec le silicium pour former des précipités

sous la forme Cu_3S_i .

Malgré les affirmations précédentes, Nous pensons que le niveau ($H_1 = 0.53\text{ev}$) est attribué au Cu_i . Cette hypothèse est avancé par d'autres auteurs [1]. Ce désaccord peut simplement être dû aux différentes techniques d'élaboration utilisées en particulier la vitesse de refroidissement.

Toutefois, l'autre hypothèse n'est pas à exclure, c'est-à-dire celle qui attribue ce niveau au défaut thermique provoqué par la distortion du réseau suivie d'une trempe en particulier aux complexes à base de lacunes (V-M) où M est un donneur :



Cependant, vu la passivation du niveau en question lors de l'implantation d'hydrogène, nous prévilignons la première hypothèse, c'est-à-dire le piégeage du cuivre à l'état interstitiel.

Enfin, une comparaison des paramètres électriques (courant de saturation, facteur d'idéalité) des échantillons Al_R et Al_H , a révélé une nette amélioration de ceux-ci. En effet, l'hydrogène est l'élément chimique le plus léger et grace à sa vitesse de diffusion très élevée, celui-ci pénètre profondément dans le réseau. Il se fixe préférentiellement sur les liaisons pendantes de type, lacunaires ou s'associe avec d'autres impuretés pour

atténuer leur activité recombinante [26].

