



HAL
open science

Modélisation de la diffusion des dopants dans le silicium pour la réalisation de jonctions fines

Frédéric Boucard

► **To cite this version:**

Frédéric Boucard. Modélisation de la diffusion des dopants dans le silicium pour la réalisation de jonctions fines. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2003. Français. NNT: . tel-00003671

HAL Id: tel-00003671

<https://theses.hal.science/tel-00003671v1>

Submitted on 1 Nov 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 4283

École Doctorale Sciences Pour l'Ingénieur

ULP – ENSAIS – ENGEES - URS

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I
Discipline : Sciences pour l'Ingénieur
(spécialité microélectronique)

par

Frédéric Boucard

Modélisation de la diffusion des dopants dans le silicium
pour la réalisation de jonctions fines

Soutenue publiquement le 14 avril 2003

Membres du jury

Directeur de thèse : M. Daniel Mathiot, professeur, ULP
Rapporteur interne : M. Thomas Heiser, professeur, ULP
Rapporteur externe : M. Bernard Pichaud, professeur, Université de Marseille III
Rapporteur externe : M. Alain Poncet, professeur, INSA Lyon
Examineur : M. Eric Guichard, docteur, Silvaco Data Systems
Invitée : Mme. Pierrette Rivallin, Ingénieur R&D, LETI

*A Michel Chrysos,
à mes parents.*

Table des Matières

Table des matières	i
Remerciements	v
1 Introduction	1
1.1 Problématique du sujet	2
1.2 Plan de la thèse	4
2 Diffusion dans le silicium	7
2.1 Équations de la diffusion	8
2.1.1 Équations de Fick	8
2.1.2 Effet du niveau de Fermi	9
2.2 Défauts ponctuels dans le silicium.	11
2.2.1 Structure et états de charge	11
a- Cas de la lacune	12
b- Cas de l'interstitiel	14
ii- Interstitiel neutre	16
ii- Interstitiel chargé	16
2.2.2 Concentration à l'équilibre.	17
a- Cas de la lacune	17
b- Cas de l'interstitiel	20
c- Répartition selon l'état de charge	20
2.2.3 Migration des défauts.	22
a- Généralités	22
b- Cas particulier de diffusion athermique	23
c- Auto-diffusion	24
d- Calculs théoriques	26
e- États de charge	27
2.3 Les mécanismes de diffusion	28
2.3.1 Mécanisme lacunaire	28
2.3.2 Mécanisme interstitiel	30
2.4 Diffusion des dopants	33
2.4.1 Coefficient de diffusion intrinsèque	33
2.4.2 États de charge	36
a- Cas du bore	37
b- Cas du phosphore	38

c-	Cas des autres dopants	38
2.4.3	Fraction f_I	39
2.4.4	Diffusion à très forte concentration de dopant	42
a-	La solubilité limite	43
b-	La percolation	43
2.4.5	Autres effets à considérer	46
2.5	Conclusion	48
3	La diffusion hors équilibre après implantation ionique	49
3.1	Caractéristiques de la diffusion anormale	50
3.2	Implantation ionique	53
3.2.1	Présentation générale	53
3.2.2	Génération de défauts	55
3.2.3	Simulation	59
3.2.4	Conclusion	59
3.3	Évolution des défauts au cours du recuit d'activation.	60
3.3.1	Recombinaison des défauts	60
a-	Épitaxie en phase solide.	60
b-	Recombinaison en profondeur.	61
c-	Recombinaison avec des impuretés.	62
d-	Effet de la surface.	62
3.3.2	Formation d'agglomérats d'interstitiels	63
a-	Structure des défauts étendus.	64
i-	Petits amas d'interstitiels.	64
ii-	Défauts $\{113\}$	69
iii-	Boucles de dislocation.	73
b-	Mécanisme et cinétique d'évolution au cours du recuit.	74
i-	Théorie de la maturation d'Ostwald.	74
ii-	Application aux défauts extrinsèques dans le Silicium.	76
c-	Modèles de la littérature.	81
i -	Approche atomistique	81
ii-	Approche avec les moments.	84
iii-	Critiques de ces deux approches.	85
3.3.3	Formation d'agglomérats mixtes dopant-défauts	87
a-	Observations expérimentales	87
b-	Calculs théoriques	94
c-	Modèles	96
d-	Cas des autres dopants	98
i-	Cas de l'arsenic.	98
ii-	Cas du phosphore.	99
iii-	Cas de l'antimoine.	100
3.4	Conclusion	101

4	Modèle avancé pour la diffusion des dopants	102
4.1	Modèle de diffusion classique	103
4.1.1	Équations relatives aux défauts ponctuels	104
	a- Calcul des différents états de charge	106
	b- Équations de continuité	107
	c- Équations du flux	109
	d- Annihilation des paires de Frenckel	110
	e- Conclusion	112
4.1.2	Équations relatives au bore	113
	a- Calcul des différents états de charge	113
	b- Équations de continuité	115
	c- Équation du flux	115
	d- Termes de couplages défaut-dopant	118
	d- Coefficient de diffusion des paires	120
	e- Recombinaison bimoléculaire avec les paires	121
	g- Calcul du nombre de porteurs libres	122
4.1.3	Conditions initiales et équations aux limites	124
	a- Conditions pour les défauts ponctuels.	124
	b- Conditions pour le dopant.	125
	c- Conditions initiales.	125
4.1.4	Équations pour les autres dopants	126
4.1.5	Équations pour les fortes concentrations	127
4.2	Modèle relatif aux amas d'interstitiels	129
4.2.1	Présentation générale du modèle	129
4.2.2	Constantes de réactions	131
	a- Constantes cinétiques	132
	b- Rayon de capture	133
	c- Énergie de formation	135
4.2.3	Conclusion	136
4.3	Modèle relatif aux amas mixtes de bore et d'interstitiels	137
4.3.1	Présentation générale du modèle	137
4.3.2	Constantes de réactions	138
4.4	Intégration du modèle dans PROMIS	141
4.4.1	Présentation générale de PROMIS	141
4.4.2	Intégration du modèle classique de diffusion	142
	a- Initialisation des termes temporels	142
	b- Initialisation des termes de flux	142
	c- Initialisation des conditions aux limites	143
	d- Définition des termes de génération-recombinaison	143
4.4.3	Intégration du modèle des agglomérats d'interstitiels	144
4.5	Conclusion	147
5	Résultats et discussions	148
5.1	Modèle des amas d'interstitiels	148
5.1.1	Résultats de simulation	149
5.1.2	Valeurs de D_I et C_I^{eq}	152

5.1.3	Valeurs des énergies de formation	153
5.1.4	Évolution de la distribution en taille des amas	154
5.1.5	Autres résultats et discussions	156
5.1.6	Conclusion	158
5.2	Modèle Classique de diffusion	159
5.2.1	Résultats de simulation	159
5.2.2	Valeurs extraites	160
	a- Paramètres pour les lacunes.	160
	b- Paramètres pour le bore.	161
	i- Paramètre f_I	161
	ii- Paramètres relatifs au couplage dopant-défaut.	161
5.2.3	Comparaison des différents dopants	162
5.2.4	Conclusion	163
5.3	Modèle de formations de BIC	164
5.3.1	Résultats de simulations	164
5.3.2	Valeurs extraites	166
5.3.3	Comparaison avec différents résultats	166
5.3.4	Conclusion	169
5.4	Conclusion	170
6	Conclusion générale	171
	Bibliographie	173

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Monsieur Daniel Mathiot, mon directeur de thèse. Sa patience ainsi que sa disponibilité ont fortement contribué à mener à bien mon travail et à faire de mes années de thèse une période agréable et enrichissante.

Mes sincères remerciements vont aux membres du jury. Mr Thomas Heiser de l'université de Strasbourg qui m'a fait l'honneur de présider le jury. Ma gratitude va à Mr Bernard Pichaud de l'université de Marseille et Mr Alain Poncet, qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Merci à Madame Pierrette Rivallin et Eric Guichard de m'avoir encadré au cours de cette thèse.

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'une convention CIFRE dont le partenaire industriel est la société SILVACO DATA SYSTEMS. Je remercie le Président Mr Ivan Pesic de m'avoir accueilli au sein de cette société.

Que Anne Marie Papon, Marlyse Schott, Luc Debarge, Cyrille Laviron, Phillippe Holliger, Frédéric Laugier et François De Crecy trouvent ici mes plus vifs remerciements pour l'ensemble des profils expérimentaux et pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail.

Je tiens aussi à remercier les personnes qui m'ont gentiment accueilli lors de mon séjour à Santa-Clara et avec qui je continue à travailler sur ce projet : Victor Zhuk, Ivan Chakarov, Misha Temkin, Marilyse Estinger et Marleen Arnold.

C'est avec beaucoup de plaisir que je souhaite remercier à présent tous les membres du CNRS/PHASE, du CEA/LETI et de SILVACO DATA SYSTEMS que j'ai côtoyé au cours de ces années. Enfin, ma profonde reconnaissance va à mes amis qui m'ont soutenus (et supportés ?) au cours de ma thèse : Christian, Miguel, Frédéric(s) (et ça en fait beaucoup...), Guillaume (Mr plusieurs MeV au billard), Claire, Marianne, Adriana, Philippe, Martine, Jean-Jacques, Jean-Paul, Octavio, Christophe, Fabrice, Céline, Stéphanie, Philippe, Boris, Sophie, Pascal, Cyrille, Valérie, Marie-Laure, Alex, Xavier, Sophie, la "UT-MOST team" au complet,.... et bien sûr Bertrand.

Je ne pouvais finir cette partie sans remercier ma chère Elisabeth. Je sais maintenant pourquoi il fait toujours beau en Alsace : Elisabeth est notre rayon de soleil à tous.

Chapitre 1

Introduction

L'un des enjeux les plus importants que doit relever l'industrie de la micro-électronique actuellement est sans doute la diminution ininterrompue de la taille des dispositifs afin de repousser jusqu'à leurs extrêmes limites la vitesse et la densité de transistors intégrés sur une seule puce. Chaque nouvelle génération requière de très larges efforts de recherche et de développement qui, traditionnellement, consistent à diminuer proportionnellement les règles de dessins de la génération précédente pour satisfaire aux exigences des nouvelles spécifications. Les procédés de fabrication sont alors modifiés en conséquence et optimisés grâce à l'utilisation de plans d'expériences. Le coût de développement de chacune des générations devient alors chaque année plus important. Cette course à la miniaturisation de plus en plus rapide et évoluée des transistors nécessite obligatoirement une compréhension approfondie et une maîtrise parfaite de l'ensemble des étapes technologiques entrant dans l'élaboration des nouveaux dispositifs. Dans cette optique, les outils de simulation de procédés de fabrication peuvent fournir une aide précieuse et un apport significatif à la diminution des coûts et des temps de développement. Ainsi, les effets engendrés par la diminution en taille d'un composant électronique peuvent être analysés plus rapidement et plus finement au cours de simulations sur ordinateur. Pour cela, les simulateurs modernes de procédés de fabrication doivent combiner à la fois la connaissance des phénomènes physiques intervenant dans les étapes technologiques, les algorithmes avancés de maillage et les solveurs performants indispensables pour ce type d'outils. Manifestement, ces programmes de simulation technologique n'ont pas atteint une maturité et une sophistication suffisantes pour totalement abandonner les essais expérimentaux mais ils sont devenus le complément indispensable à tout avancement dans le développement d'une nouvelle génération de puce.

Au cours de ces dernières années, l'élaboration de modèle physique dans le domaine de la fabrication de composants micro-électroniques est devenue la clé dans le développement

et l'amélioration de nouveaux outils de simulations technologiques. Le cycle de développement d'une nouvelle génération de composants semi-conducteurs nécessite plusieurs étapes distinctes et par conséquent, une amélioration au sein de ces simulateurs, de l'ensemble des modèles physiques reliés à ces étapes.

Parmi les procédés de fabrication, on distingue d'une part les étapes structurales (gravure, dépôt et développement de masque) où l'on façonne la géométrie du dispositif. Les autres étapes correspondent aux procédés thermiques et au dopage (implantation et recuit d'activation), où l'on manipule les profils d'impuretés. L'étape d'oxydation, qui permet de générer une couche isolante de SiO_2 , intervient à la fois sur le dopage et sur la géométrie du transistor. L'objet de cette thèse est donc de modéliser une étape particulière de la fabrication d'un transistor : la redistribution des dopants. Cette phase met en jeu principalement un phénomène physique appelé la diffusion.

1.1 Problématique du sujet

L'étape de dopage consiste à intégrer dans l'arrangement périodique du silicium, une infime concentration d'atomes issues de la colonne III (pour les accepteurs) ou de la colonne V (pour les donneurs) du tableau périodique. On trouve parmi les dopants les plus utilisés en micro-électronique, le bore et l'arsenic puis le phosphore et l'indium. Le dopant est incorporé essentiellement à la source et au drain du transistor qui constituent avec la grille et le canal, les parties actives du dispositif électronique (voir fig. 1.1).

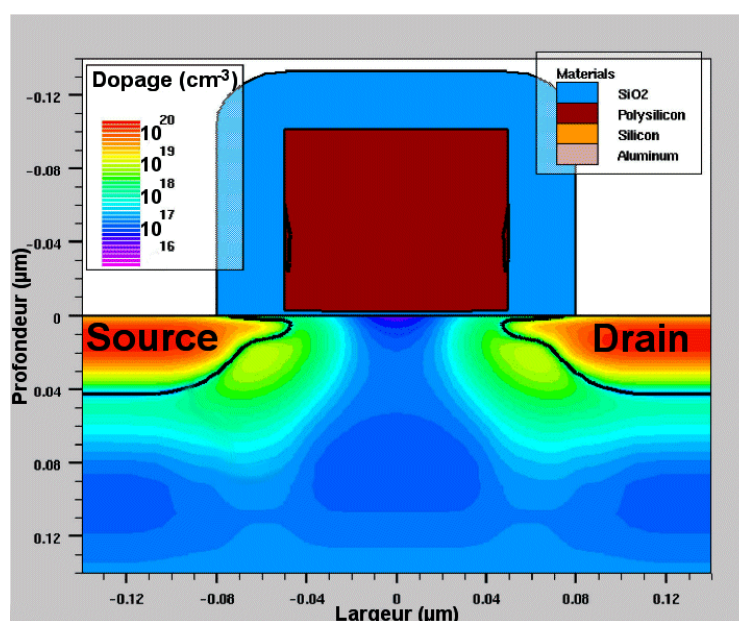


FIG. 1.1 – Simulation de la répartition du dopage net dans un transistor MOS. La majorité du dopant incorporé dans le silicium se situe au niveau de la source et du drain qui constituent les zones actives du transistor MOS.

Le dopage est réalisé en deux étapes distinctes : l'implantation ionique et le recuit d'activation. La première technique consiste à accélérer des impuretés dopantes pour les incorporer dans le silicium à une dose et une profondeur précises. La seconde permet de réparer les dommages engendrés par l'implantation ionique et ainsi de restaurer le caractère cristallin du substrat. De plus, le recuit a pour objectif d'activer le dopant en le positionnant sur des sites cristallins du silicium.

La modélisation du profil de dopant consiste donc à prédire les effets de la phase d'implantation ionique et à simuler l'activation du dopant par recuit thermique. Les enjeux concernant la simulation prédictive de la formation de la jonction sont de prévoir correctement les profils de dopants diffusés et d'en déterminer la proportion active après un recuit. Ces simulations permettent par la suite d'établir les propriétés électriques du dispositif. La profondeur ainsi que le caractère abrupt du profil déterminent les caractéristiques de fonctionnement du dispositif. Nous nous proposons d'étudier et de bâtir un modèle physique concernant la diffusion des dopants dans le silicium, pour permettre la prédiction du profil de dopant actif après implantation et recuit.

L'implantation est un procédé couramment utilisé, depuis plus de vingt ans, dans l'industrie de la micro-électronique. Le recuit qui sert pour réparer les dommages issus de l'implantation, est réalisé à l'aide de fours pouvant monter très rapidement à haute température ($\sim 1000^\circ C$). Au fil des années, l'énergie d'implantation et le bilan thermique n'ont eu de cesse de diminuer. Les énergies d'implantation sont passées de plusieurs dizaines de keV à quelques centaines d'eV, et le temps typique d'un recuit actuel est de l'ordre de la seconde alors qu'il était plutôt de l'ordre de l'heure il y a vingt ans. A première vue, la résolution de ce problème ne paraît pas insurmontable. Les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire sont des phénomènes très bien connus et la diffusion dans les solides est un problème souvent étudié et compris par le passé.

Cependant, les dopants usuels du silicium tels que le bore, le phosphore ou l'arsenic qui sont stables lorsqu'ils se trouvent en position substitutionnelle, ne diffusent pas seuls. Pour se déplacer, ils requièrent souvent l'assistance des défauts ponctuels, aussi bien les lacunes que les auto-interstitiels avec lesquels ils forment des paires dopants-défauts. En conséquence, le coefficient de diffusion effectif du dopant sera fonction de la concentration locale de défauts ponctuels. L'implantation ionique crée une très forte concentration de défauts dans le cristal qui apparaissent initialement sous la forme de paires lacune-interstitiel aussi appelées paires de Frenkel. Lorsque l'on réalise le recuit pour réparer les

dommages générés, la diffusion du dopant s'en trouve alors fortement accélérée. Cette accélération brusque de la diffusion des dopants lors des premières secondes de recuit a été répertoriée sous les initiales T.E.D. pour Transient Enhanced Diffusion et constitue actuellement un des problèmes majeurs dans le domaine de l'activation des dopants. Afin de diminuer l'effet de cette diffusion accélérée, la tendance actuelle est à la diminution du bilan thermique lors du recuit. On utilise pour cela des systèmes de recuit rapide (RTP) permettant d'atteindre en quelques secondes une température située autour de mille degrés Celsius. Le modèle que nous allons développer sera donc conçu pour de tels recuits.

1.2 Plan de la thèse

L'objectif premier de cette thèse est de construire un modèle basé entièrement sur la physique de la diffusion des dopants dans le silicium au cours de recuits ultra-court (typiquement quelques secondes) pour la réalisation de jonctions sub- $0.1\mu m$. Pour cela, seule une compréhension approfondie des phénomènes entrant en jeu au cours de l'étape de dopage, va nous permettre d'établir les équations constituant le modèle. Cette connaissance passe donc avant tout par une étude bibliographique approfondie sur les différents travaux réalisés précédemment et sans lesquels nous n'aurions pas pu développer ce modèle.

Nous aborderons dans un premier temps, la théorie classique de la diffusion. Nous verrons que cette diffusion est liée à la présence de défauts ponctuels dans le silicium. Nous présenterons donc les propriétés nécessaires et essentielles concernant ce type de défaut. De plus, nous traiterons des ressemblances et des spécificités de chacun des dopants usuels de la micro-électronique. Nous verrons que fondamentalement, les mécanismes qui régissent la diffusion de chacun des dopants sont identiques. Finalement nous aborderons le cas particulier des très fortes concentrations de dopants, où nous constaterons que le comportement de la diffusion du dopant est très singulier.

La diminution, sans cesse renouvelée, de la taille des dispositifs, entraîne une très forte diminution du bilan thermique afin de limiter la diffusion du dopant. Les expériences ont montré qu'au cours de ces recuits ultra-courts, la diffusion des dopants était fortement accélérée, et que par conséquent, la théorie classique ne suffisait plus pour décrire l'ensemble des phénomènes mis en jeu lors de ce type de recuit. Le troisième chapitre de ce manuscrit sera donc entièrement consacré à la compréhension de cette diffusion anormale

qui apparaît au cours de la formation de jonctions fines et ultra-fines. Nous verrons que cette accélération est liée à la présence d'une forte sursaturation en auto-interstitiels de silicium générés au cours de l'implantation ionique, et que seule une description correcte de l'évolution de cette sursaturation nous permettra de modéliser cette diffusion. Nous présenterons au cours du troisième chapitre, les différentes possibilités d'évolution offertes aux auto-interstitiels. Parmi ces évolutions possibles, nous traiterons plus particulièrement de la formation d'amas d'interstitiels, en abordant tout d'abord une étude approfondie sur la structure de ces défauts étendus. Nous verrons comment ces défauts vont évoluer entre eux et en quoi ils vont influencer la diffusion. Nous traiterons aussi de l'interaction existante entre les défauts et le dopant lors de la création de défauts mixtes en nous basant sur l'exemple du bore. Le bore est actuellement le dopant de type accepteur (*type p*) le plus utilisé et le mieux adapté en micro-électronique pour les dopages source-drain, l'aluminium diffusant extrêmement rapidement et ayant une solubilité limite trop basse. L'indium présente des limitations en terme d'activation en raison d'un niveau d'ionisation accepteur profond ($E_v + 0.156eV$), d'une solubilité limite basse (située en dessous des $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et d'une exo-diffusion importante. En revanche, le bore est très affecté par la diffusion accélérée et transitoire, ce qui fait qu'il constitue actuellement le dopant le plus étudié par la communauté scientifique. Nous verrons qu'il peut former, avec les auto-interstitiels, des amas appelés Boron Interstitial Clusters (BIC) rendant le bore immobile et surtout inactif pour la réalisation de jonctions. Finalement nous verrons que l'on peut étendre notre compréhension du problème des agglomérats mixtes, aux autres dopants comme l'arsenic, le phosphore ou l'antimoine.

Nous construirons, au chapitre quatre, notre modèle en nous basant sur des connaissances présentées tout au long des précédents chapitres. Ce modèle est bâti en trois parties concernant respectivement, la diffusion classique, la formation d'amas d'interstitiels de silicium et la formation d'agglomérats mixtes de dopants et d'interstitiels. Parce que la construction d'une série d'équations passe avant tout par un compromis entre la réalité physique et la rapidité d'exécution des simulations, nous expliquerons quels ont été les choix dans les simplifications de nos équations.

Finalement nous validerons le bon comportement physique de notre modèle en réalisant des simulations caractéristiques des phénomènes abordés. Nous présenterons les résultats de nos calibrations en les commentant et en apportant un oeil critique sur leurs significations physiques. Nous conclurons sur les différents apports de cette thèse. Nous finirons

par discuter des compléments à réaliser pour continuer d'une part à améliorer ce modèle et d'autre part pour nous permettre la validation d'une plus grande diversité de phénomènes physiques intervenant dans l'ensemble de la réalisation du dopage pour les jonctions fines.

Cette thèse est financée dans le cadre d'une convention CIFRE par la société Silvaco Data System et réalisée en collaboration avec le laboratoire CNRS-PHASE (Strasbourg) et le CEA-LETI (Grenoble).

Chapitre 2

Diffusion dans le silicium

Durant les dernières décennies, de nombreux travaux ont permis une compréhension de plus en plus poussée des phénomènes de diffusion des dopants dans le silicium et de nombreux modèles ont vu le jour. Pour une bonne revue de ces travaux, le lecteur pourra se reporter à l'article de Fahey *et al.* [FAHE89] et aux références incluses. De ces travaux, on peut admettre que les mécanismes fondamentaux, par lesquels diffusent les dopants, sont assez bien compris et pris en compte dans les simulateurs de procédés de fabrication. L'idée fondamentale de ces modèles est, qu'en raison de la forte énergie de liaison existant entre les défauts ponctuels du silicium (Interstitial ou Lacune) et un atome de dopant en site substitutionnel, la diffusion de ce dopant ne s'effectue que par l'intermédiaire de la migration de complexe Dopant-Interstitial [GOSE79] ou Dopant-Lacune [YOSH74][MATH82a]. Pour simuler correctement la diffusion du dopant, ces modèles doivent aussi prendre en considération l'état de charge des défauts, le rôle de la surface et la recombinaison entre chaque espèce présente. Ce chapitre se propose donc de rappeler les notions nécessaires et indispensables à la compréhension de la théorie générale de la diffusion pour l'activation des dopants lors des recuits ultra-courts et à haute température, utilisés pour les jonctions ultra-fines.

Nous allons, dans un premier temps, rappeler les équations générales de la diffusion à partir des équations de Fick pour les adapter à notre problème. Nous verrons que la compréhension des phénomènes de diffusion des dopants passe obligatoirement par une bonne connaissance des défauts ponctuels du silicium. On rappellera donc quelles sont les structures stables de ces défauts intrinsèques présents dans le réseau cristallin du silicium et quelles sont leurs caractéristiques physiques et thermodynamiques. Nous appuierons ce descriptif par un rappel des travaux expérimentaux et théoriques réalisés sur le sujet, sans lesquels il nous aurait été impossible d'établir notre modèle. Nous verrons plus précisément les relations entre les défauts ponctuels et la diffusion des impuretés dopantes et comment ces défauts interviennent dans les différents mécanismes atomistiques de la diffusion. Nous

nous intéresserons ensuite aux caractéristiques particulières de chacun des principaux dopants de la micro-électronique. Nous expliquerons les mécanismes particuliers des très fortes concentrations de dopant. Nous finirons par évoquer les phénomènes agissant sur la diffusion des dopants comme l'effet des contraintes mécaniques ou la perturbation engendrée par la présence d'impuretés comme le carbone ou le fluor.

2.1 Équations de la diffusion

Les équations de la diffusion sont avant tout basées sur les équations classiques établies par Fick. Même si le modèle comporte une multitude d'équations plus complexes que ces simples équations, il faut garder à l'esprit qu'elles constituent les fondements du modèle.

2.1.1 Équations de Fick

Le coefficient de diffusion D est la constante de proportionnalité entre le flux J d'une particule et le gradient de sa concentration C . De ce postulat, Fick en écrivit sa première équation :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}(C) \quad (2.1)$$

Le flux étant généralement exprimé en atomes par centimètre carré et par seconde ($cm^{-2}s^{-1}$) et les concentrations en nombre d'atomes par centimètre cube (cm^{-3}), D s'exprime alors en $cm^2.s^{-1}$. On pourra facilement faire l'analogie avec l'équation de la chaleur ($\vec{J}_Q = -\kappa\vec{\nabla}(T)$) ou la loi d'ohm pour le courant électrique ($\vec{J} = -\sigma\vec{E} = -\sigma\vec{\nabla}(V)$).

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

Il est important de remarquer que le flux est une grandeur vectorielle et donc que dans le cas le plus général (milieu anisotrope), D est un tenseur. De ce fait, le flux n'est pas nécessairement parallèle au gradient de concentration. Ceci peut se produire dans des matériaux déformés sous l'effet d'une contrainte. Néanmoins, dans le cas qui nous intéresse, le silicium est un matériau à structure cubique, et isotrope en l'absence de déformation et donc le coefficient de diffusion D devient un scalaire. Nous pourrions par la suite, tout en restant dans un cas général, considérer uniquement le cas unidirectionnel pour lequel la loi de Fick se réduit à :

$$J = -D\frac{\partial}{\partial x}C(x, t) \quad (2.2)$$

Dans l'hypothèse où aucune particule n'est créée ou détruite, l'évolution temporelle de la concentration C de la particule dans le volume est égale à la divergence du flux de la particule.

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t) \quad (2.3)$$

En substituant l'équation (2.2) dans l'équation (2.3), on obtient l'équation générale de la diffusion :

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \right) \quad (2.4)$$

l'équation (2.4) est la seconde équation de Fick publiée en 1855. Cette équation est dite parabolique dans le langage des mathématiques. Elle contient une dérivée réelle du premier ordre en t et une dérivée réelle du deuxième ordre en x . Une conséquence de tout cela est que la solution n'est pas réversible dans le temps et n'est donc pas valable pour $t < 0$.

2.1.2 Effet du niveau de Fermi

Dans la partie précédente, nous avons considéré que l'impureté diffusante n'était soumise qu'à son gradient de concentration. En considérant le cas plus général où l'impureté est soumise à des forces motrices d'origines diverses (gradient de concentration, champ de contrainte, champ électrique, ...) et que sous l'effet de ces forces (et de leurs interactions avec le réseau cristallin) l'impureté acquiert une vitesse stationnaire moyenne u , on peut montrer que le flux d'impuretés est donné par l'équation :

$$J = u \cdot C \quad (2.5)$$

Le problème général revient donc à identifier la nature des différentes forces et à établir la relation entre force et vitesse. Dans la section précédente, où la force motrice était uniquement due au gradient de concentration, la thermodynamique des processus irréversibles nous permet de montrer que la force motrice est le gradient de l'entropie partielle de mélange et les calculs conduisent alors à l'équation (2.1). Dans le cas le plus général d'un ensemble de forces motrices, et en admettant intuitivement que la vitesse moyenne de l'impureté est la somme des vitesses élémentaires qui seraient induites par chacune des forces motrices prises séparément, il est commode d'écrire le flux d'impureté sous la forme :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} + u \cdot C \quad (2.6)$$

Le premier terme, appelé terme Fickien, traduit la contribution du gradient de concentration, alors que le deuxième, appelé terme Nernstien ou d'entraînement, renferme la contribution de toutes les autres forces motrices.

Un cas important qui nous intéresse particulièrement, est celui d'une espèce chargée en présence d'un champ électrique. Dans ces conditions, la vitesse d'entraînement est donnée par :

$$u = \pm \mu E \quad (2.7)$$

où μ représente la mobilité exprimée généralement en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ et E est le champ électrique en $V.cm^{-1}$.

Ainsi, lorsque la concentration de cette espèce chargée est variable, le gradient de concentration va impliquer nécessairement l'existence d'un gradient de charges libres. Afin de maintenir l'équilibre (absence de courant électrique), le flux d'électrons induit par ce gradient de charges est équilibré par l'établissement d'un champ électrique donné par la formule classique :

$$E = -\frac{kT}{q} \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2.8)$$

avec n représentant la concentration d'électrons libres.

On obtient alors :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \pm \mu \frac{kT}{q} \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \cdot C \quad (2.9)$$

De surcroît, la mobilité peut s'exprimer en fonction de la diffusivité en utilisant la relation d'Einstein :

$$\mu = \frac{qD}{kT} \quad (2.10)$$

on obtient ainsi :

$$J_{X^\gamma} = -D_{X^\gamma} \frac{\partial [X^\gamma]}{\partial x} + \gamma \cdot D_{X^\gamma} \frac{[X^\gamma]}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2.11)$$

avec γ l'état de charge de l'espèce X .