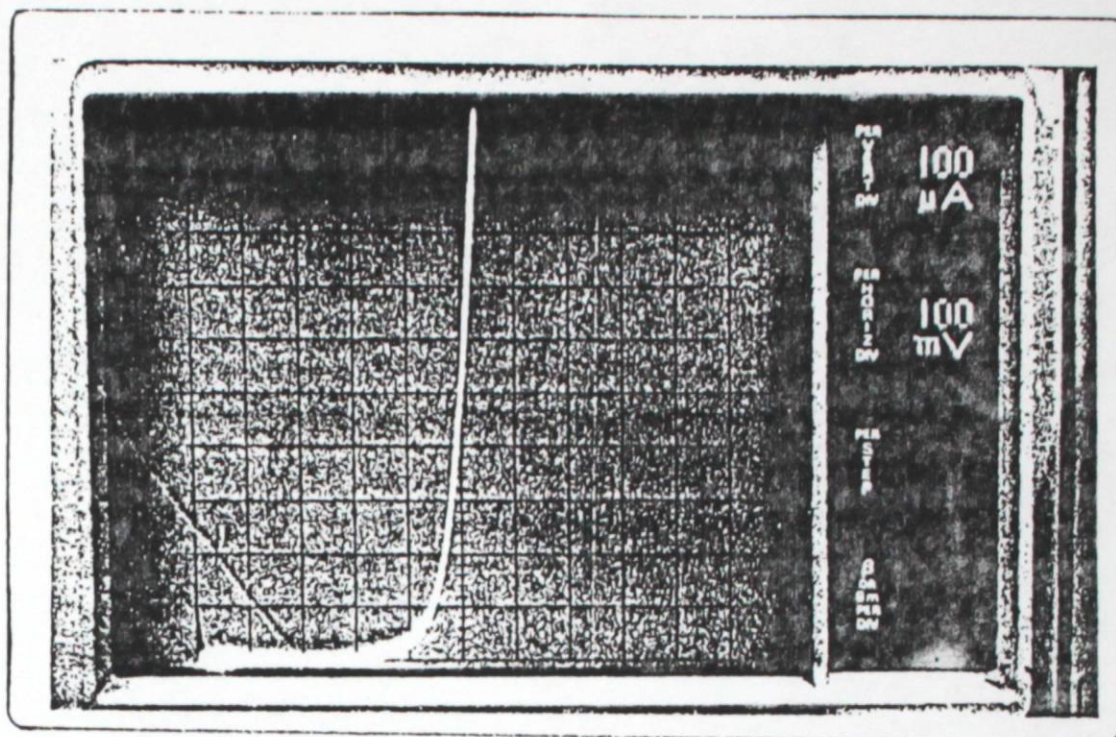


Fig IV.4 Caractéristique I(V) de l'échantillon Al_H

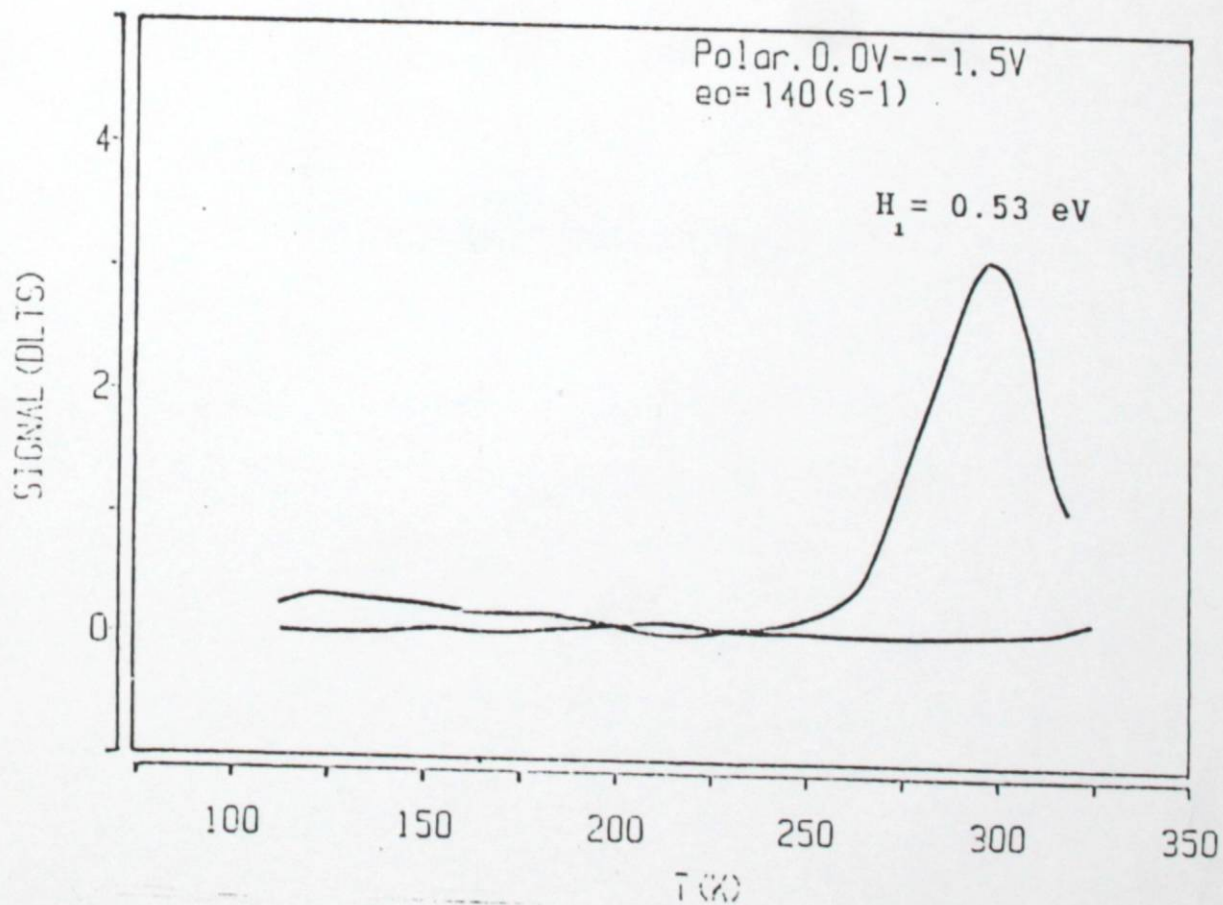


Fig IV.5 Spectre de DLTS.

CHAPITRE

V

NEUTRALISATION D'IMPURETÉ METALLIQUE PAR EFFET GETTER EXTRINSEQUE

I. INTRODUCTION :

Comme nous l'avons décrit au chapitre II, l'effet getter extrinsèque est un autre procédé technologique qui permet l'élimination des impuretés de la zone active du semiconducteur. Il consiste à drainer les impuretés de la surface vers le fond des plaquettes du Si.

Parmi les différentes techniques du gettering extrinsèque, nous avons opté pour celle qui consiste à endommager la surface par un grattage mécanique, dans la perspective de neutraliser, comme dans le cas de l'hydrogénation, d'éventuelles impuretés métalliques contaminant nos échantillons.

II PREPARATION DES ECHANTILLONS :

Nous avons utilisé du silicium Cz de Wecker, d'orientation $\langle 100 \rangle$, de type p ($[B] : 3 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^3$), contaminé lors de la croissance par le chrome ($2,5 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^3$).

Après décapage et rinçage à l'acide HF, les échantillons sont répartis en trois séries. la première est utilisée comme échantillon de référence ($AI I_R$), la seconde ($AI I_0$) a subi un

grattage par un crayon menu d'une pointe en diamant puis nettoyée par RCA et enfin la troisième (AlI_{GR}) après le grattage, les échantillons sont traités par un recuit rapide isotherme sous les conditions suivantes : $900^{\circ}C/10s$ dans un four JIPELEC dont la description est détaillée ailleurs (voir Fig V.1) [23].

Un cycle de traitement thermique est représenté sur la figure V.2 .

Les contacts Schottky pour les trois séries sont réalisés par évaporation de l'aluminium pour les contacts redresseur et ohmique.

III. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES :

Dans le tableau IV.1, nous avons regroupé les résultats des caractéristiques électriques des trois structures. A basse température, l'échantillon AlI_G présente des caractéristiques électriques (I,V) beaucoup plus dégradées que celles de l'échantillon AlI_R . En effet, le courant de saturation passe de $1,55 \cdot 10^{-7} A$ à $3,66 \cdot 10^{-5} A$ et le facteur d'idéalité de 7.74 à 19.69. Par contre à température ambiante aucune modification n'a été décelée (voir Fig V.3 et Fig V.4).

Pour les caractéristiques $1/C^2 = f(V)$ et pour les basses

tensions nous avons décelé des anomalies aussi bien à basse température qu'à température ambiante pour les échantillons AII_R et AII_G (voir Fig V.5 et Fig V.6).

Par contre, pour l'échantillon AII_{RG} , nous avons observé une nette amélioration du courant de saturation ainsi que du facteur d'idéalité (voir Fig V.7). En effet, le premier est passé de $1,55 \cdot 10^{-7} A$ à $2 \cdot 10^{-8} A$ et le second de 7,74 à 2. De plus les anomalies observées sur les courbes $1/C^2 = f(V)$ des échantillons précédents sont beaucoup moins importantes.