Finalement, la relation (2.11) nous donne l'équation générale du flux d'une particule soumise à un gradient de concentration et à un champ électrique induit.

2.2 Défauts ponctuels dans le silicium.

D'un point de vue cristallographique, le silicium monocristallin orienté $\{100\}$, actuellement le matériau semi-conducteur le plus souvent utilisé en micro-électronique, possède une structure cubique diamant avec un paramètre de maille égale à 5.43\AA . Sa densité atomique est de $5.10^{22}\text{ at.cm}^{-3}$ et la distance inter-atomique est de 2.35 \AA .

On distingue deux types de défauts fondamentaux dans les semi-conducteurs élémentaires comme le silicium ou le germanium. Le premier est la lacune notée V (Vacancy) qui correspond à un atome manquant dans un réseau cristallin parfait. Le second est l'auto-interstitiel noté I (Interstitial) et qui représente un atome de silicium intercalé dans le réseau périodique du silicium. Ces deux défauts constituent les deux briques élémentaires à partir desquelles se construit tout autre défaut complexe comme la bilacune, l'agrégat ou la boucle de dislocation. Ces défauts ont toujours revêtu une importance capitale d'un point de vue technologique et scientifique car ils sont générés au cours de nombreux procédés de fabrication. Ils diffusent très rapidement et peuvent affecter les atomes en sites substitutionnels (pour les interstitiels) ou peuvent capturer des impuretés en sites interstitiels (pour les lacunes). En particulier, l'auto-interstitiel joue un rôle prépondérant dans les propriétés physico-chimiques et électroniques des composants silicium. Nous verrons que la diffusion des dopants est intimement liée à ces défauts ponctuels et à la formation de défauts étendus. C'est pourquoi, l'étude et la compréhension des défauts ponctuels dans le silicium ont fait l'objet, depuis plusieurs décennies, de nombreuses publications et discussions concernant leurs configurations stables ou leurs propriétés de diffusion et constituent le premier pas nécessaire à la compréhension et à l'approfondissement de processus plus complexes qui interviennent dans la diffusion.

Avant de discuter du rôle des défauts ponctuels dans les mécanismes de diffusion, il est tout d'abord nécessaire d'introduire quelques bases concernant leurs propriétés thermodynamiques et de définir quelques notions utiles pour la suite. Les deux principales propriétés des défauts ponctuels qui nous intéresseront plus particulièrement dans l'étude de la diffusion, sont leurs concentrations à l'équilibre et leurs vitesses de migration dans le silicium. Nous allons présenter les principaux résultats issus de la littérature concernant ce sujet.

2.2.1 Structure et états de charge

a- Cas de la lacune

La lacune dans le silicium constitue sans doute le défaut le plus simple et peut-être le mieux connu grâce aux nombreux travaux réalisés par G.D. Watkins et rassemblés dans l'ensemble de ses publications [WATK65] [WATK86]. Pour former une lacune, quatre liaisons doivent être brisées avec les atomes voisins immédiats de l'atome déplacé. Ces liaisons pendantes peuvent former de nouvelles liaisons entre elles, entraînant des déplacements atomiques des proches voisins aussi appelés relaxation du défaut. Les liaisons nouvellement formées et les déplacements atomiques qui y sont associés, dépendent de l'état de charge de la lacune, c'est à dire du nombre d'électrons participant aux liaisons. Dans le cas du silicium, la lacune possède cinq différents états de charge, présentant pour la plupart de fortes distorsions de Jahn-Teller. Chaque fois qu'un électron est ajouté à la liaison, le défaut subit une relaxation afin de maintenir les électrons éloignés les uns des autres et minimiser leur répulsion électrostatique tout en optimisant leur interaction attractive avec les noyaux atomiques au voisinage de la lacune. Ce phénomène est l'idée essentielle de la distorsion dite de Jahn-Teller, qui lie la structure géométrique à la structure électronique des défauts. Les distorsions ont pour effet de réduire la symétrie des défauts et de lever la dégénérescence des niveaux électroniques accessibles aux électrons de la lacune, on peut ainsi identifier les états de charge des défauts par résonance paramagnétique électronique (EPR). La lacune doublement ionisée positivement (V^{2+}), ne présente aucune distorsion et possède donc la symétrie la plus élevée. Elle présente un niveau donneur à 0.13eV au-dessus de la bande de valence dans le diagramme de bandes du silicium (cf. Fig. 2.1). La lacune simplement ionisée positivement (V^+), subit une distorsion tétragonale (atomes voisins liés deux par deux) qui a pour effet de réduire la symétrie tout en séparant en deux le niveau électronique excité. La lacune positive est un centre de type U-négatif, c'est à dire que les deux niveaux e_v^+ et e_v^{++} sont inversés dans la bande interdite. Son niveau se situe à 0.03 eV au-dessus de la bande de valence.

En 1975, Anderson [ANDE75] a avancé que l'anomalie dans la caractérisation paramagnétique des défauts intrinsèques dans les verres de chalcogénure pouvait s'expliquer s'il existait une énergie de corrélation U pour les électrons capturés par le défaut. Anderson suggéra que le gain en énergie associé à l'appariement des électrons dans les liaisons pendantes du défaut et couplé avec une forte relaxation du cristal, peut surpasser la répulsion coulombienne des deux électrons et ainsi apporter une interaction effective totale qui sera attractive entre les deux électrons du site. Les électrons seront donc capturés par paires par le défaut, ne générant aucun paramagnétisme. D'autres modèles ont été avancés, mais

il est maintenant généralement accepté que l'explication fournie par Anderson reste la plus probable. Pour une description plus détaillée des phénomènes concernant les propriétés de type U-négatif de la lacune, le lecteur se reportera à la référence suivante [WATK84].

Si un autre électron est ajouté pour créer la lacune neutre, aucune distorsion supplémentaire n'apparaît mais cela augmente l'énergie de liaison des électrons. La lacune simplement ionisée négativement (V^-), subit une distorsion trigonale supplémentaire (liaison avec 3 atomes), ce qui a pour effet de diviser davantage les niveaux électroniques. Par ailleurs, ce type de lacune peut accepter un électron supplémentaire et former une lacune divisée. Dans ce cas, un atome de la maille se déplace à mi-chemin entre les sites atomiques, permettant ainsi que des liens soient formés entre les six voisins immédiats et ainsi que les électrons soient plus adéquatement distribués. Ce type de lacune doublement ionisée négativement ($V^{=}$) est une structure métastable et correspond à un point selle dans la diffusion de la lacune suivant le mécanisme de Bourgoin [BOUR72]. Les distorsions des positions des proches voisins sont relativement grandes ($\sim 0.5 \text{ \AA}$). Cependant, cette distorsion diminue assez rapidement et devient négligeable à partir de 4 à 5 distances atomiques (soit 10 \AA). Elle est par ailleurs anisotropique et se propage plus facilement le long de la direction $\langle 110 \rangle$. La concentration relative de ces 5 différents états de charges, dépend de la position du niveau de Fermi. La figure 2.1 rassemble les différents niveaux de la lacune.

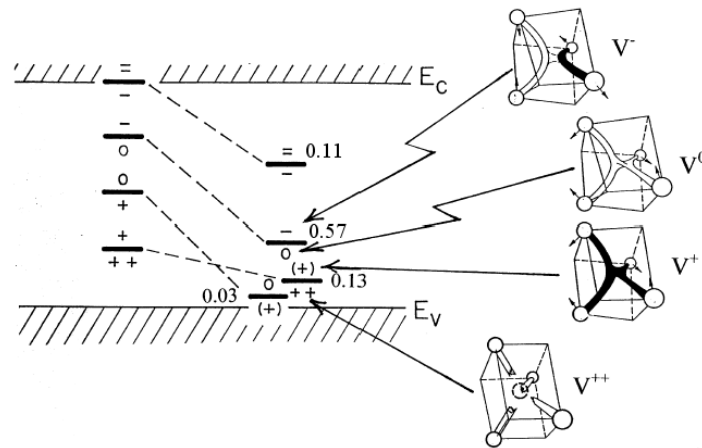


FIG. 2.1 – Positions des différents niveaux de la lacunes dans la bande interdite du silicium avant et après la relaxation de Jahn-Teller. À droite, les différentes configuration de la lacune, les liaisons en noir indique la localisation du spin de l'électron vu par EPR. (d'après [WATK00]).

b- Cas de l'interstitiel

L'auto-interstitiel de silicium, que nous appellerons parfois par abus de langage "interstitiel" est le deuxième défaut ponctuel dans le silicium. Ce défaut nous intéresse tout particulièrement car il est à l'origine de la diffusion accélérée et transitoire présentée au chapitre suivant. Les techniques standards pour l'étude des défauts, comme la résonance paramagnétique des électrons (EPR), les positrons ou bien la spectroscopie des niveaux profonds (DLTS) n'ont pu que très difficilement mettre en évidence la signature directe d'un interstitiel et il en a été déduit que les auto-interstitiels pouvaient migrer avec une forte mobilité même à très basse température [WATK80]. Les auto-interstitiels peuvent donc se déplacer sur une longue distance avant de se recombinaison avec une lacune, ou d'être capturés par une impureté. Beaucoup plus d'informations sont recueillies sur le produit final de ces réactions, où un interstitiel se recombine avec des impuretés comme Al, B, C, O ou H. De ces informations indirectes, on obtient des renseignements sur l'auto-interstitiel qui ne pourront être qu'incertains.

Très récemment, Muskashev *et al.* [MUKA98] [MUKA99] affirment avoir pu observer directement l'auto-interstitiel par DLTS et EPR. Les deux spectres obtenus ont été appelés respectivement E_1 et AA12. Le niveau DLTS- E_1 se situe à $E_c - 0.39 eV$ et est observé dans du silicium de type p après une irradiation. Le niveau E_1 apparaît aussi bien dans du Si-Czochralski que du Si-Floating Zone et ne semble pas dépendre du type d'accepteur présent, ce qui laisserait supposer que ce défaut est intrinsèque [ABDU96]. Le spectre E_1 peut disparaître par injection de porteurs minoritaires à 77K. Muskashev *et al.* ont pu démontrer que sous ces conditions la vitesse de disparition du centre E_1 correspondait à celle de l'apparition du niveau DLTS-H3 caractéristique du carbone interstitiel. Le spectre EPR-AA12 s'observe en revanche uniquement dans du silicium de très haute pureté après irradiation. Ces récentes découvertes sont encore le sujet de nombreux débats ouverts au sein de la communauté scientifique.

Les prédictions par calculs ab-initio peuvent dans ce cas précis, apporter les différentes structures métastables possibles pour l'interstitiel.

Plusieurs candidats ont été avancés dans la littérature et rassemblés dans la publication de Chadi [CHAD92].

Les différentes configurations possibles sont représentées sur les figures 2.2 et 2.3 et appelées :

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

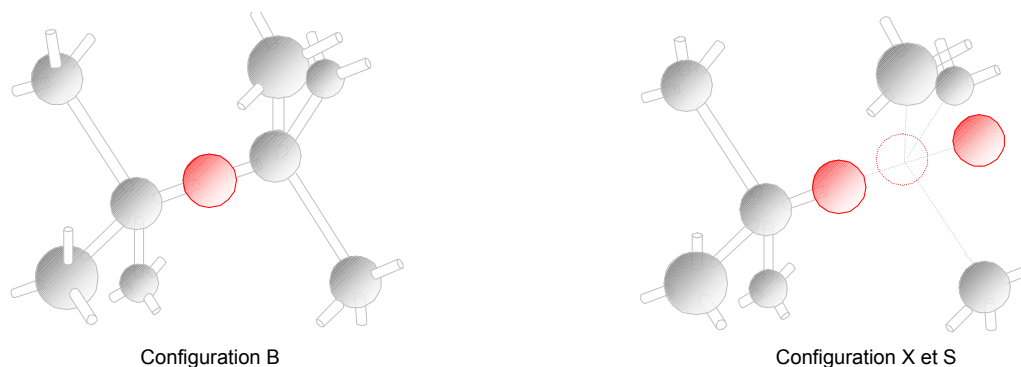


FIG. 2.2 – Configuration de l'interstitiel de silicium en position lien centrée et divisé.

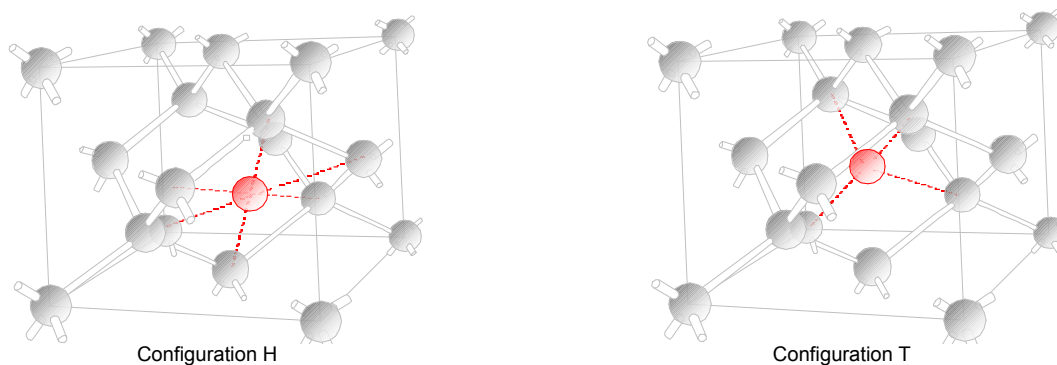


FIG. 2.3 – Deux sites interstitiels. À gauche le site hexagonal et à droite site tétragonal [CORB81].

D'un point de vue tout à fait général, on distingue qualitativement deux groupes de configurations. Tout d'abord les configurations X,S, et B où l'atome de silicium en position interstitielle est inséré dans une des liaisons atomiques déjà existantes, ce qui a pour effet d'induire une plus forte contrainte et donc une plus large relaxation des atomes voisins. Pour les configurations hexagonales et tétragonales, l'auto-interstitiel est situé dans une région à faible densité électronique et donc a de plus faibles interactions avec les autres atomes du cristal. La relaxation induite sur les autres atomes voisins n'est que marginale et est due le plus souvent au transfert de charge entre l'interstitiel et les différentes liaisons. Nous allons maintenant exposer les différents états de charge de l'auto-interstitiel

dans le silicium. On a pu estimer cinq états de charge différents, allant de l'interstitiel doublement positif I^{++} à l'état doublement négatif I^{-} . Étant donné qu'il existe plusieurs structures possibles pour chaque état de charge, nous allons passer en revue que les configurations les plus stables.

i- Interstitiel neutre

En ce qui concerne l'interstitiel neutre, les plus récents calculs ab-initio [NEED99], [COLO96] semblent s'accorder sur le fait que l'interstitiel divisé selon la direction [110] constitue la configuration la plus stable. Pour cette configuration, l'interstitiel et un de ses proches voisins sont déplacés pour former une sorte d'haltère centrée sur le site de la maille non déformée. Les deux atomes sont alors séparés par une distance de 2,4 Å soit 2% de plus que la liaison normale.

Les récents calculs réalisés par Lee *et al.* [LEE98a] montrent que les interstitiels en positions H et T ont des énergies de formation très proches à 0,04 et 0,16 eV respectivement de la configuration X.

ii- Interstitiel chargé

Les configurations X, T et H, qui possèdent pourtant des énergies de formation relativement proches, présentent des caractéristiques très différentes en ce qui concerne leurs états de charge par rapport à leurs états de charge neutre. La configuration X est plutôt déficiente en électron en raison d'un nombre plus important de liaisons avec les autres atomes de la matrice, tandis que la configuration T présente plutôt un excès d'électrons. La configuration hexagonale H se situe entre ces deux extrêmes. Finalement, les configurations X auront plutôt des états de charges négatifs alors que les configurations tétraogonales de l'interstitiel seront plutôt associés à un état de charge positif.

Ces observations générales sont confirmées par plusieurs calculs qui placent effectivement la configuration tétraogonale comme la configuration la plus stable pour les états de charge I^+ et I^{++} [BARA84][BARY84a]. En revanche, la configuration X est la plus stable pour les états de charge I^- et I^{-} . Les énergies de formation des interstitiels en configuration H sont comprises entre celles des configurations X et T.

De plus, Bar-Yam et Joannopoulos [BARY84b] observent que pour l'interstitiel en site tétraogonal, l'état de charge I^+ est thermodynamiquement plus instable par rapport à la formation du défaut I^0 et donc présente un centre de type U-négatif.

A partir des données qualitatives que sont la structure et les différents états de charge

des défauts ponctuels, nous allons maintenant obtenir des informations quantitatives sur ces défauts. L'énergie de formation d'un défaut ponctuel va nous donner une estimation de la concentration du défaut à l'équilibre. L'énergie de migration permet de calculer le coefficient de diffusion. Nous allons par conséquent dresser un récapitulatif des valeurs publiées dans la littérature.

2.2.2 Concentration à l'équilibre.

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

Toujours d'après les résultats issus de la thermodynamique [SWAL62][LANN81], la concentration à l'équilibre d'un défaut ponctuel X peut s'exprimer par :

$$[X]^{eq} = C_{Xo} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_X^f}{kT}\right) \quad (2.12)$$

$$\text{où } \Delta G_X^f = \Delta H_X^f - T \cdot \Delta S_X^f \quad (2.13)$$

$$\text{donc } [X]^{eq} = \theta_X C_{Si} \exp\left(\frac{\Delta S_X^f}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_X^f}{kT}\right) \quad (2.14)$$

où ΔG_X^f est l'enthalpie libre de formation du défaut X, appelée aussi énergie de formation E^f du défaut, C_{Si} est le nombre de sites disponibles dans le réseau cristallin du silicium, H_X^f est l'enthalpie de formation du défaut X, correspondant à l'énergie nécessaire pour enlever le défaut et le replacer à la surface. S_X^f est l'entropie de désordre associée à la vibration du réseau et non à la configuration du défaut. θ_X est le nombre de degrés de liberté du défaut dans le site cristallin (par exemple la dégénérescence de spin).

Nous allons présenter les résultats expérimentaux et théoriques qui ont permis d'évaluer les concentrations à l'équilibre des défauts intrinsèques du silicium.

a- Cas de la lacune

Il existe deux voies distinctes pour évaluer l'énergie de formation de la lacune neutre. La première consiste à utiliser les calculs ab-initio. Cette méthode requiert une très bonne connaissance des phénomènes physiques rentrant en jeu dans les interactions atomiques et électroniques mais demande avant tout de savoir évaluer l'impact de chacune des perturbations que peut engendrer une simplification dans les calculs. La seconde est expérimentale,

en utilisant des techniques de caractérisations directes ou indirectes des défauts comme EPR, la DLTS ou ENDOR (Electron-Nuclear Double Resonance).

D'après l'équation 2.14, le calcul ou l'estimation de l'énergie de formation d'un défaut exigent à la fois la connaissance de son enthalpie de formation notée H^f et de son entropie de formation S^f . Les enthalpies de formation des défauts simples dans le silicium, comme dans les semi-conducteurs sont, en général, des paramètres très mal connus. Les modèles théoriques mènent à des solutions substantiellement différentes selon leurs hypothèses de départ et quasiment aucune enthalpie de formation n'a pu être mesurée expérimentalement dans les semi-conducteurs.

Nous avons rassemblé dans le tableau 2.1 les quelques valeurs issues de calculs théoriques ou de résultats expérimentaux :

H^f	Référence	H^f	Référence
4.11 eV	[WANG91] ^t	2.0 eV	[BRAC94] ^e
2.5 eV	[SINN96] ^t	3.97 eV	[COLO96] ^t
4.1 eV	[BLOC93] ^t	4.0 eV	[ESTR00] ^t

TAB. 2.1 – Valeurs des enthalpies de formation de la lacune issues de la littérature. La lettre *t* ou *e* indique si la valeur est issue de calculs théoriques ou de travaux expérimentaux.

On note une très grande disparité dans les mesures et on ne peut dégager une valeur plus qu'une autre.

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

$$S_d = k \ln \left(\frac{N!}{(N-n)!n!} \right) \quad (2.15)$$

La seconde contribution de l'entropie provient de l'introduction de modes locaux de vibration dans le spectre des phonons du cristal. Le traitement de ce sujet est complexe, mais de façon qualitative, on peut dire que la création d'un défaut augmente l'entropie de vibration d'un ordre de grandeur égale à la constante de Boltzmann. L'augmentation d'entropie peut cependant être plus grande lorsque les déplacements atomiques autour du défaut deviennent importants comme pour le silicium (Tab. 2.3).

S^f	Référence	S^f	Référence
1.6k - 6k	[SINN96]	2.46k	[MARO93]

TAB. 2.2 – Valeurs des entropies de formation de la lacune extraites de la littérature et issues de travaux théoriques.

Finalement, nous avons rassemblé les énergies de formation des lacunes dans le silicium en faisant l'approximation que la concentration à l'équilibre suit une simple loi d'Arrhénius :

$E^f(V)$	Référence	$E^f(V)$	Référence
3.5 eV	[KELL92] ^t	3.6 ± 0.2 eV	[DANN86] ^e
4.1 eV	[BLOC93] ^t	3.6 ± 0.5 eV	[WATK64] ^e
3.7 eV	[ZHU95] ^t		

TAB. 2.3 – Valeurs des énergies de formation de la lacune issues de calculs théoriques (t) ou de résultats expérimentaux (e).

Ces énergies de formation sont globalement comprises entre 3.5eV et 3.7 eV. Les estimations de la concentration à l'équilibre de la lacune dans le silicium sont en revanche plus dispersées (fig 2.4).

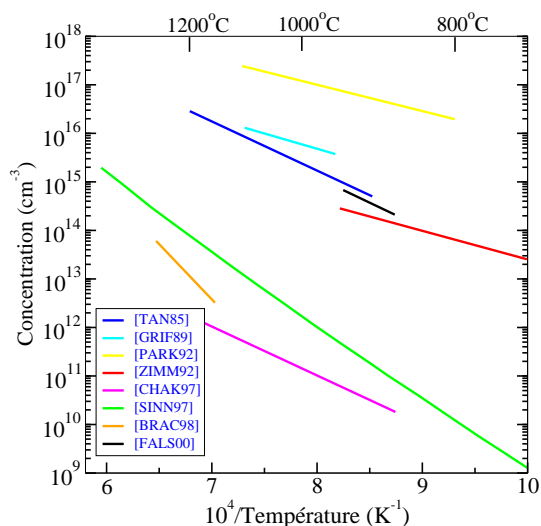


FIG. 2.4 – Estimation de la concentration à l'équilibre des lacunes dans le silicium (d'après [PICH02a])

b- Cas de l'interstitiel

Le cas de l'auto-interstitiel de silicium se complexifie car nous devons à présent considérer une énergie de formation pour chacune des multiples configurations possibles décrites précédemment.

Type	E_f (eV)	Type	E_f (eV)
Divisé $\langle 110 \rangle$	3.31	Divisé $\langle 100 \rangle$	4.56
Hexagonal	3.31	Lien-centré	4.78
Tétragonal	3.43		

TAB. 2.4 – Valeurs des énergies de formation des auto-interstitiels issues des calculs théoriques de Need *et al.* [NEED99].

Les valeurs obtenues par Need *et al.* reflètent globalement les autres valeurs que l'on peut trouver dans la littérature. Ils estiment une énergie de formation pour l'auto-interstitiel dans sa configuration la plus stable à 3.3 eV.

c- Répartition selon l'état de charge

Comme indiqué précédemment, les défauts ponctuels peuvent exister sous de multiples états de charge. Il est d'un grand intérêt de connaître quelle est la répartition de chacun des états de charge pour une population donnée de défauts. En effet :

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

équilibre, nous pourrions considérer la population relative pour les différents états de charges en équilibre local.

Considérons un défaut ponctuel de type X (interstitiel ou lacune), possédant cinq différents états de charge notés ++,+,0,-,= avec respectivement pour niveau d'énergie dans la bande interdite $e_{x^{++}}$, e_{x^+} , e_{x^0} et e_{x^-} , en utilisant le raisonnement développé par Shockley et Last [SHOC57], on obtient les relations :

$$[X^-] = \left(\frac{n_i}{p}\right) \cdot \exp\left(\frac{e_i - e_x^-}{kT}\right) \cdot [X_o] \quad (2.16)$$

$$[X^=] = \left(\frac{n_i}{p}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{2e_i - e_x^- - e_x^=}{kT}\right) \cdot [X_o] \quad (2.17)$$

$$[X^+] = \left(\frac{p}{n_i}\right) \cdot \exp\left(\frac{e_x^+ - e_i}{kT}\right) \cdot [X_o] \quad (2.18)$$

$$[X^{++}] = \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{e_x^+ + e_x^{++} - 2e_i}{kT}\right) \cdot [X_o] \quad (2.19)$$

où n_i est la concentration de porteurs intrinsèques, e_i est le niveau de Fermi intrinsèque et p représente la concentration de trous libres. Ces relations peuvent aussi s'exprimer en fonction de la concentration n d'électrons libres en utilisant la relation ($n \cdot p = n_i^2$). Étant donné que nous nous intéresserons plus particulièrement au cas du bore qui est un dopant de type accepteur, nous utiliserons de préférence par la suite la variable p .

La position du niveau intrinsèque dans la bande interdite est donnée par :

$$E_c - e_i = \frac{1}{2} \left(E_g(T) - kT \ln \frac{N_v}{N_c} \right) \quad (2.20)$$

Pour calculer la variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température, on utilisera la formule empirique proposée originellement par Varshni [VAR56] et théoriquement par Lautenschlager *et al.* [LAUT85]. Les valeurs sont obtenues par Thurmond [THUR75] en utilisant les données expérimentales de MacFarlane *et al.* [MACF57] [MACF58] :

$$E_g(T) = 1.17 - 4.73 \times 10^{-4} \frac{T^2}{T + 636} \text{ eV} \quad (2.21)$$

Pour calculer N_c et N_v , on utilisera les relations [MATH01] :

$$N_c = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{et} \quad N_v = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.22)$$

En explicitant les constantes, ces expressions se mettent sous la forme :

$$N_c = 2.5 \cdot 10^{19} \cdot \left(\frac{m_e^* T}{m_e 300} \right)^{3/2} \quad \text{et} \quad N_v = 2.5 \cdot 10^{19} \cdot \left(\frac{m_h^* T}{m_h 300} \right)^{3/2} \quad (2.23)$$

Pour calculer m^*/m on utilise la formule empirique obtenue par Barber [BARB67] :

$$\frac{m^*}{m_0} = \left(\frac{a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4}{b_0 + b_1T + b_2T^2 + b_3T^3 + b_4T^4} \right)^{2/3} \quad (2.24)$$

Paramètre	m_e^*	m_h^*	Paramètre	m_e^*	m_h^*
a_0	-4.82421	4.83615	b_0	8.10619	-0.60364
a_1	-682.348	149.865	b_1	769.139	-46.1919
a_2	455.372	159.618	b_2	395.754	562.164
a_3	0.0351436	3.77453	b_3	-0.0159723	5.87492
a_4	0.00207981	0.00889336	b_4	0.00125554	0.00640831

TAB. 2.5 – Valeurs des paramètres d’ajustement de l’équation (2.24) pour l’extrapolation de la densité d’état de la masse effective des électrons (m_e^*) et des trous (m_h^*) en fonction de la température.

2.2.3 Migration des défauts.

a- Généralités

Dans les sections précédentes, nous avons présenté la structure ainsi que les énergies de formation des auto-interstitiels et des lacunes. Ces informations vont nous permettre de mieux comprendre et d’étudier plus précisément les mécanismes et les chemins de migration de ces défauts dans le silicium.

D’un point de vu général, lorsqu’un défaut migre d’un site stable s_1 vers un autre site stable s_2 équivalent, il doit franchir une barrière énergétique notée ΔG_m . La figure 2.5 illustre ce passage en représentant la variation de son enthalpie libre de Gibbs G en fonction de la position dans l’espace du défaut au cours du saut élémentaire :

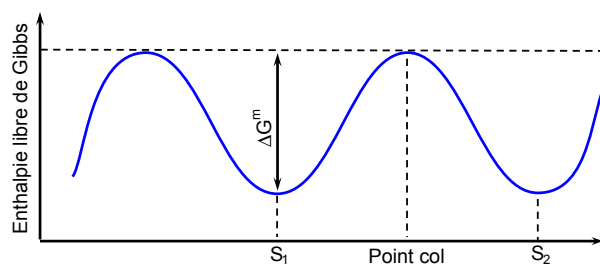


FIG. 2.5 – Schéma de principe illustrant la migration d’une particule.