Echantillons	I_s (A)	n
Echantillon de référence (AII_R)	$1,55 \cdot 10^{-7}$	7,74
Echantillon avec grattage (AII_G)	$3,66 \cdot 10^{-5}$	19,69
Echantillon avec grattage et recuit (AII_{GR})	$2 \cdot 10^{-8}$	2

Tableau V.1

IV. MESURES D.L.T.S :

Les mesures de la DLTS ont révélé l'existence de deux niveaux donneurs ($H_{G1} = 0,28$ ev et $H_{G2} = 0.39$ ev) pour

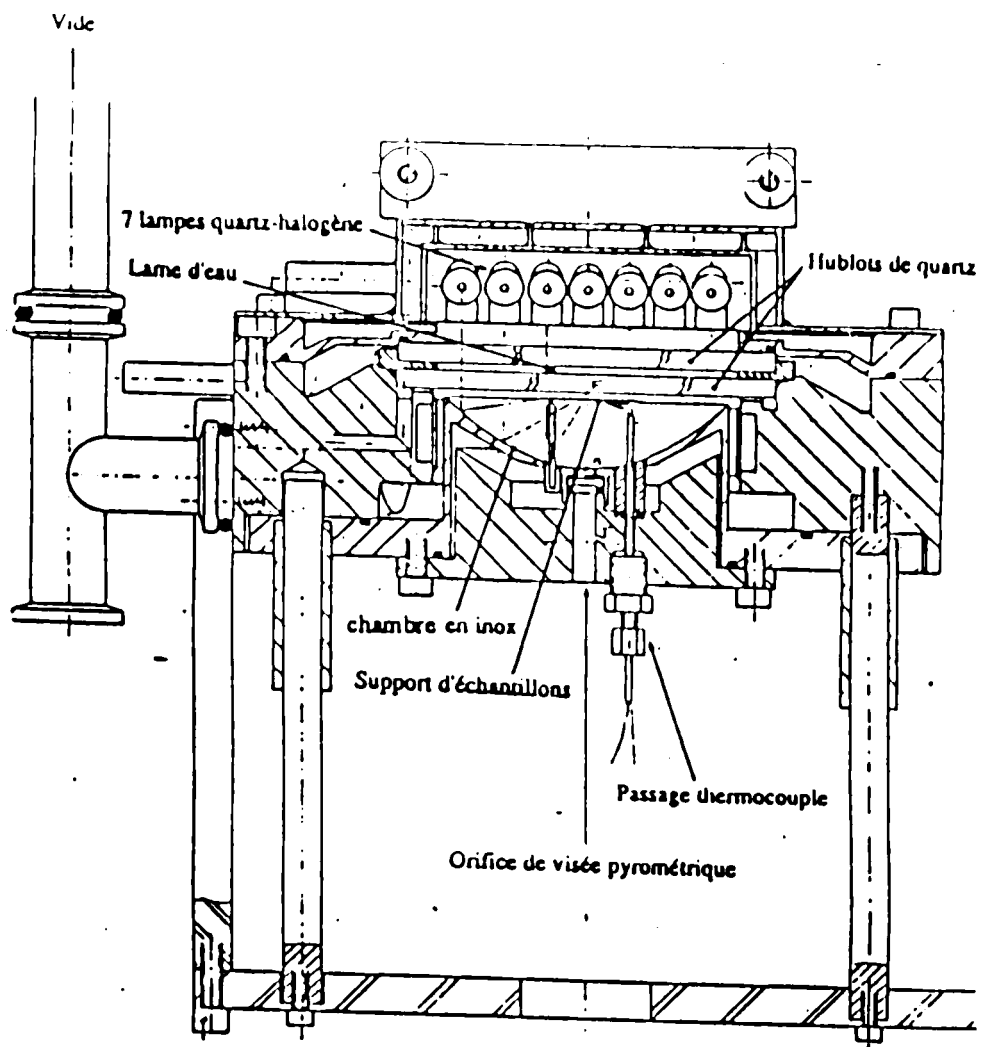


Fig V.1 Configuration du four JIPELEC [23].