On appelle ν la fréquence avec laquelle le défaut va passer d'un site stable vers un autre site stable. On obtient alors :

$$\nu = \nu_0 \exp \frac{-\Delta G^m}{kT} \quad (2.25)$$

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T \Delta S^m \quad (2.26)$$

L'enthalpie libre de Gibbs (G) du cristal est minimale lorsque l'on se situe sur un site stable (situation d'équilibre thermodynamique). A cause de l'agitation thermique, l'atome vibre avec une fréquence ν_0 proche de la fréquence de Debye du cristal (de l'ordre de $10^{13} s^{-1}$) [ELKI68]. Ce déplacement s'accompagne obligatoirement d'une déformation du réseau cristallin et donc d'une augmentation de G. A cause de l'agitation thermique, la particule peut franchir la barrière de potentiel appelée énergie de migration E^m ou ΔG^m et qui représente la différence d'enthalpie libre de Gibbs du cristal entre sa valeur au point col et celle à l'équilibre. La relation liant la fréquence de saut avec le coefficient de diffusion est donnée par :

$$D = ga^2\nu \quad (2.27)$$

$$\text{ou } D = D_0 \exp \frac{-\Delta G^m}{kT} \text{ avec } D_0 = ga^2\nu_0 \quad (2.28)$$

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

b- Cas particulier de diffusion athermique

Les observations expérimentales pour des échantillons de type p irradiés par des électrons ont montré que l'auto-interstitiel de silicium pouvait migrer extrêmement rapidement, même à des températures cryogéniques. Cette migration est souvent décrite comme athermique et ne met pas en jeu de barrière énergétique [WATK97] [BOUR72]. Pour des échantillons de type n, les auto-interstitiels sont aussi très mobiles pour des températures au-dessus de 140K [WATK97]. Ces mécanismes de migration sous irradiation électronique ont été éclaircis suite à de nombreux calculs ab-initio par plusieurs travaux [BARA84] [BARY84a] [CAR84]. Ils diffèrent sur quelques détails, mais s'accordent sur les principales conclusions, validant ainsi le concept de transport atomistique avancé par Bourgoin-Corbett [BOUR72]. Le mécanisme de Bourgoin-Corbett est un cas très particulier de la migration puisqu'il est athermique et est lié aux états de charges des défauts. Cette migration se produit lorsqu'un défaut passe d'un état de charge α se trouvant dans

une position stable, à un état de charge β métastable dans cette position (cf fig 2.6, transition 1). Le défaut va alors se déplacer vers sa nouvelle position d'équilibre (transition 2) et s'il est de nouveau ionisé, repasser dans une position stable avec l'état de charge α (transition 3 puis 4). Ce mécanisme est responsable de la mobilité des auto-interstitiels et des lacunes à très basse température.

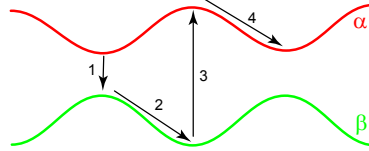


FIG. 2.6 – Illustration schématique de la diffusion selon le principe de Bourgoin [BOUR72], représentant le potentiel de migration en fonction de la distance atomique.

c- Auto-diffusion

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

Les expériences à des températures proches du point de fusion montrent que le coefficient d'auto-diffusion D^{SD} suit une loi d'Arrhenius :

$$D^{SD} = D_o^{SD} \exp\left(-\frac{H_a^{SD}}{kT}\right) \quad (2.29)$$

avec une enthalpie d'activation H_a^{SD} estimée dans l'intervalle 4-5 eV. La signification physique de D_o reste incertaine et comprend aussi bien l'effet du terme entropique, que les interactions avec le champ électrique ou tout autre effet non identifiable [BLOC93].

Comme dans le cas des dopants, les atomes de silicium vont diffuser via les défauts ponctuels. Le coefficient d'auto-diffusion sera la somme de trois contributions D_V^{SD} , D_I^{SD} et D_{ex} représentant respectivement chacun des mécanismes, interstitiels, lacunaires et l'échange concerté qui ne fait pas intervenir les défauts ponctuels [PAND86].

$$D^{SD} = D_V^{SD} + D_I^{SD} + D_{ex} = \left(\frac{\Phi_V}{C_{Si}}\right) D_V \cdot C_V^{eq} + \left(\frac{\Phi_I}{C_{Si}}\right) D_I \cdot C_I^{eq} + D_{ex} \quad (2.30)$$

où : Φ_I et Φ_V représentent les facteurs de corrélation. Un facteur de corrélation unitaire correspond à un déplacement aléatoire. Dans le silicium, ou plus généralement dans un cristal de type cubique diamant Φ_V est égal à 0,5. Bracht [BRAC00] estime, par ajustement

sur des données expérimentales, que $\Phi_I = 0.73$. Nous considérerons par la suite que la contribution correspondant à l'échange concerté, c'est à dire lorsque deux atomes du réseau échangent leurs positions, sera négligeable.

Chacune des contributions pouvant s'écrire séparément et en utilisant les définitions (2.12) et (2.28), on en déduit :

$$D_I^{SD} = \frac{D_I \cdot C_I^{eq}}{C_{Io}} = D_{Io} \exp\left(-\frac{E^m + E^f}{kT}\right) \quad (2.31)$$

$$D_V^{SD} = \frac{D_V \cdot C_V^{eq}}{C_{Vo}} = D_{Vo} \exp\left(-\frac{E^m + E^f}{kT}\right) \quad (2.32)$$

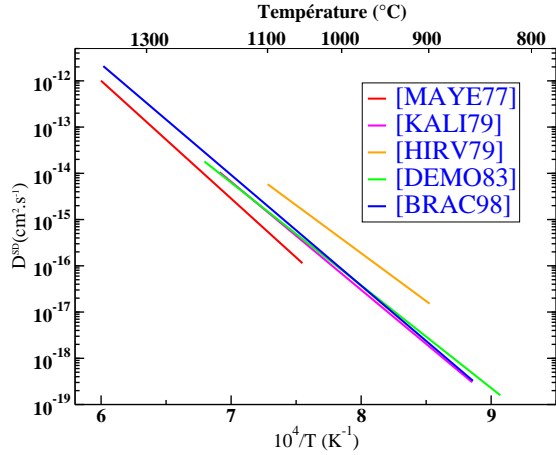
On notera, que l'étude de l'auto-diffusion ne peut nous apporter que des informations sur le produit $D_X \cdot [C_X]^{eq}$. En effet, dans la formulation des coefficients D_X^{SD} , les termes d'énergie de migration E^m et d'énergie de formation E^f se trouvent dans le même terme exponentiel. Ils ne pourront, par conséquent, pas être différenciés.

Pour étudier l'auto-diffusion dans les solides, on utilise souvent des méthodes de traceur radioactif combinées avec des techniques de caractérisations, permettant de suivre précisément l'espèce diffusante.

Malheureusement, dans le silicium, la période radioactive de l'isotope ^{31}Si est très courte et ces expériences sont limitées à des intervalles de température située autour de 1050°C Mayer et *al.* [MAYE77]. Il faut alors recourir à l'utilisation de silicium enrichi en isotope plus stable pour contourner ce problème. Kalinowski et Seguin [KALI79] ont fait diffuser du silicium enrichi en isotope ^{30}Si dans du silicium CZ (111) et ont pu pour la première fois déterminer le coefficient d'auto-diffusion pour des températures comprises entre 855°C et 1175°C à partir de profils mesurés par SIMS.

Une méthode plus sophistiquée a récemment été développée. Bracht *et al.* [BRAC98] ont fait croître une couche épitaxiée enrichie en isotope ^{28}Si sur un substrat de silicium FZ. Le ^{30}Si issu naturellement du substrat diffuse dans la couche épitaxiée de ^{28}Si et le profil peut être suivi par technique SIMS. Ils ont ainsi pu déterminer le coefficient d'auto-diffusion pour un plus large domaine de température ($855 - 1388^\circ\text{C}$).

On retrouve sur la figure 2.7 et dans le tableau correspondant, les résultats obtenus par ces différentes méthodes de caractérisation.



$D^{SD} (cm^2.s^{-1})$	Ref.
$530 \cdot \exp\left(-\frac{4.75eV}{kT}\right)$	[BRAC98]
$21 \cdot \exp\left(-\frac{4.4eV}{kT}\right)$	[DEMO83]
$6 \cdot \exp\left(-\frac{4.1eV}{kT}\right)$	[HIRV79]
$165 \cdot \exp\left(-\frac{4.65eV}{kT}\right)$	[KALI79]
$2040 \cdot \exp\left(-\frac{5.05eV}{kT}\right)$	[MAYE77]

FIG. 2.7 – Coefficient d’auto-diffusion du silicium issus de la littérature.

Ces résultats, issus de différentes méthodes de caractérisation, semblent donner pour le coefficient d’autodiffusion du silicium une énergie d’activation comprise entre 4.5 et 5.0eV.

d- Calculs théoriques

La détermination des paramètres de la migration est souvent plus délicate car l’estimation de l’énergie de migration, sous entendue de la barrière énergétique à franchir pour effectuer un saut élémentaire, nécessite la connaissance des différentes configurations et chemins de migration possibles. Un des objectifs de la simulation par dynamique moléculaire sera de fournir les informations utiles concernant la cinétique du défaut en suivant individuellement et pas-à-pas un atome évoluant dans le réseau cristallin.

Clack et Ackland [CLAR97] ont pu déterminer les chemins utilisés par l’auto-interstitiel lors de sa migration par la simulation de dynamique moléculaire sans pour autant dégager de mécanismes simples. Lee et *al.* [LEE98a] ont examiné les différents chemins possibles à partir de calculs statiques. Ils obtiennent une enthalpie d’activation pour l’auto-diffusion la plus basse dans le cas de l’état de charge neutre aux alentours de 4.24 eV en accord avec les valeurs expérimentales comprises entre 4.1 et 5.1 eV [BLOC93]. Enfin, ils concluent que les chemins T-X-T, T-H-T et X-H-X présentent des enthalpies d’activation équivalentes.

L’énergie de migration obtenue par Sinno [SINN98] est de 0.96 eV pour les interstitiels et de 0.46 eV pour les lacunes, valeur très proche des 0.43 eV obtenue par Maroudas [MARO92].

e- États de charge

A priori, pour un défaut donné, chaque état de charge doit avoir un coefficient d'énergie libre de migration qui est fonction de la position du niveau de Fermi. Par exemple, de récents travaux réalisés par Sharp *et al.* [SHAR02] ont montré que la diffusivité de I^+ , qui migre entre des sites interstitiels tétragonaux, dépend de E_f , alors que l'état neutre de I est indépendant de E_f . Ils obtiennent ainsi :

$$D_{I^0}^{SD}(n_i) = 44_{-39}^{+379} \exp\left(-\frac{4.56 \pm 0.241eV}{kT}\right) cm^2.s^{-1} \quad (2.33)$$

$$D_{I^+}^{SD}(n_i) = 177_{-126}^{+434} \exp\left(-\frac{4.74 \pm 0.13eV}{kT}\right) cm^2.s^{-1} \quad (2.34)$$

D'autre part, des expériences menées par Watkins *et al.* [WATK80] utilisant la résonance paramagnétique des électrons (EPR) et la spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) ont montré que l'énergie de migration de la lacune était dépendante de l'état de charge, ainsi l'énergie d'activation de migration de la lacune V^- , V^0 et V^{++} est estimée respectivement à $0.18 \pm 0.02eV$, $0.45 \pm 0.04eV$ et $0.32 \pm 0.02eV$. Cependant, il est difficile d'extrapoler ces résultats pour des températures élevées et en général on ne retient qu'une expression simplifiée de la dépendance en E_f de la diffusivité pour les différents états de charge, comme nous le faisons pour les concentrations.

2.3 Les mécanismes de diffusion

Les dopants sont des impuretés dont la configuration stable se situe sur des sites substitutionnels du réseau. Lorsque ces impuretés se positionnent sur un site dédié au silicium, elles deviennent actives et peuvent alors jouer leur rôle de dopant. Cependant la diffusion de ces impuretés n'est possible qu'en mettant en jeu les défauts ponctuels et intrinsèques du silicium. Ces défauts sont soit les lacunes, soit des auto-interstitiels, ce qui donne lieu à deux types de mécanismes élémentaires de diffusion que nous allons maintenant présenter.

2.3.1 Mécanisme lacunaire

Le mécanisme lacunaire est illustré sur la figure 2.8. L'impureté ne peut diffuser que si une lacune se présente en position de premier voisin. La diffusion s'effectue par échange de sites entre l'impureté et la lacune. Dans le cas le plus général, cette lacune peut ensuite s'éloigner de l'atome d'impureté par échange avec les atomes de silicium voisins. Le processus doit alors se renouveler pour que l'impureté dopante effectue un saut supplémentaire. Ce mécanisme lacunaire simple est par exemple responsable de la diffusion des espèces substitutionnelles dans les métaux. [SIMM60]

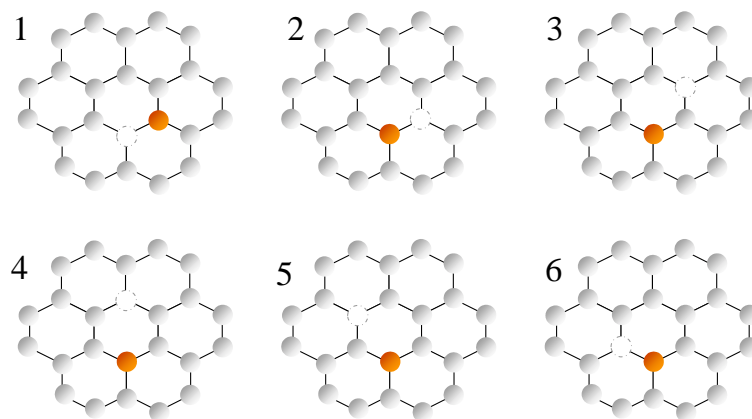


FIG. 2.8 – Schéma de principe illustrant la migration du dopant selon le mécanisme lacunaire.

Le cas du silicium est en revanche différent. La lacune va rester liée à l'impureté et c'est le complexe dopant-lacune qui va diffuser en tant que tel dans le réseau cristallin du silicium. Ce fut Masayuki Yoshida [YOSH74] puis plus tard Fair et Tsai [FAIR77] qui décrivent les premiers le mécanisme de diffusion par paire dopant-lacune. En effet, le processus ne se suffira pas d'un simple échange de position, mais en raison de la forte

énergie de liaison existante entre la lacune et le dopant, cette lacune se déplacera le long de l'hexagone pour revenir de l'autre côté du dopant et ainsi recommencer un cycle. La diffusion des impuretés dopantes se fait alors uniquement par l'intermédiaire de la migration des complexes dopant-lacune. Ce mécanisme permet de plus longues distances de migration que via le simple échange de site mais surtout le flux de dopant qui en résulte se dirige dans la même direction que le flux de lacune. Alors que dans le cas du mécanisme d'échange mutuel, le flux de lacune est opposé au flux de dopant. On peut résumer ce mécanisme par la réaction suivante :



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

Xie *et al.* [XIE99] ont réalisé des calculs ab-initio pour estimer l'énergie de migration de la paire Arsenic-Lacune (cf fig. 2.9). D'après leurs calculs, la barrière énergétique pour que l'arsenic et la lacune échangent leurs positions est de 0.55 eV . La lacune doit ensuite franchir des barrières de potentiel de 0.92 , 0.35 puis enfin 0.23 eV pour passer respectivement en position de deuxième, troisième voisin puis pour repasser en position de deuxième voisin. L'énergie de migration du complexe entier As-V est estimé à 1.19 eV et l'énergie de liaison du complexe est de $E_b = 1.21 \text{ eV}$. Cette énergie de liaison est proche de la valeur 1.20 eV obtenue expérimentalement par Hirata *et al.* [HIRA69] et de 1.23 eV obtenue théoriquement par Nicholas *et al.* [NICH89].

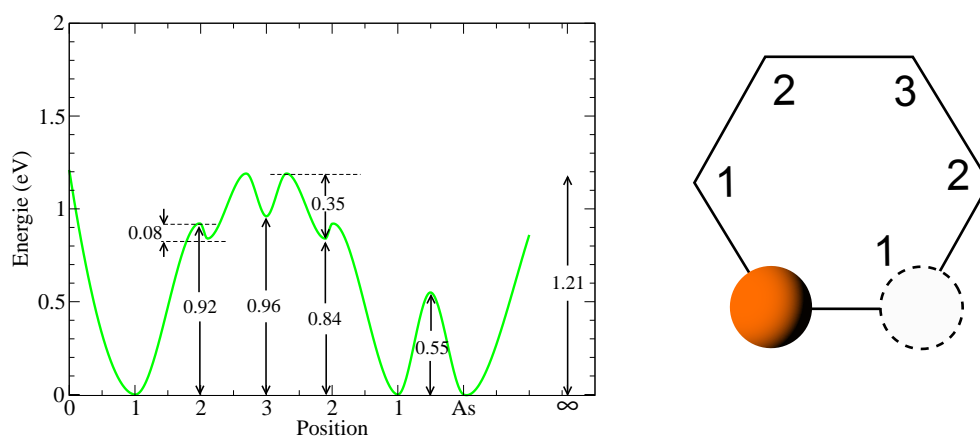


FIG. 2.9 – Diagramme de l'énergie potentielle pour la paire As-V en fonction de la séparation de l'atome d'arsenic et de la lacune (d'après [XIE99])

2.3.2 Mécanisme interstitiel

Le second mécanisme intervenant dans la diffusion des impuretés dopantes utilise les auto-interstitiels de silicium. Nous allons décrire les deux principaux mécanismes interstitiels. Le premier est analogue à la diffusion via les lacunes présenté précédemment, c'est à dire que la paire dopant-auto-interstitiel va migrer en tant qu'entité propre pour finalement se dissocier. Le second mécanisme est un mécanisme dissociatif. Ces mécanismes se produisent pour des impuretés dont le site stable est un site substitutionnel où elles sont relativement immobiles mais avec une probabilité non négligeable d'existence en site interstitiel avec un coefficient de diffusion élevée.

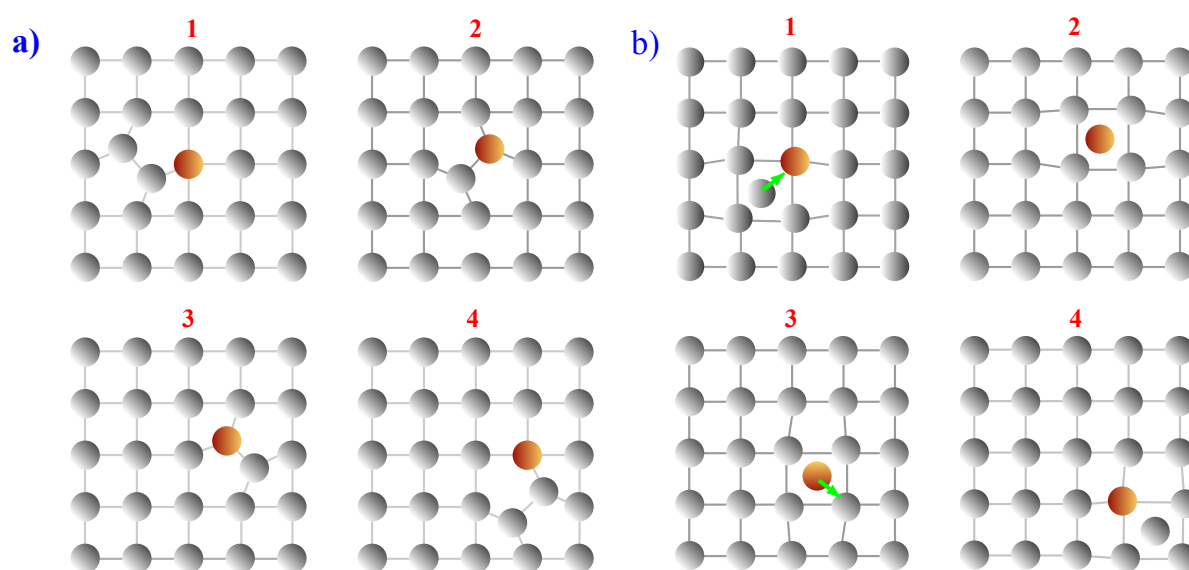


FIG. 2.10 – Schéma de principe de migration du dopant via les mécanismes interstitiels : a) migration par paire ; b) mécanisme de kick-out.

La figure 2.10.a illustre le mécanisme de diffusion par paire assistée par les auto-interstitiels. Quand un auto-interstitiel arrive au voisinage d'une impureté substitutionnelle, il peut interagir avec elle pour former une paire dopant-interstitiel. L'auto-interstitiel et l'atome de dopant se partagent alors un site du réseau et cette entité est appelé un interstitiel mixte dissocié. Cette paire peut ensuite diffuser suivant la séquence de saut décrite sur la figure 2.10.a. La modélisation de ce mécanisme se fait par la réaction :



La deuxième possibilité illustré en figure 2.10.b, a été proposé par Gösele *et al.* [GOSE79] [GOSE80] sous l'appellation de "kick-out". Par ce mécanisme, un auto-interstitiel éjecte une impureté substitutionnelle de son site, conduisant à la formation d'une impureté

interstitielle. Cette impureté migre rapidement pour à son tour repasser en site substitutionnel en délogeant un atome de silicium de son site substitutionnel.



Il est par ailleurs intéressant de remarquer que le mécanisme de diffusion des impuretés substitutionnelles assisté par les auto-interstitiels est identique au mécanisme de kick-out en faisant l'hypothèse que l'impureté reste liée au réseau. De fait, ces deux mécanismes introduits et décrits dans des contextes différents conduisent aux mêmes équations de continuité et il n'est en général pas aisé ni souvent pertinent, de les distinguer.

Windl *et al.* [WIND99] ont réalisé des calculs de dynamique moléculaire pour déterminer les différentes positions que pouvaient prendre le dopant au cours d'un saut élémentaire de diffusion. Ils en déduisent alors en fonction de la position, l'énergie libre du système.

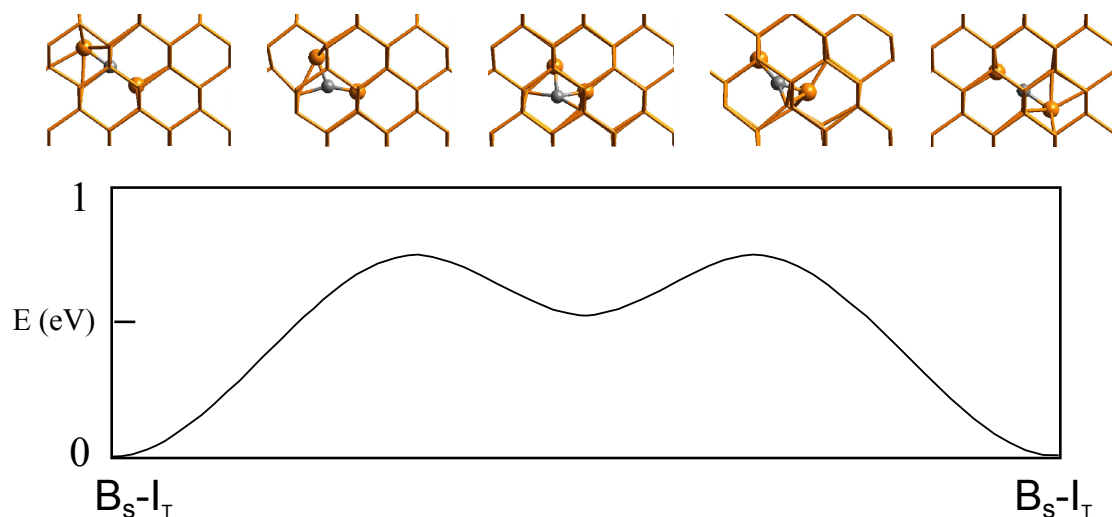


FIG. 2.11 – Simulation par calculs de dynamique moléculaire de la diffusion du bore via le mécanisme de kick-out d'après [WIND99]. Le diagramme du bas représente l'évolution de l'énergie potentielle de la paire BI lors du passage d'une configuration BI tétragonale à une autre. L'énergie de migration pour la paire BI est ici estimée à 0.7 eV.

On peut voir sur la figure 2.11 l'illustration du mécanisme de kick-out et de la variation de l'énergie libre de Gibbs au cours de cette migration. L'atome de bore est chassé de sa position substitutionnelle pour passer en position interstitielle. On s'aperçoit de plus sur le diagramme énergétique, que l'atome de bore passe par une configuration métastable avant de revenir en position stable.

Il existe de nombreuses autres façons pour une impureté de se déplacer dans un cristal mais si on se focalise uniquement sur le cas particulier des dopants, qui sont, rappelons le, des impuretés stables en site substitutionnel, il n'existe que ces deux mécanismes

atomistique de migration, les autres sont marginaux. En revanche, comme nous avons pu le voir précédemment, une impureté peut posséder plusieurs positions métastables. Il existe alors une multitude de chemins de migration. La figure 2.12 illustre pour le bore, une seconde façon pour le bore de migrer de position interstitielle en position interstitielle.

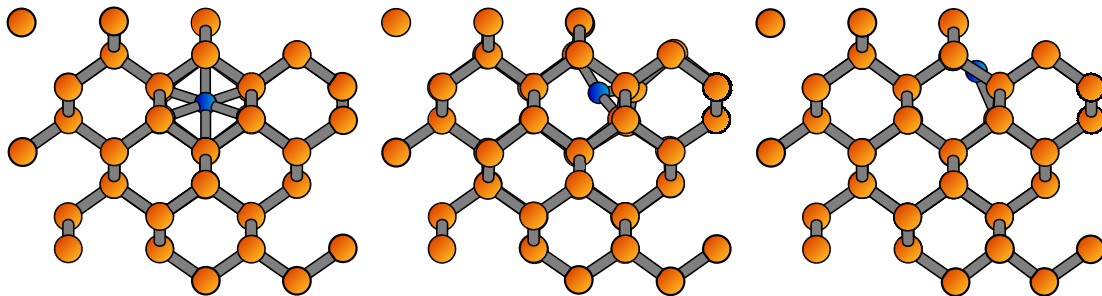


FIG. 2.12 – *Simulation par calculs de dynamique moléculaire de la diffusion du bore se déplaçant de position interstitielle en position interstitielle [WIND99].*

L'ensemble des chemins de migration pour le couple BI sera modélisé en utilisant une seule et unique équation globale. Il faut aussi préciser que d'un point de vue strictement mathématique, les mécanismes lacunaire et interstitiel, sont traités de la même façon, c'est-à-dire en utilisant les lois de Fick énoncées au début de ce chapitre.

2.4 Diffusion des dopants

Après avoir décrit les mécanismes atomiques de diffusion des dopants et établi le lien étroit entre les dopants et les défauts ponctuels dans leurs migrations, nous allons maintenant aborder plus spécifiquement les paramètres physiques liés à la diffusion de l'impureté dopante.

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

Nous avons décrit les deux mécanismes atomiques de migration des dopants via la formation de paires dopant-défaut. Nous verrons qu'un dopant n'utilise pas dans la même proportion l'un ou l'autre des mécanismes. Le bore et le phosphore utilisent préférentiellement le mécanisme interstitiel alors que l'antimoine migre plutôt via un mécanisme lacunaire. Le paramètre f_I typique d'un dopant, caractérise la proportion que va prendre le mécanisme interstitiel dans l'ensemble des mécanismes de migration du dopant. Nous aborderons pour chacun des dopants les caractéristiques des paires dopant-défaut en précisant leurs énergies de formation et les différents états de charges possibles. Finalement nous traiterons du cas particulier des très fortes concentrations de dopant en décrivant les problèmes liés à la solubilité limite et à la percolation.

2.4.1 Coefficient de diffusion intrinsèque

Le prédépôt de dopants sur du silicium était une technique de dopage souvent utilisée avant la mise au point des implantateurs. Cette méthode consiste à utiliser une couche superficielle fortement dopée et à chauffer à haute température pour laisser le dopant pénétrer par diffusion à l'intérieur du silicium. Bien que cette étape ne présente plus un grand intérêt d'un point de vue technologique, elle constitue toujours un apport significatif dans la compréhension des mécanismes de base de la diffusion et un très bon test pour valider dans un premier temps la physique d'un modèle de diffusion.

La diffusion des dopants par prédépôt dans le silicium peut se faire sous de nombreuses conditions différentes. Le profil final de dopant ayant diffusé dans le silicium est fortement conditionné par les paramètres technologiques reliés à la surface. On obtient, par exemple, des profils très différents lorsque la concentration de surface est faible ou très forte. L'ambiance gazeuse (oxygène ou azote), va elle aussi favoriser ou non l'incorporation du dopant dans le silicium. Dans tous les cas, le paramètre important responsable de l'accélération

ou du ralentissement de la diffusion des dopants, est la concentration locale de défauts ponctuels incorporés lors de la diffusion du dopant.

Les figures 2.13 présentent pour le phosphore et pour le bore, des profils de concentration issus d'un dopage par prédépôt obtenus soit en faisant varier la concentration de surface pour le phosphore (fig 2.13a.) soit en faisant varier la concentration de surface et la température pour le bore (fig 2.13a.) :

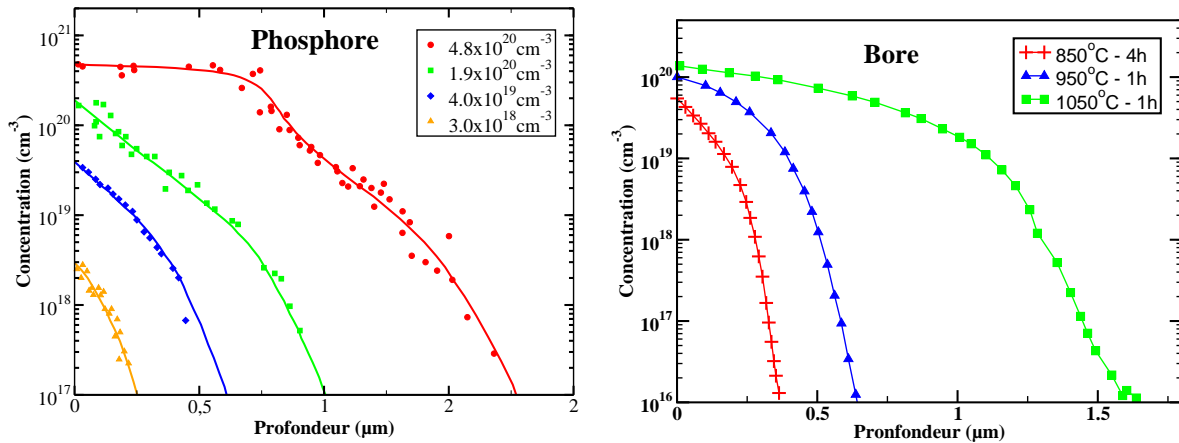


FIG. 2.13 – a) Profils de prédépôt de phosphore à 900°C pour plusieurs concentrations de surface (d'après [MATS76]) et b) profils de prédépôt de bore obtenus en faisant varier la température de recuit et la concentration de surface. (d'après [ORR88])

Lorsque la concentration de dopant est en dessous de la concentration intrinsèque de porteurs n_i , le profil de concentration du dopant résultant d'un prédépôt est alors directement donné par une distribution analytique calculée à partir de l'équation de Fick et en utilisant un coefficient de diffusion constant. Cette distribution est donnée par :

$$C(x, t) = C^{surf} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right) \quad (2.38)$$

Dans l'équation 2.38, le coefficient de diffusion D_i obtenu dans ces conditions intrinsèques est appelé le coefficient de diffusion intrinsèque et est utilisé comme point de référence dans les différents calculs de la diffusion.

On retrouve effectivement sur la figure 2.13.a pour le profil de phosphore avec une concentration de surface de 3.10^{18}cm^{-3} inférieure à la concentration intrinsèque (n_i (à $T = 900^{\circ}\text{C}$)= 4.10^{18}cm^{-3}), le comportement décrit par l'équation 2.38. Cependant, pour une concentration supérieure à la concentration intrinsèque le profil de phosphore ou de bore obtenu s'écarte fortement de la distribution 2.38.

On remarque notamment dans le cas des prédépôts de phosphore, une inflexion dans les profils où la concentration de surface dépasse $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. L'explication de cette inflexion dans les profils de prédépôts de phosphore a été apportée par Yoshida *et al.* [YOSH74]. Son explication qui prenait originellement uniquement l'exemple du couplage du phosphore avec les lacunes, reste tout à fait valable si on considère le couplage du phosphore avec les auto-interstitiels. En effet, l'idée fondamentale de ce modèle est que, en raison de la forte énergie de liaison existant d'une part entre les interstitiels et les atomes de phosphore substitutionnels et entre les lacunes et le phosphore d'autre part, la diffusion du phosphore dans le silicium ne s'effectue que par l'intermédiaire de la migration des complexes phosphore-lacune (P,V) et phosphore-interstitiel (P,I). Dans ce modèle de diffusion par paire, les auteurs supposent que les paires PI sont toujours en équilibre local avec les atomes de phosphore substitutionnels et les interstitiels libres. Donc un gradient d'impuretés entraîne obligatoirement un gradient de paires PI et donc une diffusion de ces paires sous l'effet de leur gradient. Le flux de PI vers l'intérieur de l'échantillon occasionne une augmentation locale de la concentration de paire PI dans les zones à faible concentration de phosphore et donc un déséquilibre entre les différentes espèces.

Afin de rétablir l'équilibre local, une fraction de paire PI doit se dissocier pour libérer des atomes de phosphore substitutionnels, mais dans le même temps cette dissociation entraîne également la libération d'auto-interstitiels constituant les paires (P,I) et donc la production d'interstitiels libres hors équilibre. Lorsque la concentration de phosphore est élevée, la concentration de paire PI qui se dissocient est beaucoup plus importante que la concentration à l'équilibre thermique des interstitiels et l'on obtient donc une forte sursaturation en interstitiels libres. Comme les monocristaux de silicium sont de très bonne qualité cristalline, il existe très peu de sites d'annihilation pour ces interstitiels hors équilibre qui peuvent donc diffuser loin dans le volume du cristal, ce qui explique la grande portée de l'accélération de la diffusion des impuretés liée à la présence de ces interstitiels en sursaturation.

Cependant, une forte proportion des interstitiels libérés va diffuser vers la surface de l'échantillon qui joue le rôle d'un puits infini de centres de recombinaison des défauts et qui maintient donc à cet endroit l'équilibre thermique de la concentration en interstitiels. La sursaturation en volume s'accompagne donc d'un flux important d'interstitiels vers la surface. A cause du fort couplage existant entre les interstitiels et les atomes de phosphore, ce flux d'auto-interstitiel entraîne avec lui une proportion non négligeable d'atomes d'impuretés, créant ainsi une contribution négative au flux total d'impuretés, ce qui explique l'apparition de l'inflexion dans les profils de phosphore avec la zone à fort gradient en

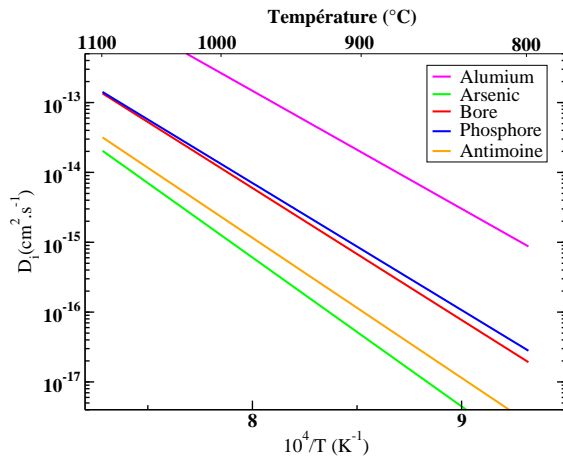
surface. Cette démonstration reste valable dans le cas d'autres dopants comme le bore ou l'arsenic, mais pour ces deux dopants, le couplage avec les défauts ponctuels étant plus faible, cette contribution est moins apparente [MATH82a].

Expérimentalement, le coefficient de diffusion intrinsèque est déterminé dans des conditions de recuits sous ambiance neutre, en évitant soigneusement divers effets tels que les contraintes thermiques, ou la contamination de surface. De plus, on utilise généralement un substrat de type FZ (Float Zone) pour éviter aussi tous les effets dû à l'oxygène contenu dans des substrats de silicium de moins bonne qualité de type CZ (Czochralski).

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

$$D_i = D_{i0} \exp\left(-\frac{Q_A}{kT}\right) \quad (2.39)$$

où D_{i0} est considéré comme une constante et est appelé le facteur de fréquence ou le facteur d'entropie car il est relié à la fréquence de saut atomique du dopant (cf eq. 2.27) ainsi qu'à l'entropie générée par un atome qui franchit une barrière de potentiel pour passer d'un site stable à l'autre (se reporter à la Figure 2.5). On appelle Q_A l'énergie d'activation.



Dopant	D_i ($cm^2 \cdot s^{-1}$)	Ref.
B	$7.87 \cdot \exp\left(-\frac{3.75eV}{kT}\right)$	[HADD00]
As	$68.6 \cdot \exp\left(-\frac{4.23eV}{kT}\right)$	[ARMS62]
P	$2.53 \cdot \exp\left(-\frac{3.61eV}{kT}\right)$	[HADD00]
Sb	$12.9 \cdot \exp\left(-\frac{3.98eV}{kT}\right)$	[FULL56]
Al	$4.73 \cdot \exp\left(-\frac{3.35eV}{kT}\right)$	[KRAU02]

FIG. 2.14 – Coefficients de diffusion intrinsèque des principaux dopants utilisés en micro-électronique.

2.4.2 États de charge

Les états de charges de chacune des espèces jouent un rôle non négligeable dans la diffusion. Le dopant pour diffuser va se lier avec un défaut ponctuel du silicium pour former une paire dopant-défaut. Au cours de ce paragraphe, nous étudierons plus précisément

quels vont être les différents états de charges possibles pour chacune de ces paires en donnant un rapide aperçu des publications et résultats expérimentaux établis par le passé. Bien entendu, le bore étant un accepteur et le phosphore ou l'arsenic étant des donneurs, les états de charges seront différents selon la nature du dopant.

a- Cas du bore

Le résultat de la capture d'un interstitiel par un atome de Bore, va entraîner la formation de la paire BI [TROX80] [WATK80]. Cette paire peut exister sous trois états de charges différents notés BI^+ , BI^0 et BI^- . Les études par EPR, ENDOR et photoexcitation ont révélé une configuration (C_{1h}) à faible symétrie pour l'état de charge neutre [WATK75] et une instabilité de ce niveau. De fortes preuves montrent que les niveaux (0/-) et (+/0) présentent un comportement de type U-négatif entraînant une inversion de ces niveaux. Ainsi on retrouve le niveau accepteur (0/-) au-dessous du niveau donneur(0/+)[WATK80][HARR87]. La position de ces niveaux étant estimée respectivement à $\sim E_c - 0.45$ eV et $\sim E_c - 0.13$ eV. (voir la représentation en fig. 2.15)

Watkins a observé la disparition du spectre EPR associé aux lacunes devenues mobiles, aux alentours de 180K pour des échantillons de silicium irradiés au bore [WATK65]. Pendant ce processus, un autre pic dans le spectre EPR apparaît alors, associé au complexe bore-lacune (BV) [WATK76] [SPRE85], on montre ainsi qu'un atome de bore en position substitutionnelle peut piéger les deux types de défauts intrinsèques du silicium. Des mesures EPR complémentaires [WATK75] et DLTS [BAIN85] indiquent que le spectre des paires BV disparaît aux environs de la température ambiante.

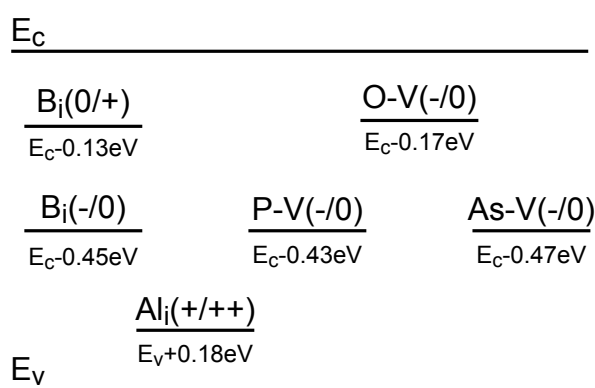


FIG. 2.15 – Niveaux obtenus par DLTS du défaut B_i , des centres E (PV et AsV), du centre A (OV) et du défaut Al_i . (d'après [TIPP87]).

b- Cas du phosphore

Lorsque l'on irradie par électrons des échantillons de silicium (FZ) de type n, on observe l'apparition d'un type de défauts appelé centre-E [KIMM77] [WATK64] [BROT82]. Ce type de défaut donne naissance à un niveau accepteur situé à $\sim 0.44eV$ en dessous de la bande de conduction. Le centre-E consiste en l'association d'une lacune et d'un atome du groupe V (P-V, As-V, Sb-V selon le type de dopant utilisé). Si on considère le cas du phosphore, la paire PV peut être décrite comme l'association d'une lacune avec une atome substitutionnel de phosphore. Le niveau accepteur est situé à $E_c - 0.43eV$ (voir fig. 2.15). Les études par irradiations électroniques réalisées par Hirata *et al.* [HIRA69] ont montré qu'il y avait deux états de charges pour la paire phosphore-lacune : $(PV)^0$ et $(PV)^-$. Ils ont obtenu des enthalpies de migration respectivement égales à $H_{(PV)^0}^m = 0.94eV$ et $H_{(PV)^-}^m = 1.25eV$ pour des températures comprises entre 150 et 250°C. Elkin et Watkins [ELKI68] ont présenté des données comparables à Hirata en identifiant ces paires PV comme étant dans leur état de charge neutre. De même, Kimmerling *et al.* [KIMM75] ont publié une valeur de 0.92 eV pour l'enthalpie de migration de la paire PV^0 , montrant de plus que la différence des énergies de migration des centres E^0 et E^- , de l'ordre de 0.3 eV était due essentiellement à la différence entre leurs énergies de liaison.

En ce qui concerne la formation de paires Phosphore-Interstitial (PI), il n'existe pas, à notre connaissance, de référence bibliographique, ce qui est paradoxal puisque la diffusion du phosphore se réalise préférentiellement via un mécanisme interstitiel (voir partie suivante).

c- Cas des autres dopants

Nous avons vu que les centres E pouvaient être caractérisés par DLTS. Pour l'arsenic, on attribue le niveau $E_c - 0.47eV$ à la paire As-V. tandis que pour l'antimoine, la paire Sb-V donne un niveau à $E_c - 0.44eV$ (voir fig. 2.15).

L'aluminium dans le silicium est un dopant de type p, tout comme le bore mais il est utilisé pour le dopage de jonctions profondes plutôt qu'en microélectronique. L'atome de dopant en site interstitiel Al_i va se positionner préférentiellement en position tétragonale T_d et est à l'origine du centre Si-G18 dans le spectre EPR correspondant à l'état de charge 2+ du défaut [BROW79]. Le niveau $E_v + 0.18eV$ dans le spectre DLTS a été identifié comme issu du second état donneur (+/++) [TROX79] [ABDU94]. Le défaut

Al_i est stable jusqu'à environ 200°C, puis il est remplacé par les défauts G19-G21 qui ont été associés à la paire $Al_i - Al_s$.

2.4.3 Fraction f_I

La diffusion d'une impureté substitutionnelle telle qu'un atome de dopant, ne peut se réaliser sans se coupler avec un défaut ponctuel du silicium. La contribution relative pour un dopant donné, de chacun des deux mécanismes (lacunaire et interstitiel) devient alors une propriété fondamentale qui permet de prévoir le comportement d'un dopant lors de procédés de fabrication où la présence de l'une ou l'autre des populations de défauts ponctuels est favorisée. Avant d'exposer les différentes expériences qui ont permis d'extraire ces coefficients des différentes contributions pour chacun des dopants [GOSS97], il est nécessaire de rappeler quelques définitions.

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

$$D_A = \sum_X d_{AX} \frac{[AX]}{[A]^{tot}} \quad (2.40)$$

où X est l'un des types de défauts ponctuels. $[AX]$ et d_{AX} représentent la concentration et le coefficient de diffusion de la paire AX. $[A]^{tot}$ est la concentration totale de dopant. On définit par le coefficient f_X la proportion d'un des mécanismes utilisé dans la diffusion du dopant :

$$f_X \triangleq \frac{d_{AX} ([AX]^{eq} / [A]^{tot})}{D_A^{eq}} \quad (2.41)$$

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

$$\frac{D_A}{D_A^{eq}} = f_I \frac{[AI]}{[AI]^{eq}} + f_V \frac{[AV]}{[AV]^{eq}} \quad (2.42)$$

avec $f_I + f_V = 1$.

Les deux cas extrêmes pour la diffusion par paire dopant-défaut ont alors pour signification :

- $f_I = 1$: le dopant diffuse uniquement via le mécanisme interstitiel.

- $f_V = 1$: le dopant diffuse uniquement via le mécanisme lacunaire.

Nous allons par la suite présenter comment ont été déterminés les coefficients f_I des principaux dopants. Leur diffusion présentant des comportements très différents les uns des autres, nous allons tout d'abord aborder les quelques caractéristiques essentielles reliées à l'ambiance gazeuse lors d'un recuit.

Lorsque l'on réalise un recuit oxydant, la diffusion des dopants est perturbée par la génération et la formation de défauts d'empilement induits par l'oxydation (oxidation stacking faults, OSF). Ces défauts que l'on peut observer par TEM à la surface de l'échantillon [THOM63] ont été identifiés comme étant de nature interstitielle. Le recuit oxydant va en effet injecter des interstitiels dans le silicium et ainsi favoriser la diffusion des dopants utilisant majoritairement le mécanisme interstitiel et ralentir la diffusion des dopants migrant préférentiellement via un mécanisme lacunaire [HU74].

La nitruration du silicium réalisée dans une ambiance de NH_3 donne un effet opposé à l'oxydation en terme de diffusion des dopants et de formation de défauts d'empilement. Les fautes d'empilement vont, dans ce cas, se dissoudre plus rapidement, à cause de la présence d'une sursaturation lacunaire et donc d'une sous-saturation en interstitiel. Ainsi les dopants présentant une diffusion où le mécanisme dominant est plutôt interstitiel seront retardés tandis que ceux présentant un f_V proche de l'unité subiront une accélération de la diffusion.

Ural *et al.* [URAL99] ont utilisé à leur avantage les propriétés concernant l'ambiance gazeuse du recuit. Par ce biais, ils ont pu déterminer la contribution de chacun des deux mécanismes (lacunaire ou interstitiel) dans la diffusion des dopants. Partant d'un même profil de concentration, ils ont réalisé pour les quatre principaux dopants, trois différents recuits : sous ambiance neutre, sous NH_3 et sous O_2 . Leurs résultats à $1000^\circ C$ sont rassemblés dans la figure 2.16 :

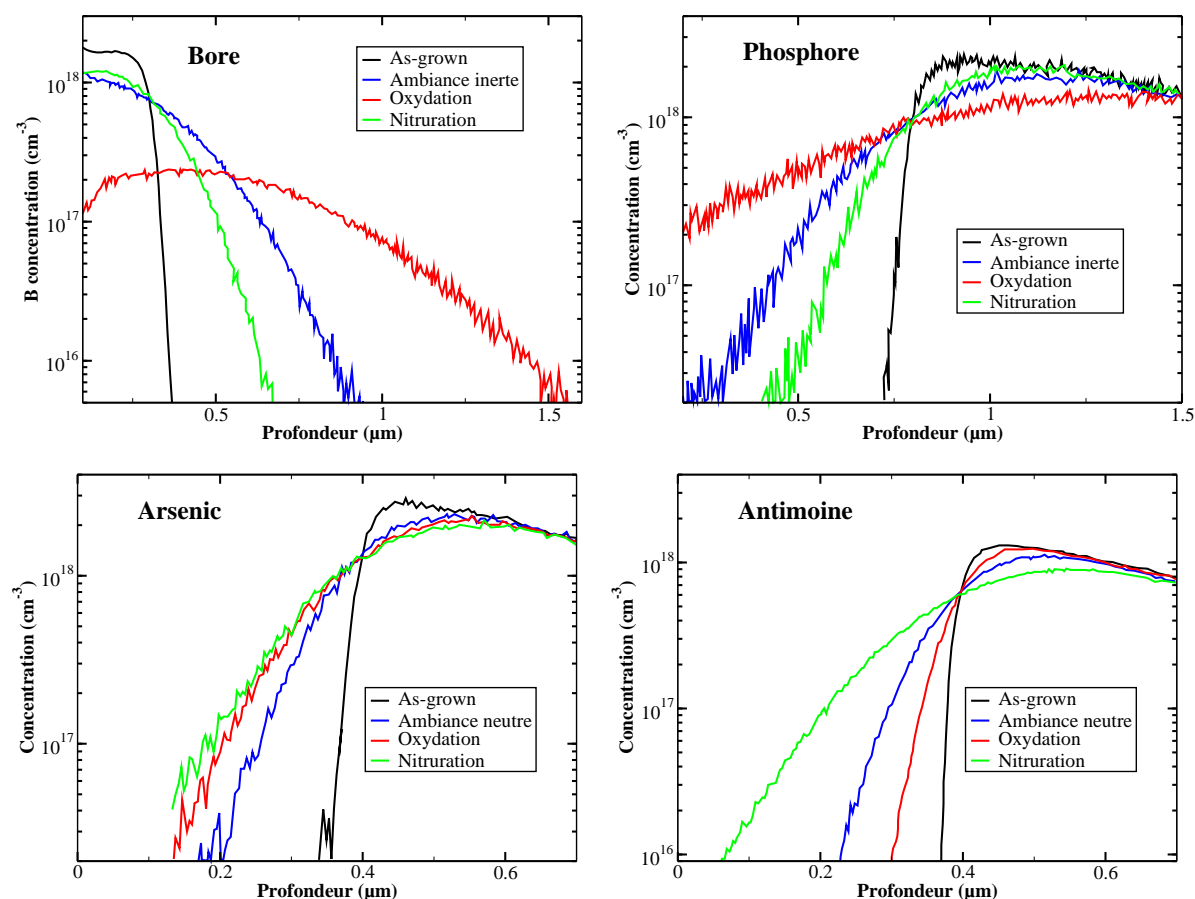


FIG. 2.16 – Différence de comportements du bore, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine au cours de recuits sous différentes ambiances gazeuses à 1000°C pendant 5h (d'après [URAL99] [URAL01b]).

On a depuis longtemps observé lors de recuits sous ambiance oxydante une forte accélération de la diffusion du bore, du phosphore et de l'arsenic par rapport à la diffusion dans des conditions intrinsèques [WILL69] [MASE76] [LIN81]. Ce phénomène est appelé l'OED pour Oxidation Enhanced Diffusion. Le degré d'accélération par rapport à la diffusion intrinsèque dépend principalement de trois facteurs qui sont l'espèce dopante ($B > P \gg \text{As}$), le temps de diffusion et l'orientation cristalline du silicium. Ce facteur d'accélération peut atteindre un facteur de dix pour la diffusion du bore à 850°C sous ambiance d'oxygène sec [ANTO78]. Cette accélération de la diffusion du bore et du phosphore en présence d'une sursaturation en interstitiels traduit le fait que ces dopants utilisent majoritairement le mécanisme de couplage avec un interstitiel pour diffuser. En revanche, dans les mêmes conditions d'oxydation qui conduisent à l'OED du Bore et du Phosphore, un retard dans la diffusion de l'antimoine [MIZU81] que l'on appellera ORD pour Oxidation Retarded Diffusion est observé. L'antimoine diffuse préférentiellement via un mécanisme de couplage avec les lacunes.

A l'inverse, lors du recuit sous NH_3 , la diffusion du bore et du phosphore est ralentie, elle est accélérée dans le cas de l'antimoine. Le cas de l'arsenic est plus délicat car dans les deux cas on observe une accélération de la diffusion par rapport au recuit sous atmosphère neutre.

Finalement, Ural *et al.* obtiennent les différentes valeurs de f_I pour les quatre principaux dopants (fig. 2.17) :

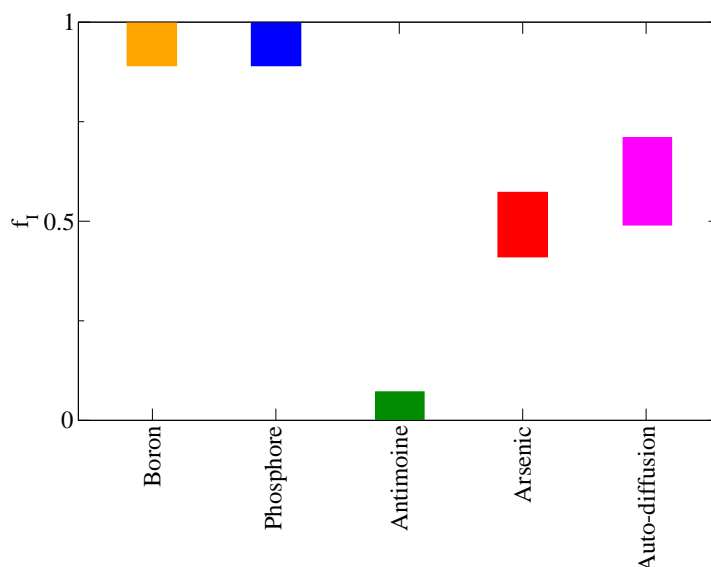


FIG. 2.17 – Estimation des coefficients f_I pour le bore, le phosphore, l'antimoine, l'arsenic et dans le cas de l'auto-diffusion du silicium [URAL99].

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

2.4.4 Diffusion à très forte concentration de dopant

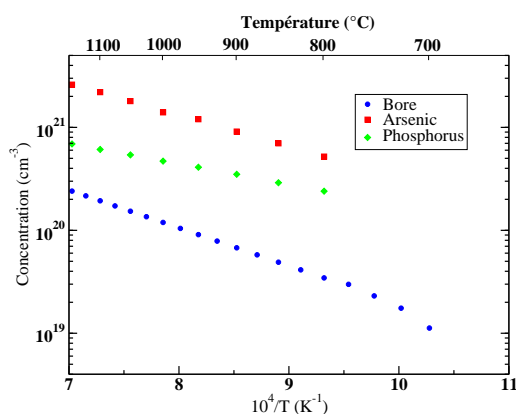
Les mécanismes de diffusion présentés auparavant sont basés sur l'hypothèse que la concentration du dopant est située au-dessous de $2 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$. Au delà de cette limite, de nouveaux phénomènes sont à prendre en considération comme la formation de précipités ou l'apparition d'une très forte accélération de la diffusion s'expliquant par la théorie de la percolation. Nous allons donc décrire les particularités de ces mécanismes en insistant toutefois sur le fait que ces phénomènes sont des phénomènes à seuil et sont par conséquent négligeables au-dessous d'une concentration critique.

a- La solubilité limite

L'un des objectifs pour augmenter les performances des transistors, est d'accélérer la vitesse de commutation de l'état passant à l'état bloqué. Pour cela, il faut réduire verticalement et horizontalement la taille des dispositifs. Pour autant, il ne faut pas réduire la quantité de charges ni dans la source, ni dans le drain, ni dans le canal sous peine de voir la résistance du système croître. On crée donc des charges dans la source dans le drain et le canal en ajoutant des atomes dopants à la matrice de silicium.

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

Les technologies actuelles sont malheureusement à la limite de la solubilité limite des dopants classiquement utilisés. Malgré les nombreux tests pour trouver d'autres types d'atomes dopants, aucun élément ne permet pour le moment d'augmenter les concentrations de charges. L'augmentation des concentrations en atomes dopants entraîne, avec les technologies actuelles, une perte de la charge totale, une augmentation de la résistance et une diminution des performances potentielles des transistors. La solubilité limite est à la fois fonction du dopant et de la température. On utilise le plus souvent une loi d'Arrhénius pour quantifier cette concentration limite :



Dopant	C^{sol} (cm ⁻³)	Ref.
B	$9.2 \times 10^{23} \cdot \exp\left(-\frac{0.73eV}{kT}\right)$	[SOLM90]
As	$1.3 \times 10^{23} \cdot \exp\left(-\frac{0.42eV}{kT}\right)$	[NOBI94]
P	$2.5 \times 10^{23} \cdot \exp\left(-\frac{0.62eV}{kT}\right)$	[SOLM96]
Sb	$3.8 \times 10^{21} \cdot \exp\left(-\frac{0.56eV}{kT}\right)$	[NOBI89]

FIG. 2.18 – Solubilité limite des principaux dopants entre 700 et 1100°C .

b- La percolation

La théorie du couplage par paire dopant-défaut présentée par Yoshida [YOSH74] permet de bien expliquer l'inflexion située sur les profils de prédépôts de phosphore et qui se produit lorsque la concentration de surface est relativement importante (voir figure

2.13b)). En revanche, aucune explication n'est apportée à l'apparition brutale d'un plateau pour des concentrations très élevées de phosphore (aux environs de $2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Ce plateau est synonyme d'une très forte accélération du dopant dans le silicium et apparaît brutalement lorsque la concentration de surface franchit un seuil limite.

Larsen *et al.* [LARS93] ont étudié la variation du coefficient de diffusion des principaux dopants pour des concentrations de porteurs très fortes. Ils observent ainsi un brusque changement de comportement du coefficient de diffusion lorsque la concentration de porteurs dépasse la limite des $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (se reporter à la figure 2.20.a). En effet, avant ce seuil, ce coefficient suit une loi simple d'Arrhénius. En revanche, au-delà de cette limite, on assiste aussi bien pour l'arsenic que le phosphore ou l'antimoine, à une très forte augmentation. Mathiot *et al.* [MATH84] ont été les premiers à apporter une explication plausible basée sur des considérations physiques en utilisant la théorie de la percolation.

Pour bien comprendre ce qui se passe, regardons la maille hexagonale du silicium. Positionnons dans cette maille, un atome de phosphore noté P_1 en site substitutionnel ainsi qu'une lacune en position de premier voisin du phosphore. Comme indiqué précédemment, la lacune et le phosphore vont se coupler et échanger leur position. Si la lacune et le phosphore ré-échantent respectivement leur position, on retrouve alors la position initiale et donc il n'y a pas eu diffusion.

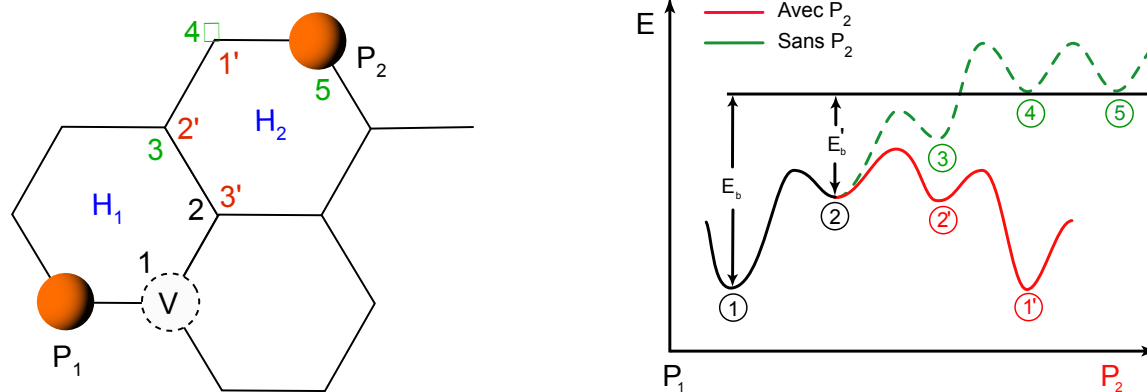


FIG. 2.19 – Séparation de la paire phosphore-lacune avec ou sans atome de phosphore en position de cinquième voisin (d'après [MATH84])

Pour que l'atome de phosphore se déplace véritablement dans la matrice, il faut que la lacune fasse le tour de l'hexagone H_1 . Cela est rendu possible car la lacune et le dopant sont liés. La position la plus éloignée pour le couple dopant-lacune se situe en position de troisième voisin. Une fois la lacune passé à la position 3, elle peut alors soit revenir de l'autre coté du phosphore et à nouveau échanger sa position avec le phosphore pour ainsi

le faire diffuser, soit passer en position 4 puis 5 et se séparer complètement de l'atome de phosphore pour diffuser seule.