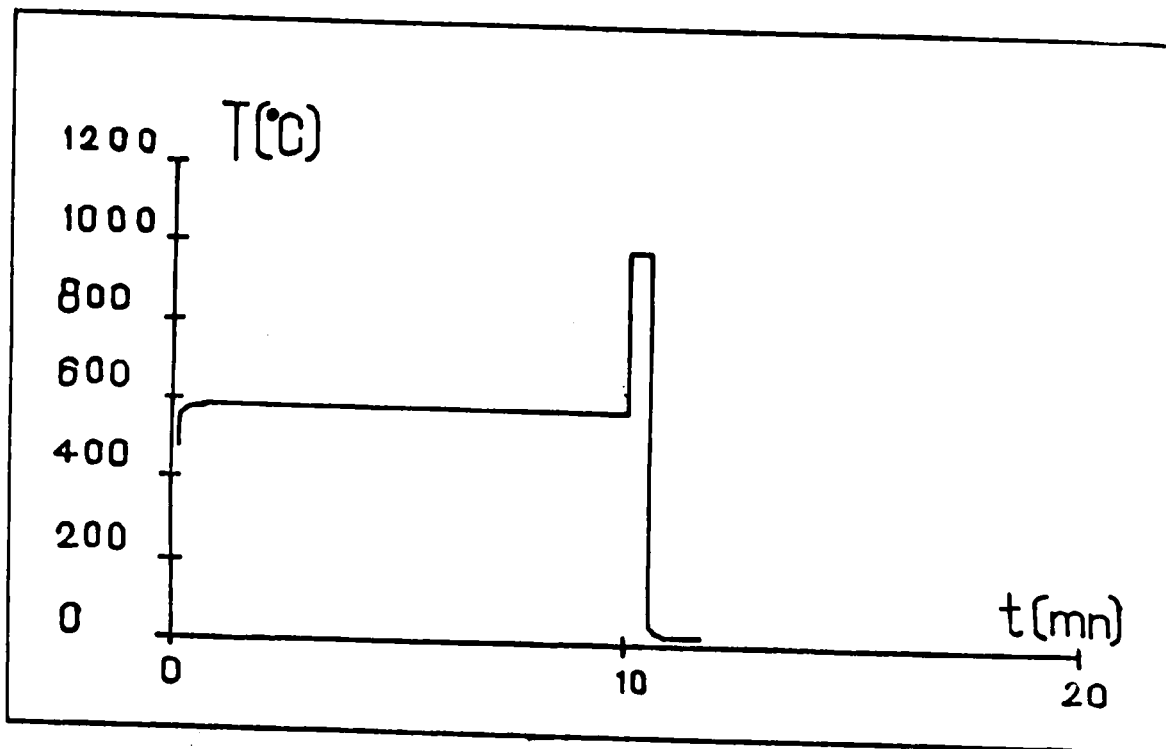


Fig V.2 Exemple de cycle thermique réalisé dans le four de JIPELEC pour la diffusion de Cr [23].

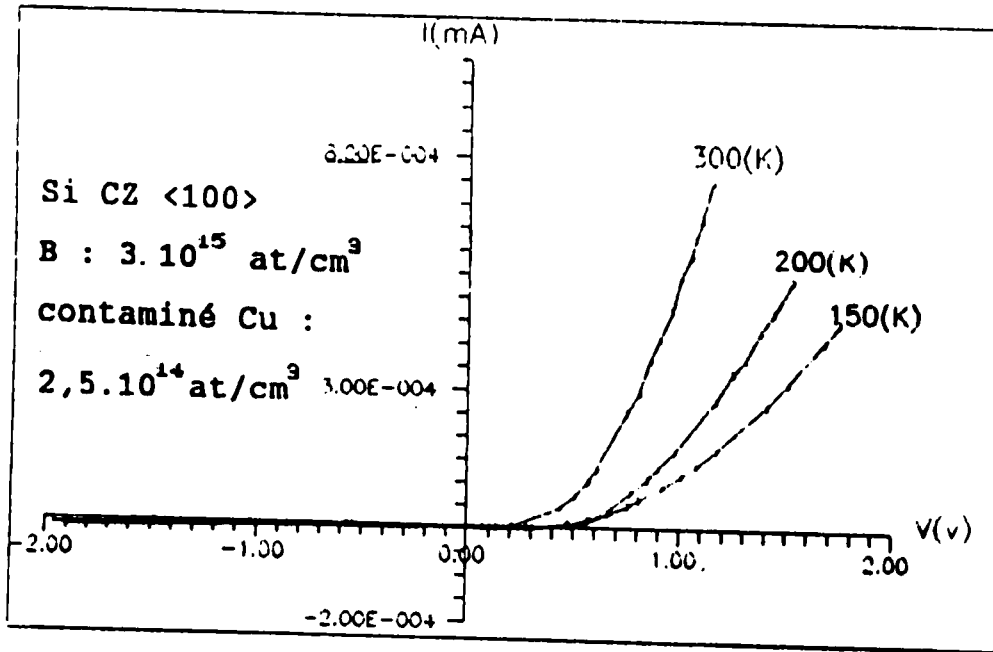


Fig V-3 caractéristique I(V) de L'échantillon Al₁ a différentes températures.

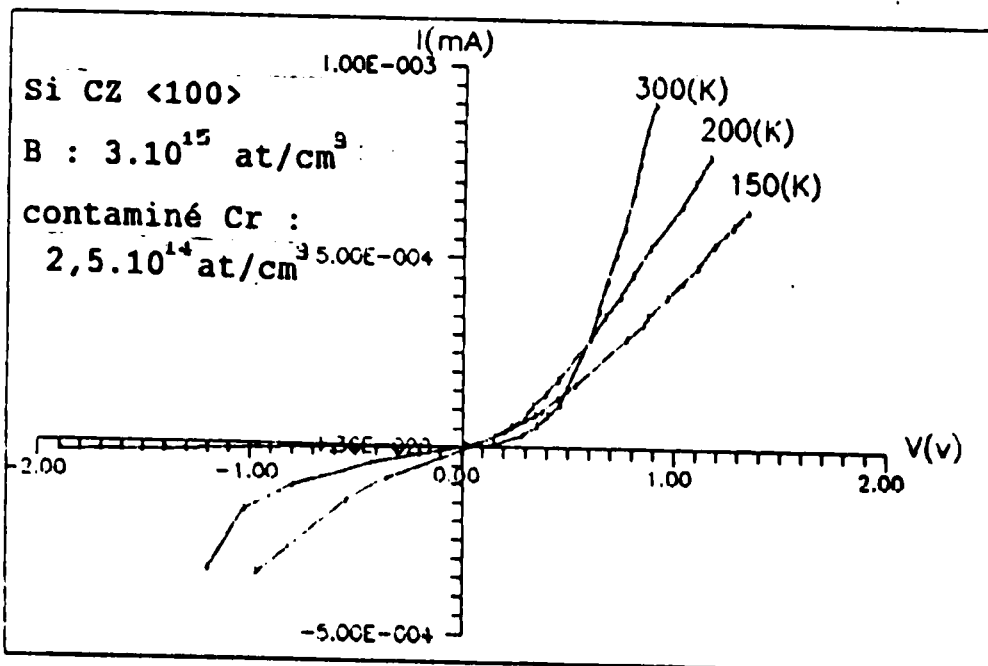


Fig V-4 Caractéristique I(V) de l'échantillon Al₂ a différentes températures.