Plaçons nous maintenant dans le cas d'une très forte concentration de dopant, où la probabilité que l'atome P_1 ait un atome P_2 en position de cinquième voisin ne soit plus négligeable. La figure 2.19 illustre en deux dimensions cette situation. Une fois la lacune ayant échangé sa position avec l'atome de phosphore P_1 , elle se retrouve en position de premier voisin. Elle va se déplacer sur l'hexagone H_1 et se retrouver successivement en position de deuxième puis troisième voisin. Mais on peut remarquer, que la position de troisième voisin pour le phosphore P_1 est aussi la position de deuxième voisin pour le phosphore P_2 . La lacune va alors pouvoir se lier plus facilement avec P_2 et se retrouver à nouveau en position de premier voisin (position 1') pour échanger sa position avec P_2 . Lorsque la concentration de dopant dans le silicium atteint ce seuil critique où il y a une très forte probabilité d'avoir deux atomes de phosphore en position de cinquième voisin, il existe alors un chemin infini sur lequel la lacune peut se déplacer librement et ainsi faire diffuser plus facilement le dopant.

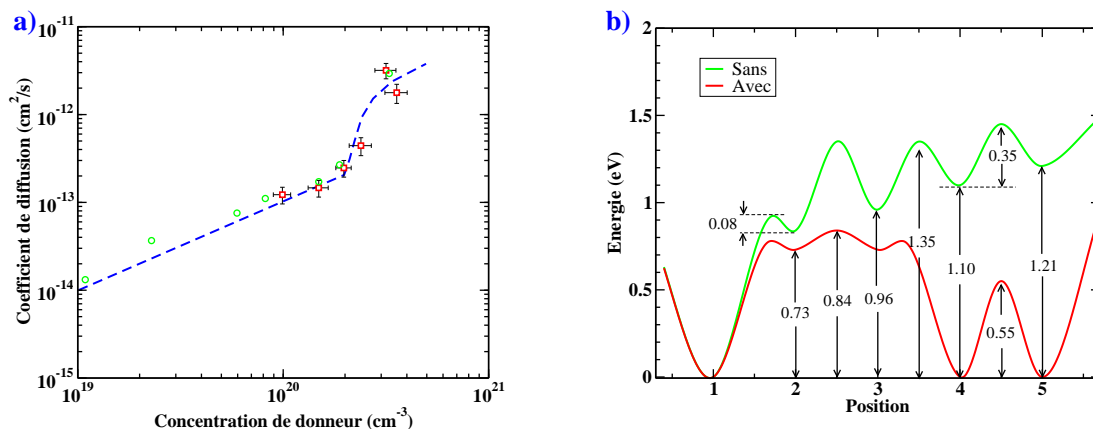


FIG. 2.20 – a) Coefficient de diffusion en fonction de la concentration de porteur (\circ d'après [FAIR81], \square d'après [LARS93]), la courbe en pointillé représente la prévision avec le modèle de percolation de Mathiot et al. [MATH84] b) Diagramme de l'énergie potentielle pour la paire As-V en fonction de la séparation de l'atome d'arsenic avec ou sans atome d'arsenic en position de cinquième voisin (d'après [XIE99])

La figure 2.20 illustre, d'un point de vue énergétique, le fait que la lacune a besoin de moins d'énergie pour se déplacer et que les positions 2 et 3 sont énergiquement équivalentes.

Ce qu'il faut retenir, c'est que le phénomène de percolation est un phénomène à seuil,

c'est à dire qu'il est totalement négligeable en dessous d'une concentration critique de dopant, mais qu'il devient prépondérant au-delà de cette limite. Celle-ci étant située à $2,5 \cdot 10^{20} \text{at/cm}^3$, on peut donc directement observer ce phénomène lors de prédépôts de phosphore ou d'arsenic car la solubilité limite de ces dopants se situe au-delà de la concentration seuil de percolation. En revanche, dans le cas d'un prédépôt de bore, la solubilité limite pour des températures comprises entre 800°C et 1100°C se situe au-dessous de $2 \cdot 10^{20} \text{at/cm}^3$ et empêche toute observation de la percolation. Dans le cas d'une implantation ionique, on peut obtenir une concentration de bore pouvant dépasser le seuil des $2,5 \cdot 10^{20} \text{at/cm}^3$ et observer ce phénomène de percolation du bore. Le seuil de concentration ne dépend ni de la température, ni du dopant implanté mais elle est basée sur des considérations purement géométriques de la structure cristalline du silicium. La probabilité d'activer le phénomène de percolation en fonction de la concentration de dopant est donnée par [STAU79] :

$$P_\infty = 0 \quad \text{pour } C_{Dop} < C_{Seuil} \quad (2.43)$$

$$P_\infty = \min \left[1, K \left(\frac{C_{Dop}}{C_{Seuil}} - 1 \right)^{0.4} \right] \quad \text{pour } C_{Dop} > C_{Seuil} \quad (2.44)$$

En revanche, le facteur d'accélération dû à la percolation est fonction de la température et du dopant. A l'intérieur de l'amas de percolation, l'énergie de formation effective de la lacune est diminuée par E'_b qui est égale à l'énergie de liaison entre l'impureté substitutionnelle et la lacune en second voisin. Ce facteur d'accélération F est égal à [MATH84] :

$$F = \exp \frac{E'_b}{kT} \quad (2.45)$$

Ce facteur affecte à la fois le flux des lacunes et le flux des impuretés substitutionnelles [MATH84]. Nous reviendrons plus en détails au chapitre 4 sur l'implication que va avoir ce phénomène sur les équations de diffusion.

2.4.5 Autres effets à considérer

Nous avons vu que la diffusion, pour de très fortes concentrations de dopant, était très largement affectée. Dans ce cas très particulier, les mécanismes fondamentaux qui régissent la diffusion sont très différents de ceux qui régissent la diffusion classique.

Il existe cependant d'autres phénomènes très souvent rattachés au domaine d'étude de la diffusion, qui vont aussi bouleverser la migration des dopants. Nous n'aborderons pas en détails ces phénomènes car ils sont en dehors du sujet de cette thèse qui consiste à

étudier le phénomène de diffusion pour des jonctions fines et ultra-fines. En revanche nous tenons à mentionner ces effets perturbateurs et à renvoyer le lecteur vers des références bibliographiques.

L'un des premiers effets qui va affecter les phénomènes physiques lors des procédés de fabrications et le fonctionnement du transistor est l'effet de contrainte. Ce domaine est extrêmement vaste car il couvre à la fois la génération et le calcul des contraintes, les effets mécaniques et électriques engendrés. Pour une bonne lecture sur le sujet, le lecteur pourra se tourner vers la thèse de Zelenka [ZELE01] pour le calcul de la génération de contrainte et vers les articles de Aziz et de Chaudhry *et al.* pour l'effet engendré par les contraintes sur les défauts et sur la diffusion des dopants [AZIZ01] [CHAU97].

Le second effet concerne l'utilisation de produits fluorés pour l'implantation de dopant comme le BF_2 . Sa masse étant plus élevée, le BF_2 va pénétrer moins profondément dans le substrat lors de l'implantation. Ce qui permet d'obtenir, à énergie d'implantation égale, des profils de bore plus proches de la surface que lors d'implantation de bore uniquement. Le fluor ainsi implanté va jouer un rôle perturbateur dans la diffusion qui reste encore très flou. Le BF_2 étant plus lourd, il va donc avoir tendance à générer plus de défauts, amorphisant ainsi plus rapidement le substrat. Cette amorphisation du substrat va être suivie d'une recristallisation par épitaxie en phase solide ne laissant dans cette zone qu'une infime partie des défauts générés limitant ainsi la diffusion. D'autre part, la diminution de la diffusion vient aussi du fait que le fluor va interagir avec les défauts ponctuels en piégeant les lacunes et les interstitiels [DOWN97] [MOKH02].

La présence d'une couche mince d'oxyde de silicium à la surface va aussi perturber le comportement de certains dopants. En effet, la solubilité limite des dopants n'étant pas identique dans le silicium et dans l'oxyde de silicium, on observe alors un phénomène de ségrégation. De plus, à l'interface Si/SiO_2 , pour des dopants tel que le phosphore [SCHW81], l'arsenic, l'antimoine [SAIH85] ou le BF_2 [KASN01], on observe le phénomène de "pile-up", où le dopant va rester piégé à l'interface. Ces deux phénomènes distincts prennent d'autant plus d'importance que les profils de dopants sont de plus en plus proches de la surface, pouvant entraîner des effets dramatiques sur les caractéristiques électriques du dispositif [VUON96].

2.5 Conclusion

Nous avons traité au cours de ce chapitre des éléments nécessaires à la compréhension de la théorie classique de la diffusion des dopants dans le silicium. Il est important de garder à l'esprit que ces mécanismes de diffusion mettent en jeu les interactions du dopant avec les défauts ponctuels présents dans le silicium. Nous avons donc pour cela rappelé les quelques propriétés intéressantes concernant ces défauts. Une des particularités souvent oubliée dans les nombreux modèles développés précédemment, concerne les différents états de charges existants aussi bien pour les défauts que pour les paires dopant-défaut. Nous avons par ailleurs montré que fondamentalement la diffusion des différents dopants reste identique et que seuls certains paramètres, certes influants, sont à modifier, comme le coefficient de diffusion intrinsèque D_i ou la contribution du mécanisme interstitiel f_I . Finalement, nous avons abordé le cas extrême, où la concentration de dopant est suffisante pour engendrer de nouveaux phénomènes qui bouleversent complètement le comportement du dopant et amènent à ajouter des équations supplémentaires dans la diffusion.

A partir des équations de Fick évoquées au tout début de ce chapitre, nous allons pouvoir développer un modèle classique de diffusion. Ce type de modèle existe depuis maintenant plus de vingt ans, et nous avons donc ré-adapté ces équations afin qu'elles puissent résoudre les problèmes particuliers impliquant des recuits rapides. L'ensemble de ce modèle est exposé dans la première partie du chapitre 4 de cette thèse.

Nous allons maintenant aborder le coeur de notre étude, à savoir la diffusion anormale du dopant après implantation. En effet, les éléments présentés précédemment ne sont pas capables de résoudre les problèmes rattachés à la réalisation de jonctions fines et donc de répondre aux besoins actuels en matière de simulation de diffusion pour des dispositifs avancés. On peut alors se demander quels sont les éléments et autres phénomènes physiques qui vont perturber la diffusion des dopants dans le silicium. Le chapitre suivant a donc pour objectif de répondre à cette question.

Chapitre 3

La diffusion hors équilibre après implantation ionique

Pour la simulation de la redistribution de dopants implantés à très faible bilan thermique, les modèles actuels atteignent leurs limites, en raison de la mauvaise description de l'évolution des défauts créés par l'implantation ionique au cours des recuits ultérieurs. En effet, cette diffusion est fortement influencée par l'évolution des défauts étendus présents au cours du recuit d'activation du dopant. Par conséquent, les simulateurs qui n'en tiennent pas compte sont incapables de prévoir la profondeur et le caractère abrupt des jonctions obtenues. La compréhension du rôle des défauts étendus dans la diffusion accélérée et transitoire du bore devient alors primordiale pour modéliser et simuler ce couplage.

Dans un premier temps, nous reviendrons rapidement sur l'implantation ionique en axant notre discours sur la génération de défauts au cours de cette opération. Dans un second temps, nous aborderons le devenir de ces défauts en commençant par l'effet que peut avoir la surface ou d'autres impuretés. Puis nous verrons aussi qu'il faut prendre en considération les différents types de défauts étendus qui peuvent se former tels que les agglomérats d'interstitiels, les défauts $\{113\}$ et éventuellement les boucles de dislocation parfaites et fautées. Au cours du recuit, la population de ces défauts va évoluer en échangeant des atomes de silicium et suivre une croissance de type maturation d'Ostwald. La force motrice de ce mécanisme provenant de la réduction de l'énergie de formation de ces défauts consécutive à l'augmentation de leur taille et à leur changement de structure cristallographique, nous étudierons donc la structure de ces défauts ainsi que leur énergie de formation. Nous verrons que l'évolution temporelle des défauts étendus rend compte de la décroissance temporelle de la sursaturation d'atomes de silicium interstitiels qui est à l'origine de la diffusion accélérée et transitoire des dopants. En combinant les concepts

de maturation d'Ostwald et les énergies de formation de ces défauts, nous avons pu retrouver l'évolution au cours du temps de la sursaturation en interstitiels et la confronter aux résultats expérimentaux. Nous avons donc développé et testé un modèle physique permettant de prédire la formation et l'évolution des défauts étendus et ce en tenant compte de l'interaction de ces défauts avec la surface. Nous avons pu montrer que notre modèle est particulièrement bien adapté pour la description des phénomènes intervenant lors de la formation de jonctions ultra-minces par implantation ionique à très basse énergie. En plus des défauts étendus formés d'auto-interstitiels, on a pu observer lors d'implantations à forte dose qu'une partie du bore implanté ne diffusait plus et restait immobile même pour des concentrations situées au-dessous de la solubilité limite. Des mesures de spreading resistance ont montré que le bore immobile était électriquement inactif, ce qui est compatible avec la formation d'agglomérats de bore. Pour modéliser la formation de ces amas, nous avons considéré la formation d'amas de type $B_n I_m$. A partir de récents calculs ab-initio tirés de la littérature, nous avons pu extraire les énergies de formation ainsi que les différents états de charges de ces amas mixtes de bore et d'interstitiels, éléments indispensables et point de départ pour la calibration de notre modèle.

Ce chapitre est constitué des résultats expérimentaux qui dans un premier temps ont permis de caractériser la diffusion accélérée et qui dans un second temps ont aidé à mieux la comprendre et ainsi à la modéliser.

3.1 Caractéristiques de la diffusion anormale

Lorsque les systèmes de recuit rapide (RTA) sont apparus sur le marché, au début des années 80, les technologues espéraient réduire drastiquement les longueurs de diffusion des dopants tout en augmentant le taux d'activation grâce à des durées de recuits ultra-courtes comparées à celles des recuits classiques. Mais dès leurs premières utilisations, il est apparu que la réduction de diffusion obtenue n'était pas aussi importante que celle escomptée. Alors que les durées de recuit se comptent maintenant en secondes plutôt qu'en heures comparées aux recuits classiques, il apparaît évident qu'une accélération importante de la diffusion se manifeste dès les premiers instants du recuit [MICH87]. De nombreuses explications ont été avancées concernant cette très forte accélération de la diffusion. Pour mieux comprendre ce phénomène de diffusion accélérée, décrivons l'ensemble des symptômes qui la différencient d'une simple diffusion à l'équilibre.

On observe :

- Une très forte accélération de la diffusion pouvant être de 10^4 à 10^6 fois plus rapide que la diffusion à l'équilibre.
- L'accélération est de courte durée et cette durée est fonction de la température. [PACK90]
- L'accélération est plus importante à basse température qu'à haute température [MIYA88].
- Le bore et le phosphore sont très affectés alors que l'arsenic et surtout l'antimoine le sont dans une moindre mesure [ANGE86].
- La durée de l'accélération est fonction de la dose et de l'énergie de l'espèce implantée en revanche l'amplitude de l'accélération est indépendante des conditions d'implantation [CHAO96].
- La surface joue un rôle prépondérant et limitant dans la diffusion accélérée et transitoire. [LIM95]

En plus de cette accélération de la diffusion du dopant, on peut observer une immobilisation de la partie du dopant pour les concentrations les plus fortes même au-dessous de la solubilité limite [HOFK74]. Cette immobilisation est, de plus, accompagnée d'une inactivation du dopant. Les figures 3.1 montrent cette immobilisation. Ce phénomène a été par la suite, attribué à la formation de petits défauts composés à la fois de dopant et d'auto-interstitiel.

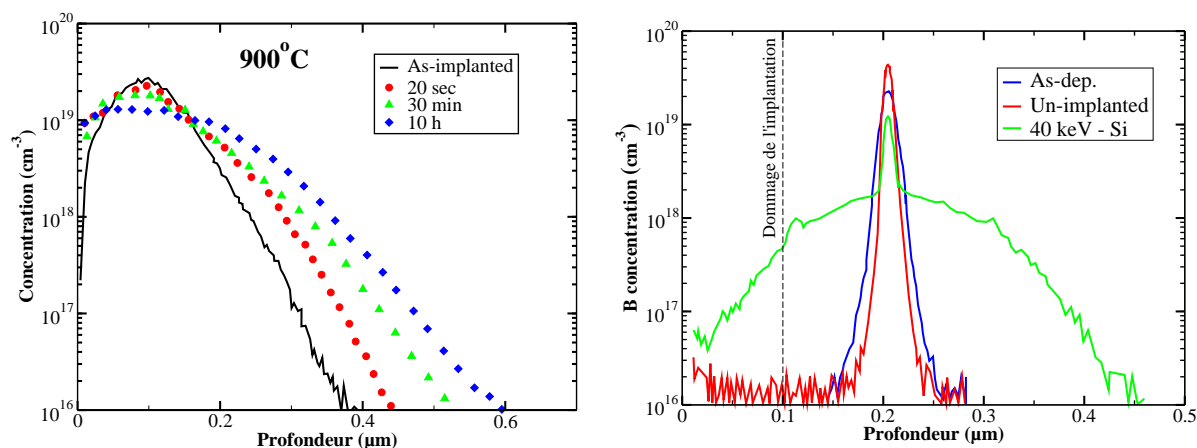


FIG. 3.1 – a) Exemple de diffusion accélérée pour du bore implanté à 20keV. La majorité de la diffusion a lieu au cours des premiers instants du recuit et on observe une immobilisation du bore au niveau du pic. (d'après [COWE90]). b) Pic de bore déposé par technique MBE puis recuit à 810° C pendant 15min avec ou sans stock d'interstitiels généré près de la surface par implantation de silicium (d'après [STOL97]).

La figure 3.1.b met en évidence la nécessité de la présence d'auto-interstitiels pour voir apparaître la formation de ces amas mixtes de bore et d'interstitiels. D'autre part, on peut remarquer qu'en l'absence de défauts générés par l'implantation de silicium, la diffusion du bore est très peu marquée et qu'il suffit alors de générer un important stock d'interstitiels pour que l'accélération du bore se fasse très nettement sentir.

Suite à la création de défauts au cours de l'implantation, il est nécessaire de connaître leurs évolutions au cours d'un recuit. Nous allons donc, dans un premier temps, rappeler quelques notions nécessaires sur les dommages générés au cours de l'implantation ionique. Les défauts ponctuels alors présents dans le silicium sont bien connus pour être extrêmement mobiles même à des températures cryogéniques. Nous verrons donc quelles sont les possibilités d'évolution de ces défauts. Notamment, leur présence durant le recuit à haute température a amené Michel *et al.* [MICH87] à suggérer qu'une part importante de ces défauts vont se regrouper pour former des défauts étendus. Nous nous intéresserons à la nature de ces défauts en partie responsables des phénomènes mis en jeu lors de la diffusion accélérée.

3.2 Implantation ionique

L'implantation ionique constitue la première partie du dopage et donc définit les conditions initiales pour la diffusion. Nous allons rappeler brièvement quelques notions concernant l'implantation ionique. Nous nous intéresserons plus précisément à la génération de défauts en prenant appui sur deux exemples concrets. Finalement, nous ferons une rapide description des simulateurs actuellement disponibles et exposerons les hypothèses posées afin de limiter les temps de calculs.

3.2.1 Présentation générale

L'implantation ionique est actuellement la technique habituelle la plus souvent utilisée pour introduire le dopant dans le matériau semi-conducteur. Cette technique repose sur l'accélération par un champ électrique des ions dopants pour en bombarder la cible à doper. On utilise la séparation de masse par tri magnétique pour sélectionner spécifiquement un type d'ion dopant ce qui offre l'avantage d'obtenir un faisceau pur.

La profondeur de pénétration et la dose des ions incorporés sont facilement contrôlables en ajustant l'énergie transférée à l'ion lors de son accélération ou en modifiant le courant d'implantation. De plus, l'implantation ionique permet d'incorporer du dopant au travers d'une couche superficielle comme un oxyde, ce que ne permet pas le prédépôt de dopant. Un autre avantage par rapport au prédépôt, est que cette étape est athermique et qu'il est possible, en utilisant le caractère fortement hors équilibre de l'implantation ionique, d'introduire de très fortes concentrations de dopant dans le silicium même au-delà de la solubilité limite. Cependant cet avantage est tout relatif lorsque cette étape est suivie d'un recuit d'activation.

Les ions qui pénètrent dans la cible vont céder une partie de leur énergie cinétique lors des collisions nucléaires successives. Le ralentissement des ions dans la matière est caractérisé par son pouvoir d'arrêt noté dE/dx qui correspond à la quantité dE d'énergie perdue durant un parcours d'une longueur dx . On considère pour la théorie de l'implantation que ce pouvoir d'arrêt est la somme de deux contributions, l'une nucléaire et l'autre électronique. Parmi ces deux composantes, seule la contribution nucléaire va participer à la génération de défaut dans le silicium. Nous allons à présent détailler les caractéristiques de ces deux composantes.

Le pouvoir d'arrêt nucléaire intervient surtout pour des atomes lourds et à faibles vitesses. Ces collisions sont élastiques et ressortent de la théorie classique. La quantité $T(p)$ d'énergie transférée à l'atome cible de masse M_2 par un atome ayant une énergie E et une masse M_1 est calculée selon la formule classique :

$$T(p) = \frac{4M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \sin^2 \left(\frac{\theta(p)}{2} \right) \quad (3.1)$$

où θ est l'angle de diffusion et p est le paramètre d'impact (cf. fig. 3.3).

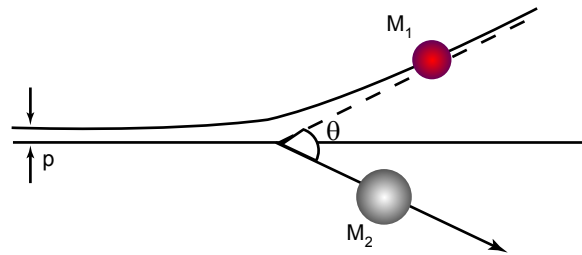


FIG. 3.2 – Illustration schématique d'une collision entre un projectile de masse M_1 et un atome cible de masse M_2

En utilisant les variables réduites ϵ et ρ introduites par Linhard *et al.* [LIND63] et respectivement proportionnelles à l'énergie et au parcours R de l'ion, le pouvoir d'arrêt nucléaire prend la forme analytique universelle suivante [ZIEG92] :

$$\left(\frac{d\epsilon}{d\rho} \right)_n = \frac{N_{Si} \ln(1 + 1.21\epsilon)}{2(\epsilon + 0.0065 \cdot \epsilon^{0.154} + 0.242 \cdot \epsilon^{1/2})} \quad (3.2)$$

avec N_{Si} la densité atomique du silicium.

On distingue pour le pouvoir d'arrêt électronique deux composantes : le pouvoir d'arrêt local et non local. L'ion qui traverse le cristal subit les forces répulsives issues de multiples sources de champs électrique.

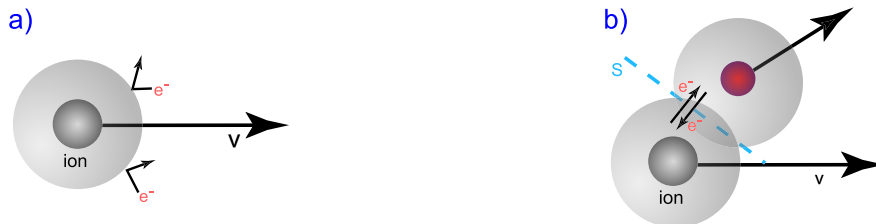


FIG. 3.3 – Illustration schématique du a) pouvoir non-local d'arrêt électronique et b) du pouvoir local d'arrêt électronique. (d'après [CHAK02])

Le champs électrique des ions va alors entraîner des déplacements d'électrons impliqués dans les liaisons du cristal. Ces électrons vont percuter l'ion et de ces interactions va résulter le moment d'un dipôle qui crée un champs électrique polarisé selon une direction opposée au vecteur vitesse de l'ion [LIND64]. La force résultante de ce champs électrique s'appliquant sur l'ion est appelée le pouvoir non local d'arrêt électronique. (cf. fig 3.3.a) Contrairement au pouvoir d'arrêt nucléaire, qui influence les ions lorsqu'ils passent à proximité d'un atome de silicium, le pouvoir d'arrêt électronique non local interfère tout au long de la trajectoire de l'ion. Finalement, lorsque l'ion s'approche d'un atome de silicium, le nuage électronique de l'ion va interagir avec les électrons de coeur des atomes de silicium. Les électrons de l'ion peuvent alors transférer une partie de son énergie cinétique aux électrons de la cible, et ainsi entraîner une diminution de l'énergie totale de l'ion. La force qui résulte de ce transfert d'énergie est reliée au pouvoir d'arrêt électronique local [FIRS59]. Contrairement au pouvoir d'arrêt électronique non local, il agit sur l'ion uniquement pendant la période où l'ion est proche de l'atome de silicium. De plus, le pouvoir d'arrêt électronique local peut contrairement au non-local, influencer la trajectoire de l'ion incident (mais dans une mesure beaucoup moins élevée que le pouvoir d'arrêt nucléaire). A des énergies plus élevées, le pouvoir d'arrêt électronique domine sur le pouvoir d'arrêt nucléaire. Dans le domaine lié à l'implantation, le pouvoir d'arrêt électronique s'écrit d'une façon générale sous la forme [LIND61][HERN00] :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = k_L \cdot \sqrt{E} \quad (3.3)$$

où k_L est fonction de Z_1 , Z_2 , M_1 et M_2 :

$$k_L = \frac{1.216007 \cdot Z_1^{7/6} Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{2/3} \cdot M_1^{1/2}} \quad (3.4)$$

3.2.2 Génération de défauts

La technique d'implantation ionique a pour inconvénient majeur d'engendrer des dommages dans la structure du silicium monocristallin en déplaçant des atomes de la cible. Il est utile de rappeler que l'objectif du dopage est de placer des impuretés dopantes en position substitutionnelle dans le cristal où elles deviennent électriquement actives. La première condition est donc de restaurer l'ordre cristallin initial grâce au traitement thermique. De plus, nous avons vu que la diffusion des dopants est fortement dépendante de la quantité de défauts ponctuels présents. Par conséquent, l'estimation des profils d'interstitiels et de lacunes générés au cours de l'implantation est indispensable pour calculer

correctement un profil de dopant après un recuit.

On appelle énergie de déplacement E_d , l'énergie minimum qu'il faut transférer par collision atomique à la cible pour la déplacer. Dans le silicium monocristallin, ce seuil se situe à 15eV. Si l'atome déplacé acquiert suffisamment d'énergie au cours de la collision, il va de nouveau engendrer une autre collision et ainsi donner naissance à une cascade de collisions. La durée d'une cascade étant de l'ordre de la picoseconde. Le déplacement des atomes du cristal va produire une paire interstitiel - lacune aussi appelée paire de Frenkel. Pendant le temps de relaxation de la cascade de collision, la plupart des paires de Frenkel vont se recombiner pour ne laisser survivre qu'une infime fraction des défauts. La probabilité de recombinaison est fonction de la distance qui sépare un interstitiel et une lacune, de la température et du nombre de pièges présents pour les défauts ponctuels. Le nombre d'interstitiels et de lacunes restant après une implantation ionique est fonction des conditions d'implantation telles que la masse de l'ion implanté, l'énergie d'implantation, la dose (ou fluence), la température de la cible (ou cooling) ou le courant d'implantation.

Selon le degré d'endommagement du cristal, on distinguera deux types d'implantations ioniques. La première endommage le cristal en occasionnant de nombreux déplacements des atomes de la cible mais en gardant son caractère cristallin. Dans ce cas, la plupart des recombinaisons I-V vont se dérouler dès les premiers instants du recuit à relativement basse température. La seconde va endommager le cristal au-delà d'un seuil critique et ainsi créer une zone amorphe partant de la surface et allant jusqu'à une profondeur déterminée par les conditions d'implantation. L'épaisseur de cette couche amorphe est parfois plus grande que le libre parcours moyen R_p et dépend de la masse de l'ion implanté et de son énergie. La mesure la plus intuitive concernant l'épaisseur de cette couche est la technique du RBS (Rutherford BackScattering) ou la Microscopie Électronique en Transmission (TEM) (voir exemple en figure 3.4).

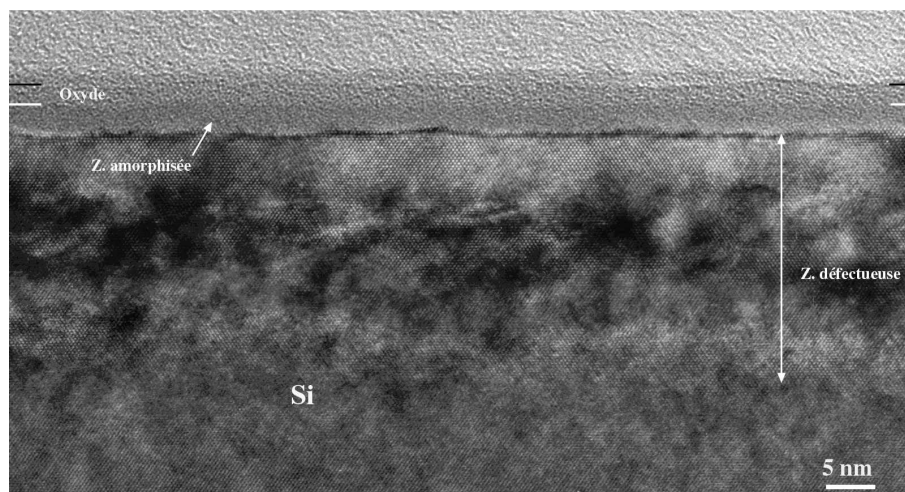


FIG. 3.4 – On observe sur cette photographie TEM que l'implantation ionique de bore implanté à 3keV avec une dose de $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ a amorphisé le substrat sur une profondeur de 3nm. Une large zone défectueuse d'épaisseur de 25 nm apparaît sous la zone amorphe, là où la concentration de bore est la plus forte (Image TEM réalisée par A.M. Papon (CEA/LETI)).

Dans ces deux cas, on estimera différemment la nature et la quantité de défauts présents après implantation.