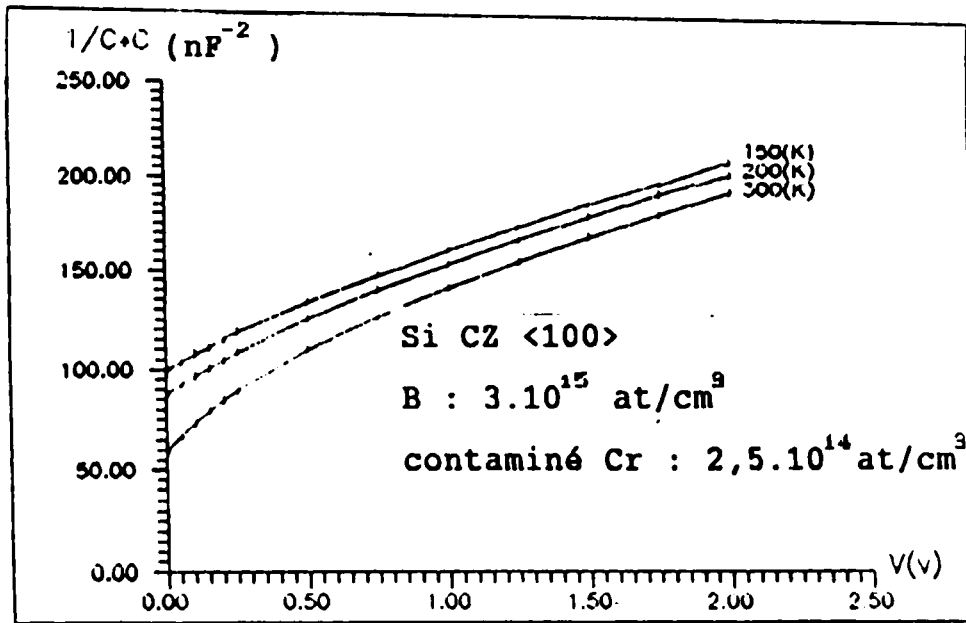


Fig V-5 Caractéristique $1/C+C$ de l'échantillon All a différentes températures. R

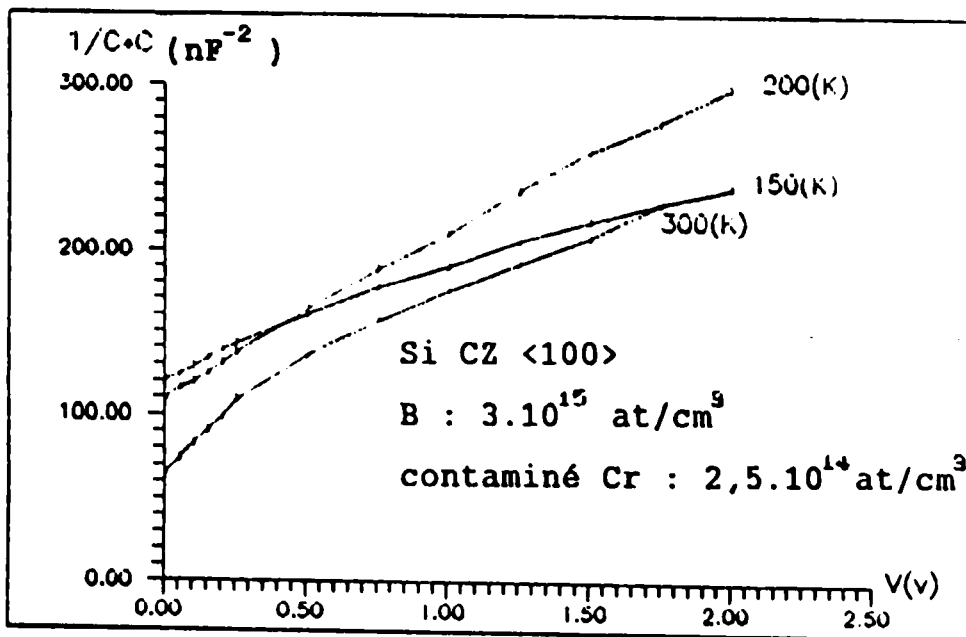


Fig V-6 Caractéristique $1/C+C$ de l'échantillon All a différentes températures. a