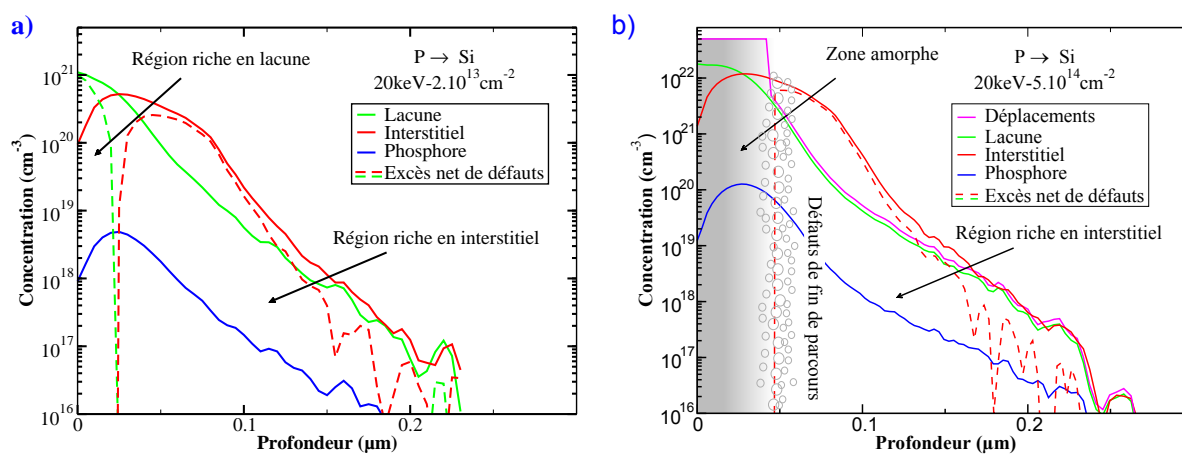


FIG. 3.5 – Schéma de principe du calcul de l'excès net de défaut dans le cas a) où l'implantation n'est pas amorphisante et dans le cas b) où l'implantation amorphise le substrat.

La figure 3.5.a illustre le cas où l'implantation du dopant génère une quantité importante de défauts sans toutefois amorphiser le substrat. Cette situation se présente pour des ions légers implantés à des énergies et à des doses faibles dans le silicium. En raison du recul des atomes de la cible lors des collisions successives, on retrouve un profil d'interstitiels situé plus en profondeur par rapport à celui des lacunes. Au cours des premiers instants

du recuit et à basse température (environ 500°C) une majorité des lacunes et des auto-interstitiels vont se recombinaison entre eux. Comme préconisé par Laanab *et al.* [LAAN93], nous devons seulement considérer pour les conditions initiales de nos simulations, le bilan net de défauts, en conservant seulement les interstitiels et les lacunes ayant survécu à la recombinaison directe. Finalement, on obtient une région située proche de la surface riche en lacunes et une zone plus en profondeur contenant une majorité d'auto-interstitiels.

Si on applique ce raisonnement, lorsque l'on implante du bore à énergie et à dose très faibles, l'ensemble des lacunes et des interstitiels vont se recombinaison en raison du trop faible recul des atomes de la cible. Il ne subsiste alors que les impuretés dopantes en site interstitiel. Le passage du dopant en site substitutionnel lors de son activation va, par le mécanisme du kick-out, générer un auto-interstitiel de silicium. Avec l'exemple du bore, on résume ce processus par la réaction :



Ce cas de figure est appelé le modèle "plus one" par Michel *et al.* [MICH87] qui stipule que dans le cas d'une implantation d'ions légers, les profils de dopant et d'interstitiels se superposent.

Le second cas où l'implantation a amorphisé le substrat est schématisé en 3.5.b, on considère que la couche amorphe va recristalliser par épitaxie en phase solide (voir l'explication à la partie suivante), laissant dans cette zone la concentration de défauts à sa valeur d'équilibre thermodynamique. D'autre part, après cette recristallisation, va subsister une bande de défauts de fin de parcours constituée essentiellement de boucles de dislocations fautées. Pour la partie restante, plus en profondeur, on calcule de la même façon que précédemment l'excès net de défauts en estimant la différence entre le profil d'interstitiels et de lacunes. A titre d'exemple, en implantant du bore à 1 keV mais à dose une relativement forte ($\sim 2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$), on arrive à amorphiser le substrat.

Entre ces deux cas extrêmes, il existe une transition où l'amorphisation se fait dans certaines régions limitées, on parle alors d'amorphisation par plaque. Il devient alors extrêmement difficile de fixer les conditions initiales de la diffusion pour ces cas particuliers.

3.2.3 Simulation

Pour simuler le profil de dopant et de défauts, il existe plusieurs approches qui ont toutes leurs avantages et leurs inconvénients. Les simulateurs actuellement disponibles sont le plus souvent basés sur la méthode de Monte-Carlo. Cette méthode consiste à simuler les collisions successives entre deux atomes pour pouvoir estimer l'emplacement des atomes implantés et les déplacements des atomes de la cible. Les simulateurs les plus performants utilisent l'approximation de collision entre deux atomes (BCA) Parmi ces logiciels, on retrouve :

- Marlowe, issu des travaux de Oen et Robinson [ROBI74] et capable de simuler un très grand nombre de conditions expérimentales reliées à l'implantation. Son adaptation aux problèmes plus pointus de la micro-électronique s'appelle UT-Marlowe [MORR96].
- TRIM (TRansport of Ion Matter) développé initialement par Ziegler et adapté aux problèmes de la micro-électronique par Posselt.
- Les outils Silvaco possèdent aussi leur propre programme BCA développé à l'université de Surrey par I.R. Chakarov [CHAK94] et qui permet d'obtenir à la fois le profil du dopant et celui des défauts.

L'estimation des profils de défauts reste actuellement le point critique des simulateurs actuels. Pour estimer ces concentrations, ils utilisent le modèle de Kinchin-Pease modifié [KINC55] qui stipule que le nombre d'atomes N déplacés dans le matériau est proportionnel à l'énergie totale E_n perdue par choc nucléaire :

$$N(E) = \kappa \frac{E_n}{2.E_d} \quad (3.6)$$

le paramètre κ est appelé facteur d'endommagement et dépend de la section de capture σ et des potentiels inter-atomiques. La valeur la plus souvent retenue par les différents simulateurs est de 0.8.

3.2.4 Conclusion

La théorie de l'implantation est un sujet important pour comprendre et aborder le problème de la diffusion transitoire et accélérée. On retiendra que les simulations de recuit après implantation sont fortement dépendantes de la bonne estimation par ces simulateurs d'implantation du profil initial du dopant et du stock de défauts générés au cours de cette opération.

3.3 Évolution des défauts au cours du recuit d'activation.

Nous avons vu, qu'au cours de l'implantation du dopant, de nombreux défauts sont générés et une majorité d'entre eux se recombinaient immédiatement après leur création. Nous allons maintenant nous intéresser au devenir des interstitiels et des lacunes qui ont subsisté et qui vont évoluer durant le recuit d'activation. Nous allons décrire l'ensemble des possibilités d'évolution offertes à ces défauts. Comme nous avons pu le démontrer au cours du chapitre précédent, le coefficient de diffusion effectif du dopant est directement relié à la concentration de défauts ponctuels présents localement. Il est donc important de comprendre l'ensemble des phénomènes physiques pouvant modifier cette concentration locale de défauts.

3.3.1 Recombinaison des défauts

a- Épitaxie en phase solide.

L'implantation, dans le cas des fortes doses ou lorsque l'ion implanté est relativement lourd, peut endommager fortement le substrat et lui faire perdre son caractère cristallin. On se retrouve alors avec un substrat présentant en surface une couche amorphe et plus en profondeur un matériau cristallin (voir fig. 3.5b.). L'épaisseur de la zone amorphe est caractéristique des conditions d'implantations telles que la nature de l'ion implanté, l'énergie d'implantation, la dose ou la température du substrat. On observe de plus, proche de la limite amorphe/cristal et après un recuit à plus de 900°C, des défauts de fin de parcours constitués essentiellement de boucles de dislocations [MAUD94]. Pendant les premiers instants du recuit et à basse température (typiquement entre 500°C et 600°C) la couche amorphe va recristalliser par épitaxie en phase solide (SPE) [CSEP75] [LAU80]. La vitesse de recristallisation de la couche est déterminée en mesurant successivement l'évolution de l'épaisseur de la couche amorphe [WILS86]. Ainsi pour du silicium orienté $\langle 100 \rangle$ et recuit à 550°C, on obtient une vitesse de recristallisation constante avec le temps [CSEP75]. Cette vitesse de recristallisation est fonction de l'orientation cristalline, de la concentration de dopant et de la température [LAU80]. Une fois la couche recristallisée, la concentration des défauts ponctuels est revenue à sa concentration d'équilibre.

b- Recombinaison en profondeur.

Parmi les possibilités d'évolution, la plus simple est l'annihilation des paires de Frenkel. Lorsqu'un auto-interstitiel de silicium passe à proximité d'une lacune, il va alors se re-positionner en position substitutionnelle. Les recuits d'activation s'opérant à haute température, les défauts ponctuels diffusent alors très rapidement et ainsi augmentent la probabilité qu'un interstitiel rencontre une lacune.

La vitesse de recombinaison entre ces interstitiels et ces lacunes constitue un des paramètres importants pour déterminer l'évolution des concentrations de défauts ponctuels. La réaction peut être exprimée sous la forme :



où $< 0 >$ représente l'absence de défaut dans le réseau cristallin. L'effet de cette réaction est d'apporter une interdépendance entre la distribution des lacunes et celle des interstitiels. En dépit du fait que cette réaction revêt une importance non négligeable, sa cinétique est actuellement très mal comprise [FAHE89].

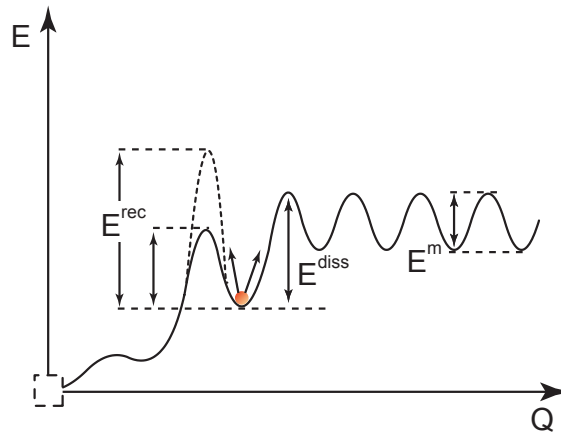


FIG. 3.6 – Vue schématique du potentiel d'interaction entre la lacune et l'interstitiel.

Les constantes de réaction k^f et k^r seront dépendantes de la barrière d'énergie d'activation qui elle-même est fonction des limites cinétiques et diffusionnelles de la réaction. Ces limites sont représentées dans la vitesse de réaction suivant [FAHE89] :

$$k_{IV} = \frac{4\pi r}{\Omega C_{Si}} (D_I + D_V) \exp\left(-\frac{\Delta E_{rec}}{kT}\right) \quad (3.8)$$

où r est le rayon de capture effectif, C_{Si} est la concentration atomique du silicium ($5.10^{22} cm^{-3}$), Ω est le volume d'un atome de silicium, D_X est le coefficient de diffusion du

défaut ponctuel X et E_{rec} est la barrière d'énergie libre qu'il faut surmonter pour la recombinaison. Cette barrière est constituée d'un terme entropique et d'un terme enthalpique et peut s'écrire :

$$E_{rec} \triangleq \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (3.9)$$

Antoniadis et Moskowitz [ANTO82] ont obtenu une valeur de barrière totale située à 1,5 eV. Ils obtiennent cette valeur à partir des mesures sur la durée de vie des défauts à 1373K en supposant que la barrière est uniquement constituée de son terme enthalpique, ce qui revient à considérer que la contribution entropique est nulle. Gösele et *al.* [GOSE83] considèrent en revanche que la barrière énergétique est constituée uniquement du terme d'entropie avec une valeur à 11,5 k. De récents calculs ab-initio réalisés par Tang et *al.* [TANG97] et basés sur les calculs dits de liaisons fortes (Tight Binding) ont estimé la hauteur de cette barrière énergétique de recombinaison à $E_{rec} = 1.1$ eV, confirmant ainsi les résultats de Antoniadis et Moskowitz.

c- Recombinaison avec des impuretés.

Une autre évolution possible à ne pas négliger est le piégeage des défauts ponctuels par une impureté différente du dopant. L'utilisation du carbone pour piéger les auto-interstitiels est l'une des techniques utilisées par les technologues pour réduire la diffusion. Pour le silicium, la formation du complexe C_sI va entraîner une diminution significative de la concentration d'interstitiels, réduisant ainsi la diffusion accélérée. De nombreuses études quantitatives ont montré qu'un atome de carbone C_s peut capturer en moyenne un peu plus qu'un atome de silicium interstitiel [CACC96] [COWE96] [CLAV97]. La formation des paires C_iC_s et C_iI contribue de la même façon à la diminution de la diffusion accélérée [MIRA02].

L'oxygène influence aussi la diffusion des dopants, soit en se couplant avec les défauts ponctuels, soit en formant des complexes avec les atomes dopants.

d- Effet de la surface.

A mesure que les composants diminuent en taille, l'implantation ionique du dopant dans le silicium se réalise avec une énergie réduite, à tel point que l'on atteint les limites des implanteurs actuels. Cette diminution d'énergie va avoir pour conséquence de générer beaucoup de défauts très proches de la surface. Cette surface que l'on doit considérer

comme un puits infini de centres de recombinaison aussi bien pour les interstitiels que pour les lacunes, va entraîner une très forte diminution des défauts.

Le flux de recombinaison des défauts intrinsèques du silicium à la surface est donnée par la formule [HU75] :

$$J_{surf}^X = \sigma_{eff} ([X] - [X]^{eq}) \quad (3.10)$$

où $[X]$ est la concentration du défaut dans le silicium proche de la surface, $[X]^{eq}$ est sa concentration à l'équilibre thermodynamique et σ_{eff} représente la vitesse de recombinaison à la surface.

La vitesse de recombinaison à la surface constitue un paramètre physique qui retranscrit à la fois la capacité et l'efficacité pour l'interface à absorber les défauts ponctuels. Ce paramètre est le plus souvent considéré comme constant au cours du temps.

Cependant pour Tsamis *et al.* [TSAM98] cette dernière hypothèse est relativement restrictive. Ils considèrent qu'il existe un nombre relativement grand mais limité de sites de recombinaison à la surface. Partant de cette hypothèse, on peut alors s'attendre à observer une saturation dans la recombinaison des défauts. Les premières analyses qualitatives qui démontraient que la vitesse de recombinaison était fonction du temps ont été menées par Ahn *et al.* [AHN87]. Ces analyses avait pour but d'expliquer la très large diversité des valeurs expérimentales obtenues par différents auteurs pour les coefficients de diffusion des auto-interstitiels.

On peut cependant assigner une vitesse de recombinaison des défauts à la surface qui est constante si on considère qu'au cours d'un recuit la surface se régénère sans cesse.

3.3.2 Formation d'agglomérats d'interstitiels

La recombinaison des défauts ponctuels est le mécanisme le plus intuitif dans l'évolution de ces défauts. Une autre possibilité offerte aux interstitiels est la formation d'amas d'interstitiels où ces défauts se regroupent pour former un agglomérat. Les lacunes peuvent elles aussi former des amas, mais dans des conditions particulières non réalisées dans le domaine de la microélectronique. Ces amas lacunaires se forment généralement lorsque l'on implante un ion lourd et qu'il subsiste une zone riche en lacunes suffisamment importante pour que les lacunes survivent à la recombinaison directe avec la surface.

Nous allons, dans un premier temps, exposer les caractéristiques essentielles de ces amas formés uniquement d'auto-interstitiels. Nous distinguerons trois grandes catégories

d'agglomérats en les classant selon leurs tailles et leurs structures cristallographiques. Nous retrouvons, parmi ces agglomérats, les petits amas d'interstitiels, les défauts $\{113\}$ et enfin les boucles de dislocations. Nous exposerons pour chacune de ces espèces, les différents résultats issus de la littérature, en présentant les travaux expérimentaux ainsi que les calculs théoriques. Ensuite, nous expliquerons quels sont les mécanismes qui régissent leurs croissances ainsi que leurs transformations au cours du recuit. Nous verrons que ces défauts vont croître en échangeant les auto-interstitiels qui les composent et vont donc maintenir une forte sursaturation d'interstitiels libres à leur voisinage. Cette évolution va donc influencer la diffusion des dopants. Finalement nous décrirons deux modèles proposés dans la littérature pour décrire la formation d'agglomérats d'interstitiels. Ces modèles, basés sur les mêmes considérations physiques, ont une approche très différente et caractéristique de la volonté de résoudre ce problème en ayant des préoccupations opposées. L'un des modèles est soucieux de respecter au mieux la physique des défauts et l'autre s'attache plutôt à la rapidité de calcul.

a- Structure des défauts étendus.

On retrouve souvent une collection de défauts étendus après une implantation ionique et un recuit. Nous allons détailler la structure ainsi que la thermodynamique des défauts étendus les plus souvent rencontrés dans le cadre d'une implantation de dopant.

i- Petits amas d'interstitiels.

On appelle petits amas d'interstitiels, des agglomérats formés d'au moins deux atomes de silicium en position interstitielle. Ces amas vont au cours du recuit capter d'autres interstitiels pour augmenter leur taille. Même si une limite précise n'existe pas, nous allons considérer qu'au-dessus d'une vingtaine d'atomes, ces amas vont se transformer en défauts $\{113\}$.

En raison de leur trop faible taille, les agglomérats ne contenant qu'un nombre restreint d'interstitiels ($n < 10$) ne peuvent être directement observés par microscopie électronique par transmission (TEM). En revanche, les très récents progrès réalisés tant expérimentalement que théoriquement, ont permis d'étudier et de mieux comprendre ces petits défauts de manière indirecte. La spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) permet maintenant de distinguer les petits agglomérats des défauts $\{113\}$ [BENT97] [LIBE98]. Les résultats par photoluminescence ont pu montrer que la différence entre ces petits

amas et les défauts $\{113\}$ n'était pas uniquement une question de taille mais qu'il existait aussi une distinction dans leur structure cristallographique [COFF00]. On a alors souvent recours aux calculs ab-initio pour déterminer les configurations stables ainsi que les énergies de formation par interstitiel des petits amas ne contenant que quelques atomes.

Le di-interstitiel I_2 constitue la première étape dans la nucléation des interstitiels en défauts étendus. Deux interstitiels peuvent s'associer pour former un di-interstitiel dont la structure la plus stable dépend de son état de charge [SCHI00a][RUBI95]. Les énergies de formation et de liaison pour ces défauts sont respectivement d'environ 4.9 eV et 1.41 eV [COLO99]. Rasband *et al.*[RASB96] ont obtenu par calcul ab-initio, en utilisant la méthode dite de liaison forte, trois configurations stables pour la paire I_2 . Parmi ces structures possibles, la structure linéaire de I_2^+ ayant une symétrie tétragonale, a proposée comme candidate possible au centre P6 issu du spectre EPR [LEE98b]. Par ailleurs, Estreicher *et al.* [ESTR01] ont montré par simulation en dynamique moléculaire que l'amas I_2 était mobile et qu'il diffusait plus rapidement que l'auto-interstitiel seul.

Eberlein *et al.* [EBER01] ont répertorié les différentes configurations issues de la littérature pour l'agglomérat I_2 . Lee *et al.* [LEE76] ont proposé que les deux atomes de silicium étaient placés symétriquement autour d'un atome de silicium substitutionnel et à peu près selon un des axes du cube (fig 3.7.L). Cette configuration de symétrie C_2 ne constitue pas la structure dont l'énergie de formation est la plus basse. La structure la plus stable pour un état de charge neutre possède une symétrie C_{1h} et est identique à celle proposée par Kim *et al.* [KIM99] (cf fig 3.7.K). Dans cette configuration, deux atomes interstitiels sont orientés selon la direction $\langle 011 \rangle$ et sont placés proches d'un site substitutionnel. Il existe une autre configuration de symétrie C_{1h} et d'énergie de formation comparable avec la précédente. Cette structure décrite par Coomer [COOM00] est identique à la structure décrite par Kim *et al.* mais l'haltère orientée selon l'axe $\langle 011 \rangle$ est placée au centre d'une liaison inter-atomique (cf fig 3.7.C).

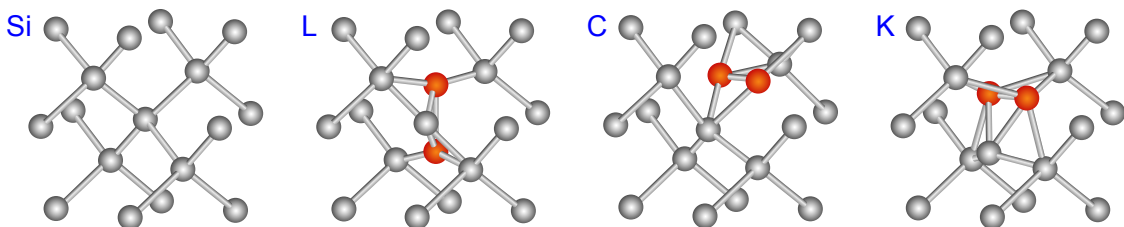


FIG. 3.7 – Structures possibles du di-interstitiel calculées selon [LEE76] (L) [COOM01](C) [KIM99](K).

Eberlein *et al.* [EBER01] ont estimé pour l'état neutre de l'amas I_2 des énergies de

formation de 5.12, 5.19 et 6.17 eV respectivement pour les configurations C,K et L. Ils ont de plus obtenu les différentes énergies de formation relatives à l'état le plus stable pour chacune de ces configurations et pour trois états de charge différents (voir tab. 3.1).

État de Charge	L	C	K
I_2^-	1.07	0.0	0.04
I_2^o	1.05	0.0	0.07
I_2^+	1.12	0.0	0.007

TAB. 3.1 – Valeurs des énergies de formation relatives à la configuration la plus stable pour les différentes configurations et états de charges du di-interstitiel de silicium d'après Eberlein et al. [EBER01]

Lorsque l'on ajoute un autre interstitiel à I_2 , on forme un agglomérat de taille 3. Des études par photo-luminescence ont révélé sur des échantillons de silicium irradiés par électrons [KIRK77], par neutron [DAVI87], par proton [FEIC99] ou préalablement implantés avec divers ions lourds, la présence d'un pic à 1218 nm (1.0048eV) correspondant à la bande W.

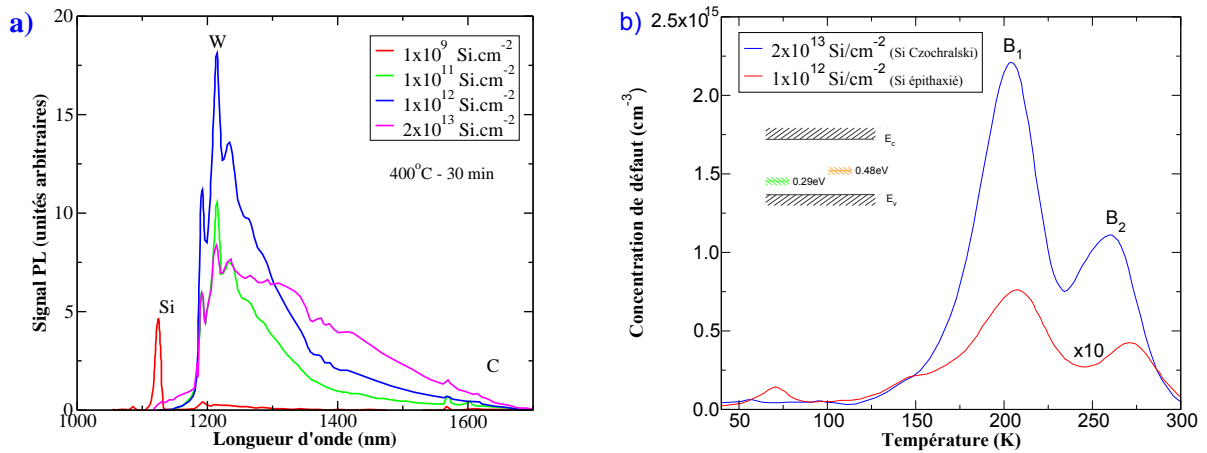


FIG. 3.8 – a) Spectres de photoluminescence d'échantillons de Si-Cz implantés avec du Si^+ à 1.2 MeV à différentes doses puis recuits à 400°C pendant 30 minutes. Les échantillons montrent très nettement la présence d'un pic aussi appelé ligne W, situé à 1218nm (soit 1.0048 eV) et caractéristique de l'agglomérat I_3 . b) Mesures DLTS réalisées sur des échantillons de Si-Cz et Si-épi de type p implantés avec du Si^+ à 145keV et 1.2 MeV avec respectivement une dose de $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ et $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ puis recuit respectivement pendant 1 heure à 680°C (spectre bleu) et pendant 30min à 600°C (spectre rouge). Ces spectres mettent en évidence la présence de deux niveaux distincts situés à $E_v + 0.29\text{eV}$ et $E_v + 0.48\text{eV}$, appelés respectivement B_1 et B_2 et associés à la présence de petits défauts étendus de type I_n (d'après [LIBE01])

Ce pic a été associé à la présence d'un agglomérat d'interstitiels grâce à l'étude menée par Davies *et al.* [DAVI87], montrant que ce centre W possédait une symétrie trigonale sans en donner la structure exacte. Schultz *et al.* [SCHU92] ont confirmé la nature interstitielle du centre W et ont étudié l'évolution de l'intensité du pic W de photoluminescence en fonction de la température d'irradiation. Ces auteurs ont obtenu une décroissance de l'intensité du pic W avec une énergie d'activation de 0.85 eV lorsque la température augmente. Plus récemment, Giri *et al.* [GIRI01] ont obtenu la même évolution et ont assigné à la bande W l'agglomérat I_3 , le seul possédant une symétrie C_{3v} . Ces résultats ont été confirmés par des calculs ab-initio [COOM99]. Chichkine *et al.* [CHIC02] ont proposé l'amas I_5 , possédant aussi une symétrie en C_{3v} comme candidat possible pour le centre W. Finalement, bien que ce centre W ait fait, au cours de ces dernières années, l'objet de toutes les attentions par les expérimentateurs et les théoriciens, le débat sur un modèle définitif identifiant le centre W reste ouvert.

Les calculs ab-initio peuvent nous donner la structure la plus stable d'un amas contenant trois atomes de silicium interstitiels. Coomer *et al.* confirment que l'agglomérat I_3 est un candidat possible pour la ligne W. La structure de l'amas I_3 de symétrie C_{3v} la plus stable, selon leurs calculs, est représentée en figure 3.9.b.

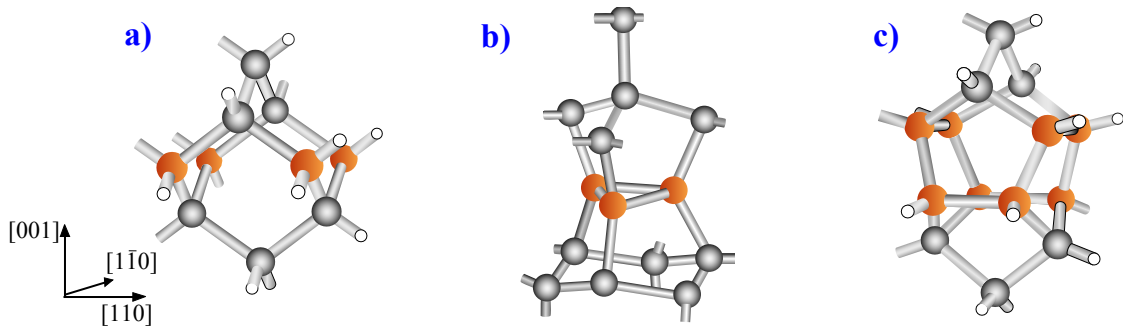


FIG. 3.9 – Structures de l'agglomérat I_3 en b) et de l'amas I_4 en c) comparés à la structure sans défaut du silicium en a) (d'après Coomer *et al.* [COOM99] [COOM01]).

L'agglomérat I_4 contenant quatre auto-interstitiels de silicium est associé au centre B3 dans le spectre EPR [MUKA82] et au niveau B1 ($E_v + 0.29eV$) dans le spectre DLTS (se reporter à la figure 3.8.b) [LIBE01]. La structure stable de I_4 est représentée en figure 3.9 selon les calculs de [COOM01].

Avec une tout autre approche, Cowern *et al.* [COWE99a] ont déterminé les énergies de formation des petits agglomérats d'interstitiels par ajustement de modèle, en observant la diffusion de deux pics de bore réalisés par technique d'épitaxie par jet moléculaire

(Molecular Beam Epitaxy) à des profondeurs de 0.9 et 1.3 μm . Ces auteurs ont généré un stock d'auto-interstitiels près de la surface en réalisant une implantation de silicium à 40 keV avec une dose de 2.10^{13} at.cm $^{-2}$ (voir fig. 3.10.a). A partir de cette sursaturation en interstitiels, toute une population d'amas d'interstitiels de tailles diverses va se former proche de la surface et au cours du recuit sous flux de N_2 .