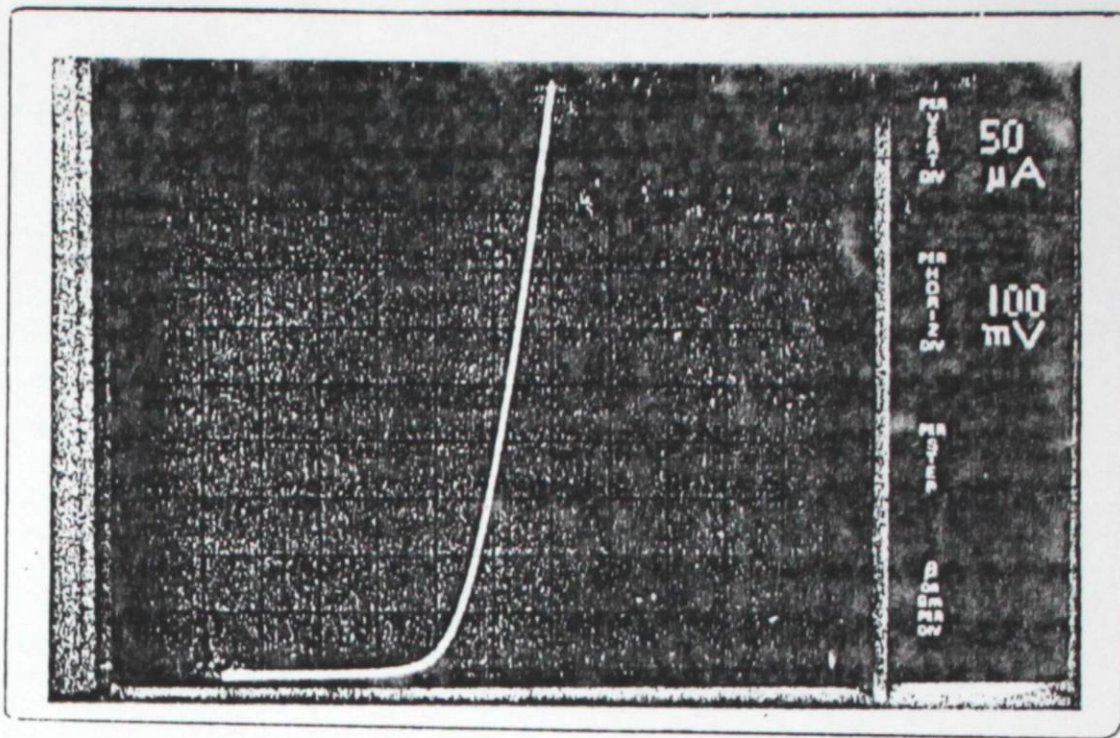


Fig V.7 Caractéristique I(V) de l'échantillon AlI_{GR}

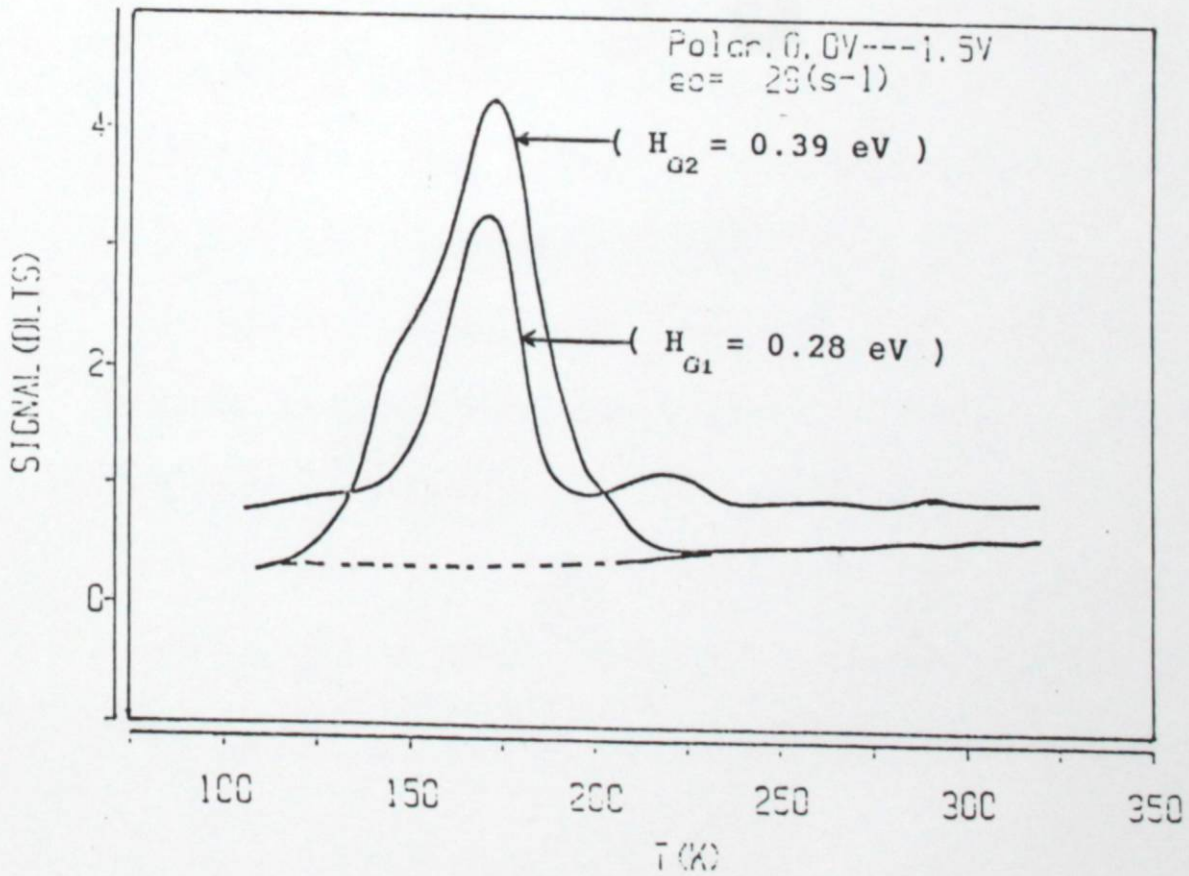


Fig V.8 Spectre de DLTS.

l'échantillon AII_R, tandis que pour l'échantillon AII_G nous avons constaté une augmentation (de l'ordre du triple) de la concentration du premier niveau et la disparition du second.

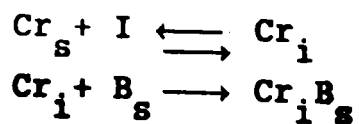
Enfin, aucun niveau n'apparaît sur le spètre de DLTS de l'échantillon AII_{GR}.

V. DISCUSION ET INTERPRETATION :

Une dégradation nette des caractéristiques électriques I(V) et C(V) de l'échantillon AII_R est observée en particulier à basse température. Cette dégradation est dûe probablement à la présence d'impureté métallique du chrome introduit volontairement dans le substrat d'origine. Cette hypothèse est confirmée par les mesures de DLTS (voir Fig V.8).

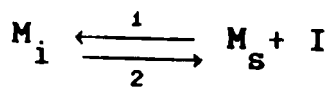
En outre, nous avons remarqué une accentuation de la dégradation précédente sur l'échantillon AII_G ayant subi un grattage.

Cette dégradation va favoriser l'injection d'auto-interstitiels et de lacunes en quantité suffisante ce qui engendré en premier lieu l'augmentation du couplage Cr-B suivant le mécanisme :



et c'est ce qui a engendré l'augmentation de la concentration du niveau H_{G1} .

Par contre, lorsqu'on fait subir à l'échantillon un traitement thermique isotherme de 900°C/10s (troisième structure), ceci va provoquer la dissociation de la paire Chrome-Bore évoqué par Weber [1] et la diffusion du chrome dans le silicium se fera par l'intermédiaire des auto-interstitiels suivant le mécanisme de Kick-out proposé pour les métaux de transition par plusieurs auteurs :



La diffusion des auto-interstitiels dans le volume à partir de la surface endommagée provoque une sursaturation de ces derniers en volume et un appauvrissement au niveau de la surface.

La réaction est prépondérante dans le sens 2 pour le volume, alors qu'en surface, elle l'est dans le sens 1; c'est-à-dire que le chrome interstitiel (coefficient de diffusion élevé) diffuse vers la surface et se transforme en Cr substitutionnel et y reste à cause de la carence en auto-interstitiels.

Ce mécanisme de Kick-out permet d'expliquer dans notre cas le piégeage de l'impureté chrome en surface endommagée.

Néanmoins, le niveau H_{G2} n'a pas été bien identifié. Certains auteurs l'ont attribué à un centre produit par la trempe [41].

CONCLUSION GENERALE

Ce travail rentre dans le cadre d'une étude plus vaste sur les effets des impuretés métalliques et leurs neutralisations par différents procédés de "gettering". Une partie de ce vaste programme en collaboration avec l'INSA de Lyon, est développée dans ce mémoire.

Nous avons opté pour deux techniques de neutralisation des impuretés métalliques, en l'occurrence, la neutralisation par implantation d'hydrogène, la création de sites getter par grattage mécanique.

Les impuretés métalliques ont été introduits volontairement dans des substrats lors de l'élaboration.

Nous avons montré que l'effet de l'implantation d'hydrogène sur la neutralisation du cuivre est complète au delà d'une couche de 700 Å décapée après hydrogénation. Une amélioration spectaculaire des caractéristiques électriques a été observée.

De même, la création de sites de getter par une pointe de diamant, a généré une concentration non négligeable d'auto-interstitiels. Ces derniers ont favorisé la diffusion du chrome à la surface arrière de l'échantillon. La zone active du composant est dénudée des impuretés du chrome, ce qui a amélioré les caractéristiques électriques de nos échantillons.

Enfin, malgré l'amélioration qualitative des paramètres

électriques de nos échantillons en particulier le facteur d'idéalité, courant de saturation, reste à compléter cette étude par une caractérisation systématique d'un nombre important d'échantillons, d'introduire des impuretés métalliques telles que le chrome, le cuivre par diffusion, faire le suivi de l'impureté par différentes techniques avant et après les étapes de neutralisation (SIMS, RBS). En complément des techniques de caractérisation électrique telles que : $I(V)$, $C(V)$ et DLTS.

Une étude plus détaillée sur les mécanismes d'interaction des impuretés métalliques avec le réseau doit être élaborée en fonction des différents paramètres du traitement (température, temps de traitement, énergie déposée, concentration des dopants, orientation cristalline de l'échantillon,...ect).

BIBLIOGRAPHIE

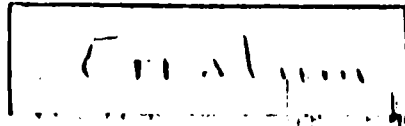
- [1] Bike.R.Weber, Transition Metals in Silicon,
Appl.phys.A 30,1-22 (1983).
- [2] Bouchaib.H, Thèse de doctorat, Université de Paul
Sabatier, Strasbourg, 1989.
- [3] A.Seeger.W.Frank, U.Gosele : In Defects and Radiation
Effects in Semiconducteurs 1978, ed.by J.H.Albany (Inst. of
physics, Bristol, London 1979) Conf.ser. 46,p.148
- [4] Y.H.Lee, R.L.Kleinhenz, J.W.Corbett : In Defects and
Radiation effects in Semiconductors 1978, ed.by J.H.Albany
(Inst. of Physics, Bristol, London 1979) Conf.Ser.46.p.521
- [5] Quenching experiments from 1250°C using phosphorus
doped Silicon failed to detect by EPR Si-E centers ($P_{\text{Si}} +$
V), the dominant defect in irradiated n-Si.The detection
limit was lower than 10^{11} cm^{-1} [79]
- [6] J.A.Van Vechten ,C. D.Thurmond : Phys. Rev. B14,
3551 (1976)
- [7] H. J. Mayer, H. Meher, K. Mair : In Radiation
Effects in Semiconductors 1976, ed .byN.B. Urli and
J. W. Corbett (Inst.of Physics, Bristol, London
1977) Conf. Ser . 3, p. 186
- [8] M. Okamura : Jpn. J. Appl. Phys. 8, 1440 (1969)
- [9] C. S. Fuller, J. A.Ditzenberger : J. Appl. Phys .27,