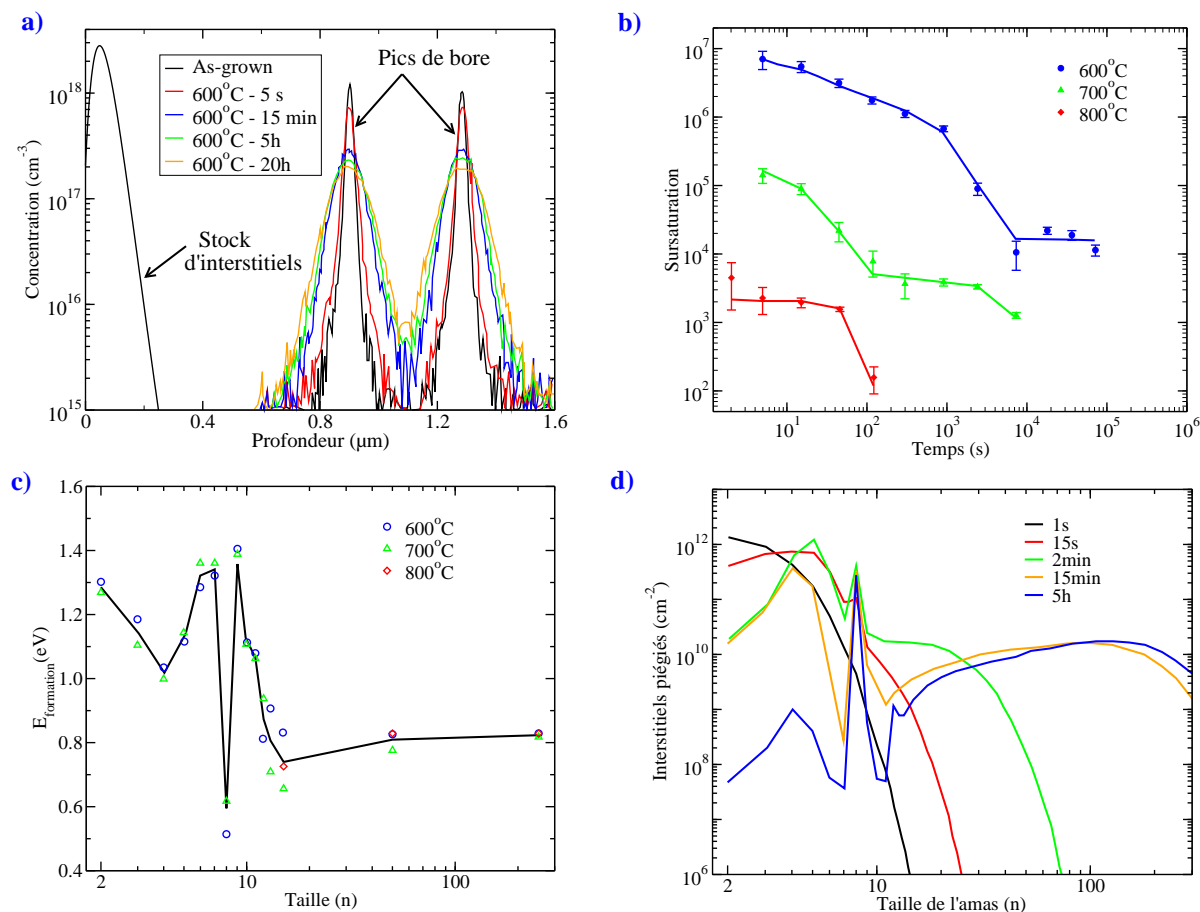


FIG. 3.10 – a) Évolution de la diffusion à 600°C des deux pics de bore disposés à 0.9 et 1.3 μm b) Évolution de la sursaturation en auto-interstitiel après une implantation de Si à 40 keV à 2×10^{13} cm $^{-2}$ pour trois recuits à 600°, 700° et 800°. c) Estimation des énergies de formations des amas d'interstitiels en fonction du nombre d'atome de silicium qu'ils contiennent. d) Évolution des interstitiels piégés en fonction de la taille des défauts (d'après [COWE99a])

Au cours du recuit, ces agglomérats vont, dans un premier temps, capturer des interstitiels libres, puis dans un second temps, selon leurs tailles, libérer les atomes de silicium qui les constituent. Le nombre d'interstitiels libres présents dans le silicium est alors directement lié à l'évolution de ces amas d'interstitiels ainsi qu'à l'efficacité de recombinaison de la surface. L'intérêt majeur de cette expérience se situe dans la décorrélation spatiale de la diffusion du bore avec la formation des amas d'interstitiels. A partir des observations sur la diffusion des pics de bore, les auteurs ont calculé l'accélération de la diffusion et

sont remonté à l'évolution au cours du temps de la sursaturation en interstitiels. Ils en extraient, de ces résultats, la valeur optimale du produit $D_I C_I^{eq}$ et les valeurs des énergies de formation des agglomérats d'interstitiels

L'évolution de la sursaturation obtenue par Cowern *et al.* est représentée en fig. 3.10.b. Cette évolution représente aussi l'accélération de la diffusion au cours du recuit. On distingue trois phases dans l'évolution de l'accélération de la diffusion du dopant. La phase initiale est caractérisée par une forte sursaturation suivie d'une chute brutale. La phase suivante correspond à un plateau où la sursaturation est presque constante. Pour terminer, la dernière phase est caractérisée par une chute brutale de la sursaturation vers la valeur unitaire. Nous reviendrons sur cette évolution lorsque nous décrirons la théorie de la maturation d'Ostwald appliquée aux défauts étendus dans la section 3.3.2.

A l'inverse des résultats précédents qui prédisaient une décroissance monotone de l'énergie de formation par interstitiel des amas, Cowern *et al.* ont obtenu plusieurs minima indiquant que certaines configurations sont plus probables que d'autres. La figure 3.10.c rassemble les énergies de formation obtenues par Cowern *et al.*. Ils ont prévu ainsi une faible énergie de formation pour des amas de taille $n=4$ et $n=8$, synonyme d'une grande stabilité pour les agglomérats de cette taille. Ils ont calculé de plus la répartition des interstitiels piégés en fonction de la taille de l'agglomérat (fig. 3.10.d). Kim *et al.* [KIM00] ont obtenu des énergies de formation par interstitiel qui diminuent à mesure que la taille du défaut augmente et ont confirmé par calculs ab-initio la relative stabilité des agglomérats de taille $n=4$ [KIM01]. Schiettekatte *et al.* [SCH100a] ont pu confirmer expérimentalement la stabilité des amas de taille $n=8$ sans pour autant valider les valeurs des énergies de formation obtenues par Cowern.

Nous verrons par la suite le rôle joué par ces petits défauts dans la diffusion du dopant. On comprend d'ores et déjà que la formation et l'évolution de ces défauts constitués uniquement d'auto-interstitiels de silicium influencent directement la sursaturation en interstitiels libres présents au cours du recuit d'activation. De plus, ces petits agglomérats sont les précurseurs de la nucléation de défauts extrinsèques de plus grande taille comme les défauts $\{113\}$ ou les boucles de dislocations auxquelles on a souvent attribué la responsabilité de la diffusion transitoire et accélérée.

ii- Défauts $\{113\}$.

L'existence de cette classe particulière de défauts caractéristiques d'une irradiation par électrons ou d'une implantation ionique dans le silicium ou le germanium a été révélée par des observations en microscopie électronique par transmission vers la fin des années

1970 [FERR76] [WU77] [ASEE79] [SALI79]. Ces défauts ont été appelés les rod-like defects (RDLs) et/ou fautes d'empilement $\{113\}$. Durant les années suivantes, d'autres observations TEM ont clairement mis en évidence que tous ces défauts observés dans le silicium ou le germanium avaient des caractéristiques communes bien qu'ils étaient générés de manière différente : soit par irradiation d'électrons [NES71], ou par implantation ionique [MADD72] ou soit après un recuit thermique suivant une implantation [YAMA83]. D'un point de vue structural, ces défauts sont constitués de chaînes d'interstitiels qui s'insèrent dans un cristal parfait en position de fautes d'empilement selon la direction $\langle 110 \rangle$ et s'arrangent périodiquement entre deux plans de type $\langle 113 \rangle$ [MATT73]. Leurs vecteurs de déplacement dits vecteurs de Burger se trouvent dans la direction $\langle 116 \rangle$ et ont pour norme $b=0.1076$ nm. Pour mieux comprendre pourquoi les auto-interstitiels ne se placent pas sur des plans simples tels que $\{111\}$, $\{110\}$ ou $\{100\}$ mais uniquement sur les plans $\{113\}$, des analyses d'images de microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) couplées avec des calculs théoriques ont été réalisées par Takeda *et al.* [TAKE91a] et Parisini *et al.* [PARI93]. De ces travaux, on a pu dégager la véritable structure des défauts $\{113\}$ et ainsi montrer que ces défauts étaient constitués de deux types d'unités structurales appelées anneaux I, contenant 5,6 ou 7 interstitiels et anneaux O contenant 8 interstitiels [TAKE91a][TAKE94] (cf fig. 3.11).

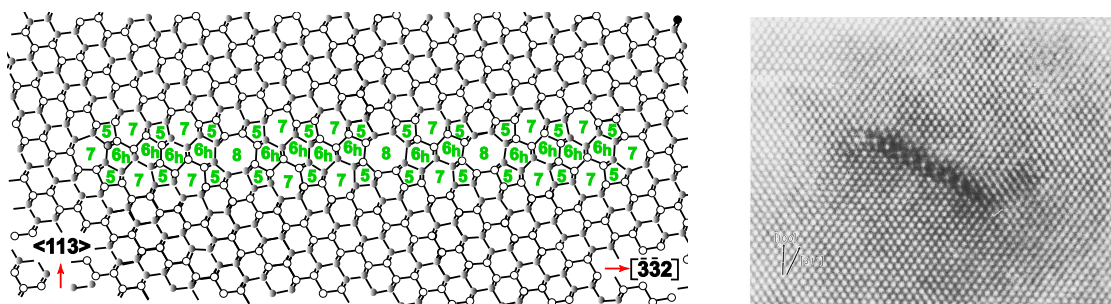


FIG. 3.11 – Structure des défauts $\{113\}$ d'après le modèle théorique de Takeda *et al.* [TAKE91a])

A partir de cette structure, Takeda *et al.* ont pu calculer l'énergie de formation des défauts $\{113\}$ et en extraire une densité d'interstitiels piégés dans ces défauts située à $d_{\{113\}} = 5.10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Récemment, on a pu caractériser ces défauts $\{113\}$ différemment en utilisant des techniques de photoluminescence et de DLTS. Ainsi Coffa *et al.* [BENT97] [BENT98] [LIBE98] [COFF00] [LIBE01] ont observé dans le spectre de photoluminescence, l'apparition d'un pic très marqué à 1376nm (0.9007 eV) pour des échantillons de silicium implantés au Si^+ à 1.2 MeV avec une dose supérieure à $1.10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$ (cf fig. 3.12.a). Ils ont mis en

évidence, l'apparition dans le spectre DLTS de ces échantillons, d'un autre niveau situé à $E_v + 0.5eV$ en plus des deux précédents B_1 et B_2 caractéristiques des amas d'interstitiels (cf fig. 3.12.b).

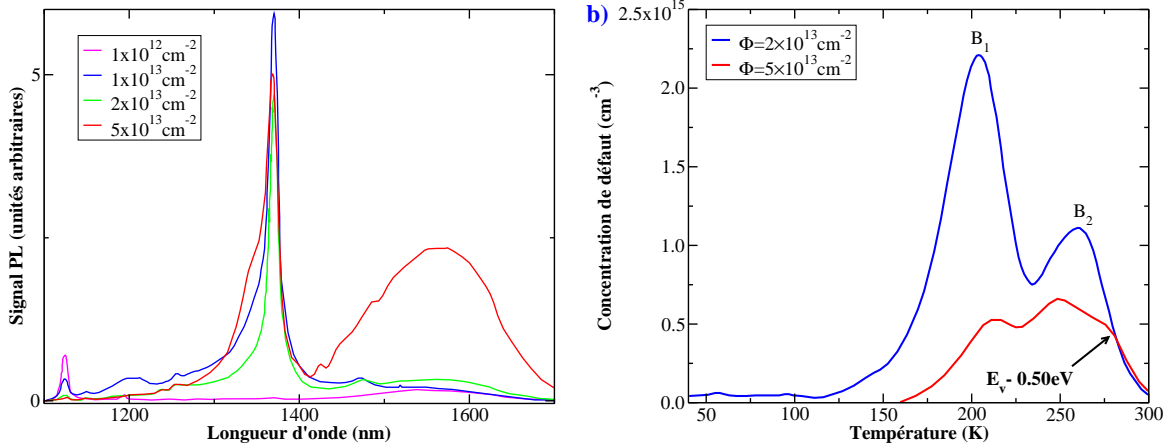


FIG. 3.12 – a) Spectres de photoluminescence réalisés à 17K sur des échantillons de silicium irradiés à des doses variables. Au delà d'une limite située à 10^{13} cm^{-2} on note l'apparition très marquée d'un pic situé à 1376nm et caractéristique de la présence de défauts $\{113\}$ (d'après [LIBE01]). b) Spectre DLTS pour les mêmes échantillons de silicium. On note, lors du passage d'une dose d'irradiation de $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ à $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, l'apparition au détriment des deux autres niveaux B_1 et B_2 d'un nouveau niveau situé à $E_v + 0.50eV$ et attribué aux défauts $\{113\}$ (d'après [BENT97]).

L'apparition de cette signature se faisant au détriment de la présence des petits clusters, Coffa *et al.* attribuent alors à la présence de défauts $\{113\}$, la ligne 1376 nm dans le spectre de photo-luminescence et le niveau $E_v - 0.5eV$ dans le spectre DLTS.

L'énergie de formation par interstitiel de ce type de défaut est un paramètre important qui permet par la suite de déterminer l'évolution de ces défauts au cours d'un recuit. Nous allons maintenant expliciter les calculs destinés à estimer cette énergie de formation pour les défauts $\{113\}$. Nous présenterons dans un premier temps, le modèle formulé par Ortiz *et al.* puis dans un second temps celui publié par Claverie *et al.*

Ortiz *et al.* [ORTI01] considèrent que cette énergie de formation est la somme l'énergie de la faute E_{faute} estimée à 0.83 eV et de l'énergie de contrainte. Ainsi, ils obtiennent :

$$E_f^{\{113\}}(n) = E_{faute} + \Delta E_{strain}(n) \quad (3.11)$$

Pour estimer l'énergie de contrainte, Ortiz *et al.* utilisent le modèle développé par Hobler *et al.* [HOBL99] basé sur la théorie des contraintes [HIRT92] appliquée aux défauts

{113}. Ils estiment ainsi que l'énergie de contrainte est composée de quatre composantes distinctes provenant d'une part des 4 segments de dislocation (deux selon la longueur L et deux selon la largeur W) et d'autre part des interactions deux à deux entre les segments. Ils obtiennent ainsi :

$$\begin{aligned}
E_{strain} = & \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \left[L \cdot \ln \left[L/\rho \cdot \left(\sqrt{1 + \left(\frac{W}{L}\right)^2} - L/W \right) \right] \right. \\
& + [1 + \nu \sin^2 \alpha] \cdot W \cdot \ln \left[W/\rho \cdot \left(\sqrt{1 + \left(\frac{W}{L}\right)^2} - \frac{W}{L} \right) \right] \\
& - [1 + (1-\nu) \sin^2 \alpha] \cdot (L+W) \\
& \left. + [2 - \nu \cdot \sin^2 \alpha] \cdot \sqrt{L^2 + W^2} \right] \quad (3.12)
\end{aligned}$$

Où μ est le module de cisaillement ($\mu=7,55 \times 10^{10}$ N/m²), ν est le coefficient de Poisson ($\nu=0.215$), b est la norme du vecteur de Burger ($b=1.071$ Å [TAKE91b]), $\rho = b/8$ et α est l'angle entre la direction du vecteur de Burger {611} et la normale au plan du défaut {113} soit $12,2^\circ$. De plus, à partir des données expérimentales obtenues par Liu *et al.*, Hobler *et al.* font l'approximation que $W = \sqrt{\beta L}$ avec $\beta = 5 \text{Å}$ leur permettant d'obtenir une relation entre W, L et n.

Pour calculer l'énergie de formation des défauts {113}, Colombeau *et al.* [COLO01a], considèrent que l'énergie de formation d'une dislocation est la somme de deux contributions qui sont l'énergie élastique $E_{el\{113\}}$ de la ligne de dislocation qui la délimite et l'énergie E_{faute} de la faute d'empilement :

$$E_f\{113\}(n) = E_{el\{113\}} + E_{faute} \quad (3.13)$$

En considérant que le défaut {113} est formé de deux dislocations coins dans le sens de la longueur L (E_{disL}) et de deux dislocations mixtes selon la largeur W (E_{disW}), on obtient alors le modèle de Parisini *et al* [PARI93] :

$$E_{el\{113\}} = E_{disL} + E_{disW} \quad (3.14)$$

$$E_{disL} = \frac{\mu b^2 L}{2\pi(1-\nu)} \ln \frac{2W}{b} \quad (3.15)$$

$$E_{disW} = \frac{\mu b^2 W}{2\pi} \left(\cos^2 \theta + \left(\frac{\sin^2 \theta}{1-\nu} \right) \right) \ln \frac{2L}{b} \quad (3.16)$$

où μ est le module de cisaillement ($7,55 \times 10^{10}$ N/m²), ν le coefficient de Poisson ($\nu=0.215$), b est la norme du vecteur de Burgers (0.1076 nm), θ est l'angle entre la ligne de dislocation et le vecteur de Burgers ($77,8^\circ$).

Dans ce modèle, le défaut $\{113\}$ est considéré comme ayant une largeur W constante de 4nm. La relation qui lie alors le nombre d'interstitiels capturés N avec la longueur du défaut L , en utilisant la densité des défauts $\{113\}$ est donnée par :

$$N = d_{\{113\}} \cdot L \cdot W = 20 \cdot L(nm) \quad (3.17)$$

Quant au calcul de l'énergie de la faute d'empilement, il est réalisé obtenue en considérant que pour un défaut de grande taille ($N \rightarrow \infty$), l'énergie de formation des défauts $\{113\}$ tend vers une valeur estimée à 0.65 eV [COWE99a][KIM00]. Si on fait tendre N vers l'infini, la valeur de l'énergie élastique (eq. 3.14) tend vers 0.21eV. Ils considèrent par conséquent, que l'énergie de la faute d'empilement est égale à 0.44 eV (0.65-0.21 eV).

Il est important de remarquer que les résultats des calculs obtenus par Ortiz *et al.* d'une part et par Claverie *et al.* d'autre part, conduisent tous les deux à des énergies de formation par interstitiel des amas en fonction du nombre d'atomes piégés qui ont globalement la même forme à savoir une décroissance lente vers une valeur limite $E_f^\infty\{113\}$ (voir fig. 3.18 pour l'énergie de formation estimée par Claverie *et al.*)

iii- Boucles de dislocation.

On distinguera deux types de boucles de dislocation au cours de cet exposé :

- les boucles fautées $\{111\}$ circulaires aussi appelées boucles de Franck,
- les boucles parfaites $\{111\}$ allongées.

Les boucles de dislocation fautées vont constituer la majorité des défauts de fin de parcours lors d'une implantation amorphisante [CLAV99][BONA96]. Ces boucles sont de nature interstitielle, c'est-à-dire que ce sont des défauts extrinsèques. Elles sont formées de portions de bi-couches complètes de plan $\{111\}$ s'insérant en position de faute dans l'empilement régulier des plans $\{111\}$ du cristal, avec un vecteur de déplacement $b=a/3\langle 111 \rangle$ avec a représentant le paramètre de maille ($a=5.43\text{\AA}$), et une densité en interstitiels égale à $d_{FDL} = 15,66 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [OMRI99]. Ce sont des boucles à caractère coin c'est à dire que b est perpendiculaire au plan de la boucle.

Les boucles de dislocation parfaites sont de forme pseudo hexagonale et sont situées dans les plans $\langle 111 \rangle$. La direction d'allongement de ces boucles est toujours la direction $\langle 110 \rangle$ perpendiculairement à leur vecteur de Burger ($b=a/2\langle 110 \rangle$). De plus, comme b n'appartient pas au plan de la boucle, ces boucles sont dites "prismatiques". Elles sont

comme des boucles fautées circulaires, mais à fort caractère coin [COLO01a].

L'estimation de l'énergie de formation de ces boucles de dislocations, a été faite par Cristiano *et al.* [CRIS00] en fonction du rayon r de la boucle :

$$E_{FDL} = E_{elFDL} + E_{faufDL} = \pi r^2 \gamma + \frac{\mu r}{4} \left(\frac{2a^2}{3(1-\nu)} \right) \ln \left(\frac{2r}{r_o} \right) \quad (3.18)$$

$$E_{PDL} = E_{elPDL} = \frac{\mu r}{4} \left(\frac{a^2}{6} + \frac{5a^2}{6(1-\nu)} \right) \ln \left(\frac{2r}{r_o} \right) \quad (3.19)$$

avec μ le module de cisaillement ($7.55 \times 10^{10} N/m^2$), ν le coefficient de poisson (0.3), γ est l'énergie par unité de surface de la faute d'empilement entourée par la boucle (estimée expérimentalement à $70 mJ/m^2$ [FRIE67]) et r_0 est le rayon de coupure. Une représentation de ces énergies de formation en fonction du nombre n d'atomes contenus dans les boucles se trouve en figure 3.16.

b- Mécanisme et cinétique d'évolution au cours du recuit.

Après avoir décrit précisément la structure et les caractéristiques thermodynamiques des différents types d'amas d'interstitiels, nous allons maintenant nous intéresser à leur évolution au cours d'un recuit. Ainsi, nous allons voir que ces défauts extrinsèques du silicium vont, tout d'abord croître puis entrer en compétition. Cette compétition va alors diriger l'évolution de la sursaturation d'interstitiels qui influence indirectement la diffusion des dopants. Cette compréhension nous sera par la suite indispensable pour établir un modèle permettant de décrire précisément leurs comportements en parallèle de la diffusion du dopant.

Nous allons tout d'abord exposer d'une façon générale la théorie de la maturation d'Ostwald. Cette théorie permet de comprendre et de décrire le comportement d'une collection de défauts ayant des énergies de formation différentes. Nous verrons comment, de récents travaux ont conduit les scientifiques à adopter cette théorie pour expliquer le comportement et l'évolution des agglomérats d'interstitiels au cours d'un recuit. Nous clôturerons cette partie en exposant deux modèles décrivant cette évolution et ayant deux approches distinctes.

i- Théorie de la maturation d'Ostwald.

On peut distinguer trois phases dans la cinétique des solutions métastables en saturation : (i) la phase de nucléation des défauts dans la solution (ii) la phase de croissance et (iii) la phase de maturation ou de croissance compétitive entre les différents défauts. Ces trois étapes essentielles sont très souvent interconnectées et on ne peut distinguer clairement dans quelle étape se trouve une solution. Les deux premières étapes que sont la nucléation et la croissance de défauts furent étudiées dès le début du dix-neuvième siècle. La phase de maturation quant à elle, ne fut étudiée que plus tard à partir d'observations faites par les chimistes lors de la croissance de particules en milieu saturé. Le principal résultat obtenu au cours de ces observations est que la concentration locale de la solution saturée est fonction de la taille des défauts dans cette même solution. La première véritable étude a été menée par Ostwald au début du vingtième siècle [OSTW00]. Il a observé que les défauts les plus gros en taille grossissaient au dépend des plus petits. A l'aide de ces observations, il a modélisé la cinétique de ces défauts à partir des travaux de Thomson réalisés quelques années auparavant en 1871 [THOM71] et qui donnaient l'expression de la pression de la vapeur en équilibre avec une gouttelette en fonction du rayon r de cette gouttelette.

Plus récemment, Strobel *et al.* [STRO97] ont repris la théorie développée par Ostwald pour l'appliquer à la cinétique d'amas en tenant compte du fait que les réactions entre les différents agglomérats pouvaient être contrôlées à la fois par la diffusion mais aussi par une barrière énergétique à l'interface du précipité et reliée à la diminution des potentiels chimiques lors du passage d'une phase à l'autre (cf fig. 3.13).

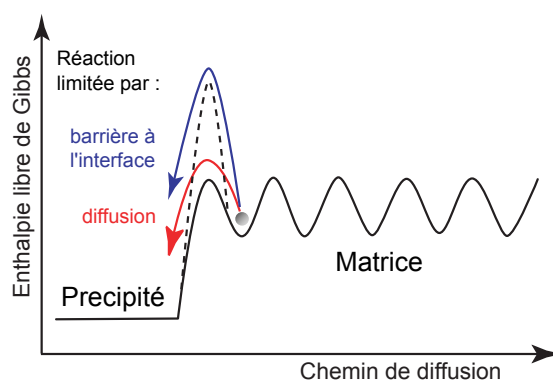


FIG. 3.13 – Représentation schématique de la variation de l'enthalpie libre pour un atome diffusant. Ici les deux régimes possibles sont représentés : la réaction est limitée soit uniquement par la diffusion, soit aussi par la réaction à l'interface (d'après [STRO97]).

ii- Application aux défauts extrinsèques dans le silicium.

A partir de ces éléments théoriques, l'équipe de Claverie a eu l'idée d'appliquer ces mécanismes à l'ensemble d'une population d'agglomérats d'interstitiels pour en expliquer l'évolution. Leurs travaux ont d'abord traité du cas particulier de l'évolution d'une population de boucles de dislocation puis ont été ensuite étendus à l'ensemble d'une population de défauts extrinsèques formés après une implantation. Ces premières études ont été réalisées par Claverie *et al.* grâce aux observations TEM de la population des boucles de dislocation fautées générées après une implantation amorphisante [CLAV95a] [CLAV95b]. Pour cela, une zone amorphe est créée dans du silicium par implantation de Ge à 150 keV à une dose de 1.5×10^{15} ions.cm⁻². Après recristallisation par épitaxie en phase solide, il subsiste une bande de défauts de fin de parcours (EOR) située juste derrière la limite amorphe/cristal et constituée à 80% de boucles fautées avec un vecteur de Burger de $b = \frac{a}{3} < 111 >$ et à 20% de boucles parfaites. Ces défauts extrinsèques vont constituer l'essentiel des réservoirs d'auto-interstitiels de silicium nécessaires pour la diffusion des dopants. De plus, ces défauts étant stables et immobiles, leur cinétique au cours du recuit se limitera uniquement à la capture ou à la libération d'interstitiels. Les travaux de Bonafos *et al.* [BONA96] ont donc consisté à suivre, grâce à la microscopie TEM, l'évolution de la taille moyenne et de la densité de ces défauts de fin de parcours après des recuits de durées et de températures variables. Ces observations montrent qu'au cours d'un recuit, la taille des boucles augmente, leur densité diminue et que le nombre d'interstitiels piégés dans les boucles demeure constant (cf fig. 3.14).

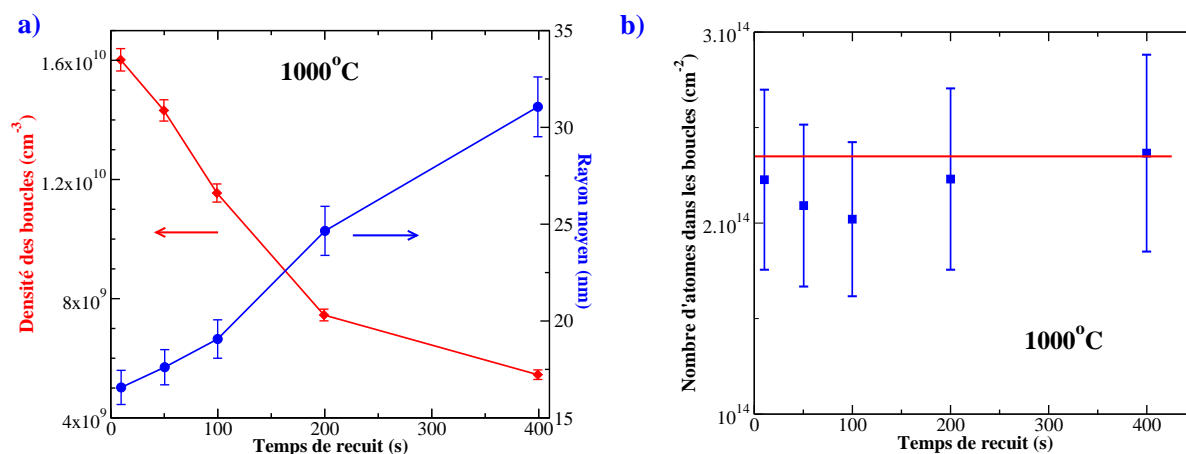


FIG. 3.14 – a) Évolution au cours du temps de recuit de la densité et du rayon moyen des défauts de fin de parcours. b) La conservation du nombre total d'interstitiels pris dans les boucles de dislocation montre un mécanisme de croissance compétitive de type maturation d'Ostwald conservatif (d'après [BONA97a]).

Pour expliquer et modéliser cette évolution, Bonafos *et al.* ont alors utilisé la théorie de la maturation d'Ostwald appliquée au cas particulier des boucles. Pour cela, ils ont évalué l'énergie de formation des boucles et montré que l'énergie de formation par interstitiel diminue à mesure que la taille de la boucle s'agrandit. Ainsi, ils expliquent que la compétition que se livrent les boucles est liée à une minimisation de l'énergie de formation entraînant donc une augmentation de la taille des boucles.

Eaglesham *et al.* observent le même comportement pour une population de défauts {113} et attribuent à la dissolution progressive de ces défauts la cause première de la diffusion accélérée. Zhan *et al.* [ZHAN95] ont montré par la suite que la diffusion accélérée et transitoire est aussi possible sans la présence des défauts {113}. Il ne faut donc pas considérer qu'une seule population de défauts, mais bien appliquer le concept de maturation d'Ostwald à l'ensemble de la population des défauts extrinsèques présents dans silicium.

La transformation et l'évolution des petits amas d'interstitiels vers les défauts {113} ont été étudiées expérimentalement et théoriquement. Les calculs ab-initio réalisés par Takeda *et al.* [TAKE97], Arai *et al.* [ARAI97] et plus récemment par Kim *et al.* [KIM00] ont eu pour objectifs d'étudier la transition et l'évolution des petites structures d'agglomérats vers celles de plus grandes tailles en estimant la variation d'énergie de formation des amas. Avec une approche différente, l'équipe de Pelaz, Libertino et Coffa [BENT97] [COFF00] [LIBE01], a observé par DLTS et photoluminescence la disparition des éléments caractéristiques des petits agglomérats au profit des éléments relatifs aux défauts {113}. Ils observent ainsi au cours du recuit une évolution des petits défauts vers des défauts {113} qui, si le processus continue, vont évoluer en boucles de dislocation fautées puis parfaites.