544 (1956)

- [10] W. Frank and N. A. Stolwijk *Material Science Forum*,
15-18 (1987) 369
- [11] F. C. Frank and D. Turnbull *Phys. Rev.* 104 (1956) 617
- [12] U. Gosele, W. Frank and A. Seeger *Appl. Phys.* 23
(1980) 361
- [13] M. Rodot
Advence in Solar Energy 1 (1982)
- [14] K. Miremedi and S. R. Morrison
J. Appl. Phys. 56 (1984) 1728.
- [15] Eicke R. Weber and Norbert Wiehl, *Transition Metal
Impurities in Silicon, II. Physikalishes Institut
(Institut f. Kernchemie), University of Koln 41, West
Germany, 1983.*
- [16] W. T. Stacy, D. F. Allison, and T.-C. Wu, in *Semiconductor
Silicon 1981*, ed. by H. R. Huff, R. J. Kriegler, Y. Takeishi
(The Electrochemical Society, Pennington 1981), p. 344
- [17] T. M. Buck, J. M. Poate, K. A. Pickar, and C. M. Hsieh,
surf. Sci. 35, 362 (1973)
- [18] Y. Shimanuki, H. Furuya and I. Suzuki
J. Electrochem. Soc. Vol. 13 (1989) 2058
- [19] L. Fiermans and J. Vennik
Phys. Stat. Sol. 12 (1965) 277

- [20] D.E.Hill Semiconductor Silicon, eds. H.R.Huff and R.J.Kriegler, the Electrochemical Soc. Inc., Pennington(NJ,USA) (1981)
- [21] A.Ohsawa ,K.Honda and..Toyokura
J.Electrochem.Soc.133 (1986) 806
- [22] P.Revesz,H.Wittmer,J.Roth and J.Mayer
J.Appl.Phys.459 (1978) 5199
- [23] Jin.ZHU ,Diffusion et gettering du chrome dans le silicium dopé au Bore, Thèse de Doctorat,Institut national des sciences appliquées de Lyon,1989.
- [24] C.B.Collins, R.O.Carlson , Phys.Rev.108,1409 (1957).
- [25] K.Graff,H.Pieper (The Electrochemical Society. Pennington.NJ.1981).
- [26] A.Barhdadi, Etudes des effets d'implantation d'ions d'hydrogène de faible énergie dans le silicium , propriétés électriques, thèse de Doctorat, Centre de recherches nucléaires de Strasbourg, 1985.
- [27] K.Nagasawa,Y.Matsushita and S.Kishino
Appl.Phys.Lett.37 (1980) 622.
- [28] M.Nicolet and S.S.Low
VLSI Electronics :Microstructure Science, Vol.6 eds.N.G. Binspruch and G.B.Larraber.
- [29] S.M.Hu
J.Appl.Phys.52 (1981) 3974.

- [30] G.F.Cerofolini, M.L. Polignano, H. Bender and C. Claves
Phys. Stat. Sol. A103 (1987) 654.
- [31] D.A. Pielila and D.B. Masson
J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 686.
- [32] D. Lecrosnier, J. Paugam, F. Richou and G. Pelous
J. Appl. Phys. 51 (1980) 1036.
- [33] Impurity Diffusion and Gettering in Silicon
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 36 (1984).
- [34] R. Sawada, T. Karaki and J. Watanabe
Jap. J. Appl. Phys. 20 (1981) 2097.
- [35] D. Jaworska, W. Szyszko and E. Tarnowska
Semicond. Sci. Technol. 3 (1988) 813.
- [36] M.S. Doughman, "Etude des défauts électriquement actifs dans le Silicium, recuit par faisceaux d'électrons pulsés", thèse de doctorat 3^e cycle, 1984.
- [37] D.V. Lang, Deep-level transient spectroscopy : A new methode to characterize traps in semiconductors, J. Appl. Phys. (1974) 45, p. 3023-p. 3032.
- [38] S.J. Pearton, Phys. stat. Solid, (a) 72 (1982) K.73.
- [39] S.M. Czi, Physic of semiconductor devices,
J. Wiley and Sons U.S.A 1981.
- [40] Mesli and T. Heiser, Copper Related Defect Reactions In P-type Silicon, CRN(IN2p3), Laboratoire Phase (UPR n° 292), BP 20, F-67037 Strasbourg Cedex, France 1991.



1° - Page 34 :

$$C \stackrel{!}{=} C_0 \left[1 + \frac{N_t}{2N_D} \left(1 - \frac{\lambda}{w} \right)^2 \right] \text{ au lieu de :}$$

$$C = C_0 \left[1 + \frac{N_t}{2N_D (1 - \lambda/w)^2} \right]$$

2° - Page 43 :

$$P = \frac{E_c - E_t}{k} \text{ au lieu de } \frac{E_c - E_t}{kT}$$

3° - Page 58 :

Le courant $4 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ au lieu de $5 \cdot 10^{-8} \text{ A}$

4° - Page 66 :

Figure - 3. : Contaminé "Cr" au lieu de contaminé "Cu".

5° - Page 73 :

La référence [5] est plutôt [1].