Détaillons plus précisément les mécanismes intervenant au cours de cette croissance compétitive entre l'ensemble de ces amas d'interstitiels. Au cours du recuit, ces défauts vont échanger leurs atomes de Si interstitiels et évoluer suivant une croissance de type maturation d'Ostwald. L'équation de Gibbs-Thomson stipule que chacun des défauts est en équilibre avec une sursaturation S^n d'auto-interstitiels libres. Cette sursaturation est directement reliée à $\exp(E_f^n/kT)$ où E_f^n est l'énergie de formation par interstitiel de l'agglomérat de taille n . Cette énergie correspond à l'énergie nécessaire pour ajouter au défaut un interstitiel supplémentaire.

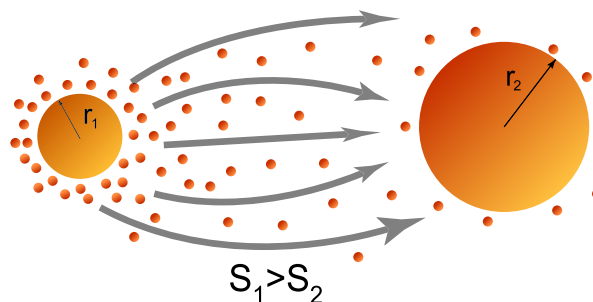


FIG. 3.15 – Illustration de l'échange d'interstitiel entre deux défauts de taille différente. La sursaturation en auto-interstitiel libre en équilibre autour du défaut de taille r_1 est plus élevée que celle autour du défaut de taille r_2 . En conséquence, un flux d'auto-interstitiel va s'établir entre les deux défauts.

L'énergie de formation pour ce type de défaut décroît à mesure que sa taille augmente, on aura donc une sursaturation plus faible autour des plus gros agglomérats car $S^n = \exp(E_f^n/kT)$. Un gradient de concentration d'interstitiels libres entre les défauts de différentes tailles va apparaître, créant ainsi un flux d'interstitiels allant des petits défauts vers les plus grands. La figure 3.15, illustre ce concept de maturation d'Ostwald. Finalement, au cours du temps, le rayon moyen de la population de ces agglomérats va donc augmenter. La force motrice de cette évolution étant la réduction de l'énergie de formation consécutive à l'augmentation en taille et au changement de structure cristalline des amas. Si on représente sur un même graphique l'énergie de formation de chacun des types d'agglomérats d'interstitiels en fonction du nombre d'interstitiels qu'ils contiennent, on obtient le schéma suivant :

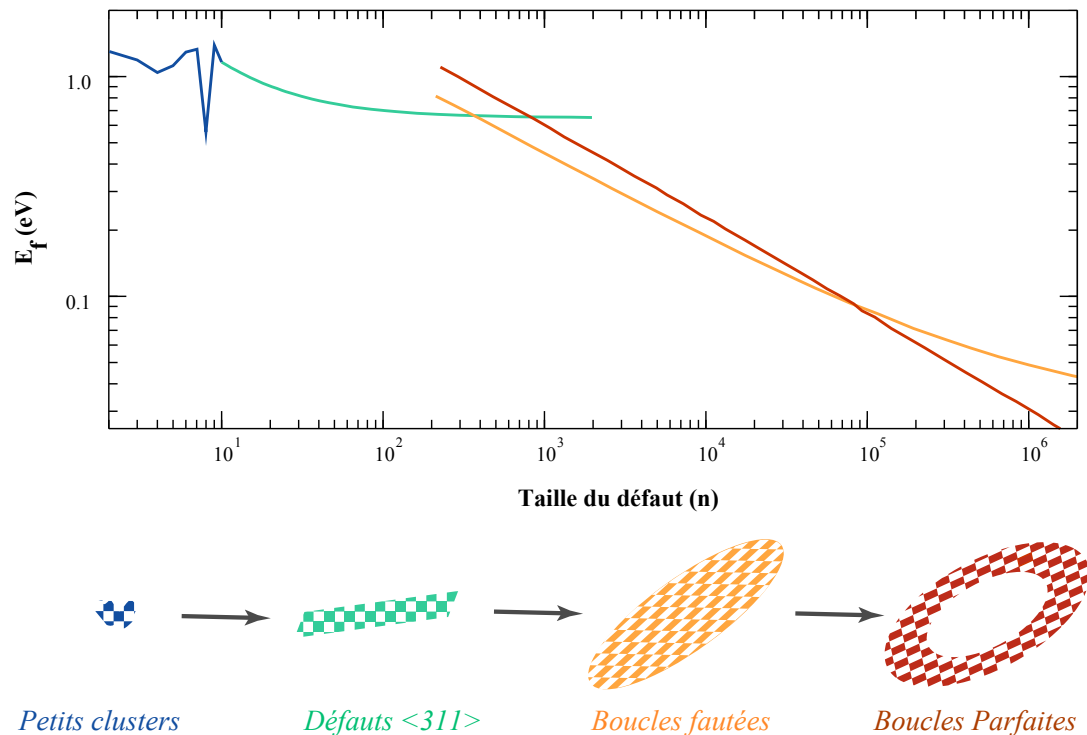


FIG. 3.16 – Représentation schématique de l'évolution de la structure des défauts extrinsèques au cours du recuit. Les petits agglomérats ayant globalement une énergie de formation plus élevée vont se dissoudre pour alimenter les défauts de plus grande taille, plus stable donc ayant un énergie de formation moins élevée comme les défauts $\{113\}$. Cette évolution peut aller jusqu'à la formation de boucles de dislocations fautées ou parfaites (d'après [COWE99a] [COLO01b] [CRIS00]).

On s'aperçoit que l'énergie de formation pour ce type de défaut décroît à mesure que le nombre d'interstitiels piégés dans le défaut augmente. Ceci a pour conséquence d'amener lentement les petits amas à se dissoudre au profit des défauts $\{113\}$. Lorsque le nombre d'interstitiels piégés augmente, la courbe d'énergie de formation des défauts $\{113\}$ coupe celle des boucles de dislocation fautées et parfaites. Les défauts $\{113\}$ vont alors se dissoudre à leur tour pour alimenter les boucles de dislocation en interstitiels.

Ces échanges permanents d'interstitiels maintiennent une "sursaturation significative" dans la région proche où ces défauts sont localisés et dont l'amplitude dépend de la distribution en taille de ces défauts. L'expérience de Cowern [COWE99a] (fig. 3.17.a), nous donne l'évolution de cette sursaturation au cours du temps.

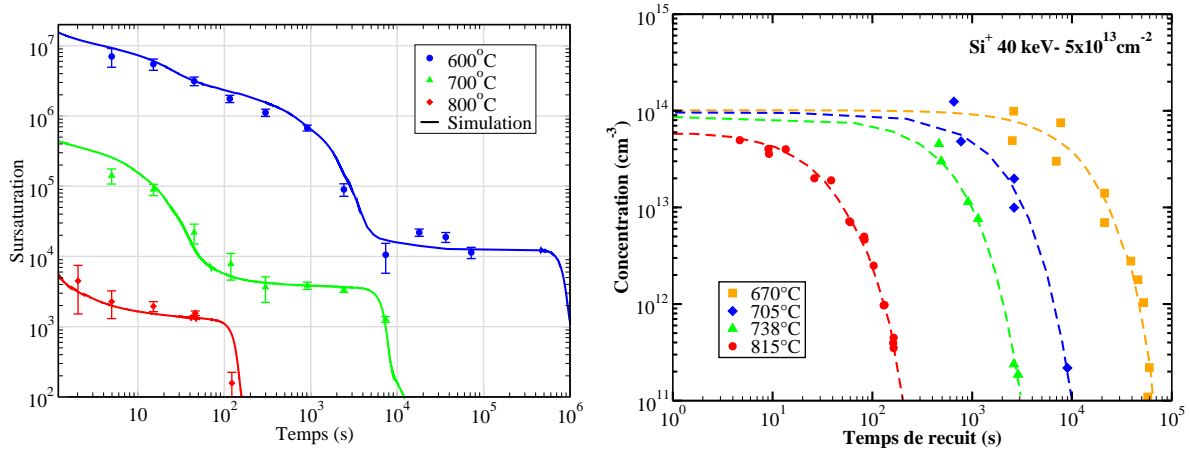


FIG. 3.17 – a) Évolution au cours du temps de recuit de la sursaturation en interstitiel libre dans l'expérience de Cowern b) Le nombre total d'interstitiels pris dans les défauts extrinsèques montre que l'on a un mécanisme de croissance compétitive de type maturation d'Ostwald conservatif puis non conservatif (d'après [EAGL94] [STOL97]).

La première chute de la sursaturation dans la figure 3.17.a est reliée à la formation des petits amas d'interstitiels. En effet, ces défauts étant les précurseurs dans la formation de plus grands défauts, ils vont apparaître dès les premiers instants du recuit. Leur formation va alors consommer une majeure partie des interstitiels libres entraînant une chute rapide de la sursaturation.

Le plateau apparaissant après cette forte chute est caractéristique de la croissance compétitive des défauts $\{113\}$. En effet, la variation relativement faible de l'énergie de formation de ces défauts (se reporter à la figure 3.16 pour n compris entre 10^2 et 10^3 atomes) va entraîner une sursaturation en équilibre autour de ces défauts qui sera quasiment constante ($S^n = \exp\left(\frac{E_f(n)}{kT}\right)$). Si la variation d'interstitiels libres entre ces défauts est faible, le gradient et donc le flux d'interstitiels échangés entre les défauts $\{113\}$ sera petit. En conséquence, l'évolution temporelle de la sursaturation en interstitiel sera lente.

La figure 3.17.b représente l'évolution du nombre d'interstitiels piégés dans les défauts $\{113\}$ après une implantation de silicium à 40 keV avec une dose de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ dans du silicium et pour différents temps de recuit réalisés par Eaglesham *et al.* [EAGL94]. Cette expérience montre qu'au cours du temps, le nombre d'auto-interstitiels dans les défauts étendus reste constant et donc que le mécanisme de maturation d'Ostwald durant cette phase est conservatif.

Finalement, la concentration d'auto-interstitiels libres finit par chuter rapidement vers sa valeur à l'équilibre (fig 3.17.a) et la population des défauts étendus se dissout en libérant l'ensemble de leurs interstitiels (fig 3.17.b). Au fur et à mesure du recuit, la densité des défauts étendus décroît, c'est-à-dire que la distance entre les défauts étendus augmente.

Par conséquent, à faible densité, les échanges d'interstitiels entre les défauts $\{113\}$ deviennent moins importants que les échanges avec la surface. Cette surface peut être vue comme une boucle de rayon infini et donc amenant une sursaturation autour d'elle à l'unité. On se retrouve alors avec une surface qui va diminuer la sursaturation en auto-interstitiels autour des agglomérats d'interstitiels. Pour rester en équilibre avec cette chute de la concentration en auto-interstitiel, les amas vont devoir augmenter leurs diamètres et donc accélérer la dissolution des plus petits défauts aggravant encore plus le phénomène. Finalement, il se produit un phénomène d'avalanche conduisant à la dissolution complète du système [COWE99b]. On observe alors sur les figures 3.17.a et 3.17.b la rapide dissolution du système. Le temps nécessaire pour atteindre cette limite critique sera fonction de la distance entre les boucles et la surface qui joue ici le rôle de puits infini pour la recombinaison des interstitiels libres. Le mécanisme de maturation d'Ostwald n'est ici plus conservatif.

c- Modèles de la littérature.

Nous allons décrire les deux approches utilisées pour simuler l'évolution des amas d'interstitiels au cours d'un recuit. La première a été développée par l'équipe de Claverie au CEMES de Toulouse et la seconde à l'université de Boston par l'équipe de Dunham. Ces deux approches, bien que différentes, ont pour but de simuler la compétition existante entre les agglomérats d'interstitiels suivant la théorie de maturation d'Ostwald. Il existe bien évidemment de nombreux autres modèles concernant l'évolution des agglomérats d'interstitiels au cours d'un recuit [STIE01] [UEMA99].

i - Approche atomistique

Pour simuler, au cours du recuit, l'évolution des agglomérats d'interstitiels, Cowern *et al.* [COWE99a] puis plus tard Claverie *et al.* [CLAV01] [COLO01a] calculent la différence entre le taux d'émission d'interstitiels F_n et le taux de capture R_n de chacun des amas de taille n . Ils estiment ce taux de croissance égal au produit de la surface de capture du défaut de taille n avec le flux d'interstitiels autour du défaut. Dans le cas d'une croissance uniquement limitée par la diffusion, c'est-à-dire en ne considérant pas l'existence d'une barrière à l'interface, ce taux de croissance peut s'écrire :

$$F_n - R_n = D_I [I]^{eq} (\bar{S} - S(n)) \quad (3.20)$$

où \bar{S} est la sursaturation moyenne en auto-interstitiels dans la matrice et $S(n)$ est la sursaturation en équilibre avec un précipité de taille n . $S(n)$ est directement donnée par

l'énergie de formation $E_f(n)$ du défaut de taille n en utilisant la loi de Gibbs-Thomson :

$$S(n) = \exp\left(\frac{E_f(n)}{kT}\right) \quad (3.21)$$

Les taux de capture et d'émission des interstitiels pris dans un défaut de taille n sont définis par :

$$\begin{aligned} F_n &= D_I \cdot [I]^{eq} \frac{A_n}{R_{eff}} \bar{S} \\ R_n &= D_I \cdot [I]^{libre} \frac{A_n}{R_{eff}} \exp\left(\frac{E_f(n)}{kT}\right) \end{aligned} \quad (3.22)$$

Il est intéressant de remarquer à ce stade, que ces taux de capture ou d'émission tiennent compte de la géométrie du défaut par l'intermédiaire du nombre n d'interstitiels pris dans l'amas. En effet, le calcul du rayon efficace de capture (A_n/R_{eff}) ainsi que l'énergie de formation E_f du défaut sont fonction de la géométrie du défaut (voir figure 3.18).

Pour calculer l'efficacité de capture, ils considèrent d'une part que les défauts de petites tailles ont une géométrie sphérique. D'autre part, pour calculer le rayon efficace de capture des défauts $\{113\}$, ils considèrent que ce type de défaut peut être représenté par un cylindre de dimension $L \times W \times a$. Finalement, ils obtiennent le rayon efficace de capture $\frac{A_n}{R_{eff}}$ en fonction du nombre n d'auto-interstitiels capturés (cf. fig 3.18.a) :

$$\begin{aligned} \frac{A_n}{R_{eff}} &= \sqrt[3]{(4\pi)^2 \cdot 3\nu n} && \text{pour } n < 10 \\ \frac{A_n}{R_{eff}} &= \frac{(4\pi aW + 4\pi aL + 8\pi a^2) \left(\frac{1}{b} \sqrt{1 + \left(\frac{b}{W}\right)^2} + \frac{1}{1+b} \sqrt{1 + \frac{2(1+b)}{W^2}} \right)}{\ln \left[1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2b}{W}\right)^2} \right] - \ln \left(\frac{2b}{W}\right) + \ln \left[1 + \sqrt{1 + \frac{2(1+b)}{W^2}} \right] - \ln \frac{2(1+b)}{W}} && \text{pour } n \geq 10 \end{aligned} \quad (3.23)$$

où L et W qui représentent respectivement la longueur et la largeur du défaut $\{113\}$, a est la longueur de la maille dans le silicium, b est la norme du vecteur de Burger du défaut $\{113\}$, ν représente le volume atomique du silicium.

L'énergie de formation des agglomérats d'interstitiels est calculée d'après les résultats obtenus par Cowern *et al.* [COWE99a] (voir figure 3.10.c) pour les petits agglomérats et avec l'équation (3.13) estimant l'énergie de formation pour les défauts $\{113\}$.

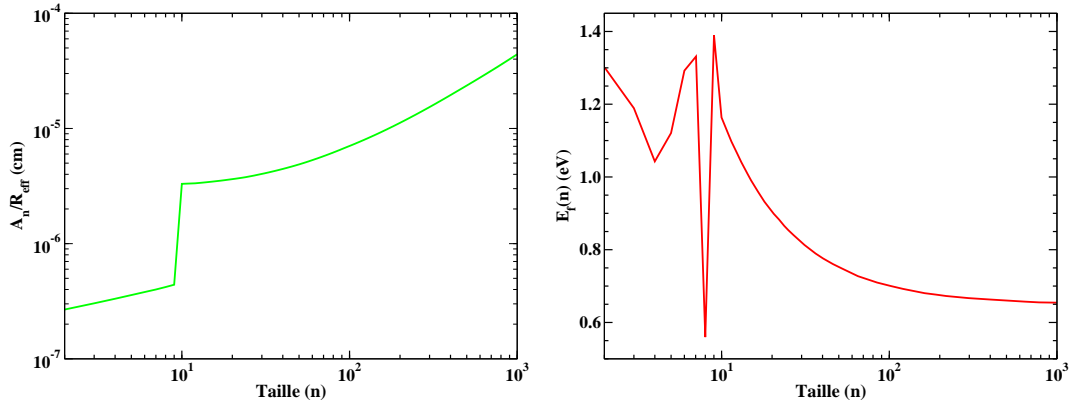
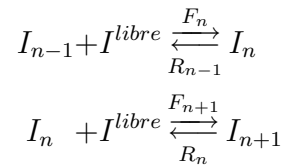


FIG. 3.18 – Rayon de capture et énergie de formation pour les agglomérats d'interstitiels selon Claverie *et al.* pour son modèle. (d'après [COLO01a])

Pour estimer l'évolution au cours du temps de la concentration de l'amas de taille n , il faut tenir compte des deux réactions suivantes :



Ainsi la concentration de l'agglomérat de taille n est fonction de l'évolution des amas I_{n-1} et I_{n+1} . On obtient donc l'évolution de la concentration de l'amas I_n par l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial [I_n]}{\partial t} = F_{n-1} [I_{n-1}] - R_{n-1} [I_n] - F_n [I_n] + R_n [I_{n+1}] \quad (3.24)$$

Pour calculer, la variation temporelle du nombre d'interstitiels libres, il faut ajouter le flux d'interstitiels vers la surface qui joue le rôle de puits infini de centre de recombinaison. Pour estimer ce flux, Claverie *et al.* considèrent que le gradient de concentration des interstitiels libres est constant.

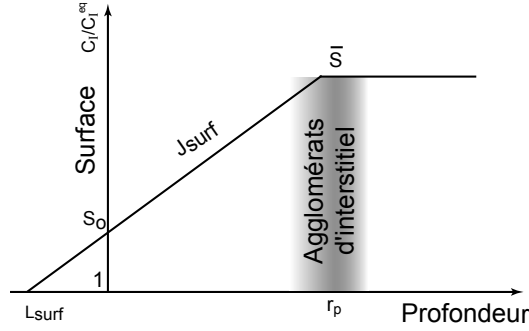


FIG. 3.19 – Schéma de principe illustrant la notion de longueur de recombinaison à la surface L_{surf} (d'après [COLO01a]).

Ainsi d'après la figure 3.19 le flux d'interstitiels libres J_{surf} vers la surface est donné par :

$$J_{surf} = D_I \cdot [I]^{eq} \frac{\bar{S} - S_0}{r_p} = D_I \cdot [I]^{eq} \frac{\bar{S}}{r_p + L_{surf}} \quad (3.25)$$

où L_{surf} est la longueur de recombinaison à la surface et rend compte de l'efficacité de piégeage de la surface. Ce paramètre dépend essentiellement de l'atmosphère de recuit et de la température. Il est estimé à $L = 55nm \pm 50\%$ pour un recuit sous argon et $L = 82nm \pm 50\%$ lors d'un recuit sous azote [OMRI99].

L'évolution temporelle des interstitiels libres est alors donnée par la relation composée d'un terme représentant l'ensemble des réactions issues des amas d'interstitiels et d'un terme relatif à la recombinaison à la surface :

$$\frac{\partial [I^{libre}]}{\partial t} = \sum_{n=2}^{\infty} (\beta R_n - F_n) [I_n] - \frac{D_I \cdot [I]^{eq} \bar{S}}{r_p + L_{surf}} \quad (3.26)$$

où β représente le nombre d'interstitiels relâchés par la réaction d'émission ($\beta=2$ pour $n=1$, et $\beta=1$ pour $n \neq 1$).

La sursaturation moyenne dans la matrice est estimée en utilisant la relation (3.22) et en faisant l'hypothèse $\partial[I^{libre}]/\partial t = 0$ par la relation :

$$\bar{S} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \beta R_n [I_n]}{D_I \cdot [I]^{eq} \left(\left(\sum \frac{A_n}{R_{eff}} [I_n] \right) + \frac{1}{L_{surf} + r_p} \right)} \quad (3.27)$$

ii- Approche avec les moments

L'approche avec les moments est différente et répond au besoin de calculer l'évolution d'un grand nombre de défauts tout en ayant une vitesse de calcul acceptable. En effet dans l'approche atomistique, l'évolution d'un agglomérat de taille j va dépendre de l'évolution

des amas de taille immédiatement inférieure et supérieure. Ce qui suppose alors, lorsque l'on veut calculer l'évolution des agglomérats d'une taille allant de 2 à 300, qu'il faut résoudre un système d'équation aux dérivées partielles de 300 équations. L'approche par les moments à été développée par Dunham *et al.* [DUNH95] puis appliquée à la cinétique des défauts étendus [CLEJ95] [DUNH97] [HOBL97] :

Dans le but de développer une approche plus efficace, la distribution en taille f_n des agglomérats est décrite en terme d'un nombre restreint de moment m_i . On définit les moments par :

$$m_i = \sum_{n=2}^{\infty} n^i \cdot f_n \quad , \text{ pour } i=0,1,2\dots \quad (3.28)$$

Le moment d'ordre 0 de la distribution représente la densité des précipités, alors que le moment d'ordre 1 correspond à la densité d'interstitiels piégés dans les agglomérats. Les moments d'ordre supérieur vont décrire la forme et la taille de la distribution de la population d'amas.

L'évolution des moments au cours du temps, est alors donnée par la relation :

$$\frac{dm_i}{dt} = \sum_{i=2}^{\infty} n^i (I_{n-1} - I_n) \quad (3.29)$$

où I_n est le taux net de croissance pour un précipité passant d'une taille $n-1$ à n .

Ce taux net de croissance peut être exprimé sous la forme :

$$I_n = g_n f_n - d_{n+1} f_{n+1} \quad (3.30)$$

avec g_n et d_n qui représentent les constantes cinétiques de formation et de dissociation pour un précipité de taille n .

L'évolution des premiers moments est alors donnée par :

$$\frac{dm_0}{dt} = g_1 - d_2 f_2 = I_1 \quad (3.31)$$

$$\frac{dm_1}{dt} = 2I_1 + \sum_{n=2}^{infy} (g_n \cdot f_n [I^{libre}] - d_{n+1} \cdot f_{n+1}) = I_1 \quad (3.32)$$

$$(3.33)$$

iii- Critiques de ces deux approches

L'un des principaux intérêts du modèle proposé par l'équipe de Claverie *et al.* réside dans le calcul de chacune des concentrations des amas de taille n . Ce modèle est ainsi

très intuitif et plus proche de la réalité que ne peut l'être tout autre modèle basé sur les moments puisqu'il simule l'ensemble des réactions retraçant l'évolution de chacun des amas par la capture ou l'émission d'un interstitiel. La taille et la structure des agglomérats sont prises en compte par l'intermédiaire de l'énergie de formation et du rayon de capture. Conformément à ce qui est prévu par la théorie de maturation d'Ostwald, cette énergie de formation a une tendance générale à diminuer pour permettre l'augmentation de la taille des amas. Ce modèle tient compte aussi de la particularité des petits amas en utilisant les énergies de formation discrètes calculées par Cowern *et al.*

Cependant, Claverie *et al.* posent certaines hypothèses simplificatrices. La première est qu'ils considèrent lors des échanges d'interstitiels entre les agglomérats, que les réactions sont limitées uniquement par la diffusion et que par conséquent il n'existe pas de barrière énergétique à l'augmentation en taille d'un agglomérat. La seconde concerne le calcul du flux d'interstitiels libres vers la surface. Claverie *et al.* considèrent que le gradient d'interstitiels libres est constant entre l'emplacement des amas d'interstitiels et la surface (se reporter à la figure 3.19). Ainsi, ils peuvent calculer très facilement la recombinaison à la surface. La troisième est que le calcul de la sursaturation est basé sur une approximation (cf. eq. 3.27). De plus, le rayon de capture présente une brusque rupture non physique, justifiée selon Claverie *et al.* par une différence de structure entre les petits agglomérats d'interstitiels et les défauts {113}.

L'approche par les moments est apparue pour simplifier le nombre d'équations à résoudre. Cette approche est correcte mais ne peut tenir compte de l'oscillation des énergies de formation E_f pour les petits agglomérats. L'approche par les moments permet cependant d'obtenir de bons résultats en optimisant la distribution de la population des agglomérats d'interstitiels.

Nous proposons dans ce travail (cf. Ch. IV) une approche complète proche de celle développée par Claverie *et al.* mais sans poser les hypothèses simplificatrices décrites précédemment. Nous avons considéré une barrière d'énergie lors du passage d'une solution saturé à l'état d'agglomérat, liée à la réduction des potentiels chimiques. Nous calculons entièrement les profils de concentration pour chacune des tailles d'agglomérats, ce qui nous permet d'estimer le gradient de concentration et le flux d'interstitiels libres migrant vers la surface. Ce calcul complet de l'ensemble des profils nous permet de plus d'estimer en tout point de l'espace la sursaturation en auto-interstitiels libres et d'en extraire un plus grand nombre d'informations relatives à la cinétique des agglomérats d'interstitiels.

3.3.3 Formation d'agglomérats mixtes dopant-défauts

La diffusion anormale du bore met en évidence deux phénomènes. Le premier est l'accélération très rapide de la diffusion du dopant au cours des premiers instants du recuit. Nous avons relié cette accélération à la présence d'une très forte saturation en auto-interstitiels. L'évolution de cette sursaturation étant contrôlée par la formation des amas d'interstitiels au cours du recuit, nous avons présenté les différents travaux relatifs à la croissances de ces agglomérats. Le deuxième symptôme relatif à la diffusion anormale du bore se caractérise par une immobilisation partielle du dopant pour des concentrations élevées situées pourtant au-dessous de la solubilité limite. Nous traiterons des raisons de cette immobilisation en présentant la théorie de formation d'agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels appelés aussi BICs. Ces amas, comme leur nom le laisse supposer, sont composés de plusieurs atomes de bore et d'auto-interstitiels.

Nous exposerons, dans un premier temps, l'influence de la formation de ces amas sur la diffusion accélérée du bore. Nous présenterons les différents travaux expérimentaux réalisés au cours de la dernière décennie pour ainsi faire la lumière sur la composition de ces amas. Pour une bonne revue, le lecteur pourra se reporter à l'article de P. Pichler [PICH02b]. Nous verrons quelles ont été les différentes techniques expérimentales qui ont pu mettre en évidence les caractéristiques de certains de ces amas. Au regard du peu d'informations précises, nous nous tournerons du côté des calculs ab-initio susceptibles de nous fournir les différentes configurations stables. Ces calculs nous apporteront de précieux renseignements concernant les énergies de formation et les états de charge de ces agglomérats. Enfin, nous verrons comment au cours du temps, les scientifiques ont intégré la formation de ces agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels dans leurs modèles de diffusion. Pour conclure, nous verrons, à partir du cas particulier du bore, comment généraliser la formation d'amas mixtes de dopants et de défauts ponctuels. Nous traiterons le cas des autres dopants en faisant une analogie plus ou moins poussée avec le bore.

a- Observations expérimentales

Les premières observations concernant la diffusion anormale du bore et plus particulièrement sur le blocage de la diffusion du bore à forte concentration ont été établies par Hofker *et al.* [HOFK73][HOFK74] pour des échantillons de silicium implantés au bore à 60keV et 70keV avec une dose de $2 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$ puis recuits à des températures comprises entre 800°C et 1000°C. Ils ont observé que seule la partie du bore située au-dessous de

la concentration intrinsèque n_i diffusait et était activée alors que les plus fortes concentrations de bore demeuraient immobiles en dépit du fait que pour ces températures, les concentrations de bore se situaient au-dessous de la solubilité limite du bore. De nombreuses expériences furent menées pour établir la concentration critique à partir de laquelle le bore ne diffuse plus lors du recuit. Quelques années plus tard, Stolck *et al.* [STOL97] ont montré par de nombreuses expériences l'impact que peut avoir la formation d'agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels sur la diffusion du bore. Ainsi on observe sur la figure 3.20.a, la diffusion du bore implanté à 30 keV avec une dose relativement forte de $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ puis recuit à 800°C pendant 35 minutes. On note que le bore ne diffuse qu'au-dessous d'une certaine concentration limite. Les mesures par Spreading Resistance du profil de dopant actif, montrent qu'en plus d'être immobile, le bore ne joue pas son rôle de dopant. Pour établir la relation étroite qui lie les auto-interstitiels, la surface et la formation de BIC, Stolck *et al.* utilisent alors un réseau de pics de bore déposés par technique d'épitaxie par jet moléculaire (MBE) et situés à différentes profondeurs dans le silicium. De plus, pour générer un stock d'auto-interstitiels à la surface, ils implantent du silicium à 40keV avec une dose de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Ces auto-interstitiels vont, en diffusant, interagir avec le bore et former des amas mixtes. Ils observent effectivement une immobilisation du bore synonyme de la présence d'agglomérats mais ils constatent de plus que ces amas se forment plus particulièrement sur les pics de bore les moins en profondeur. Ceci tendrait à démontrer que pour former ces amas, il est nécessaire d'avoir à la fois une forte concentration de bore mais aussi d'auto-interstitiels de silicium et que la formation de ces amas obéit à une cinétique relativement rapide.

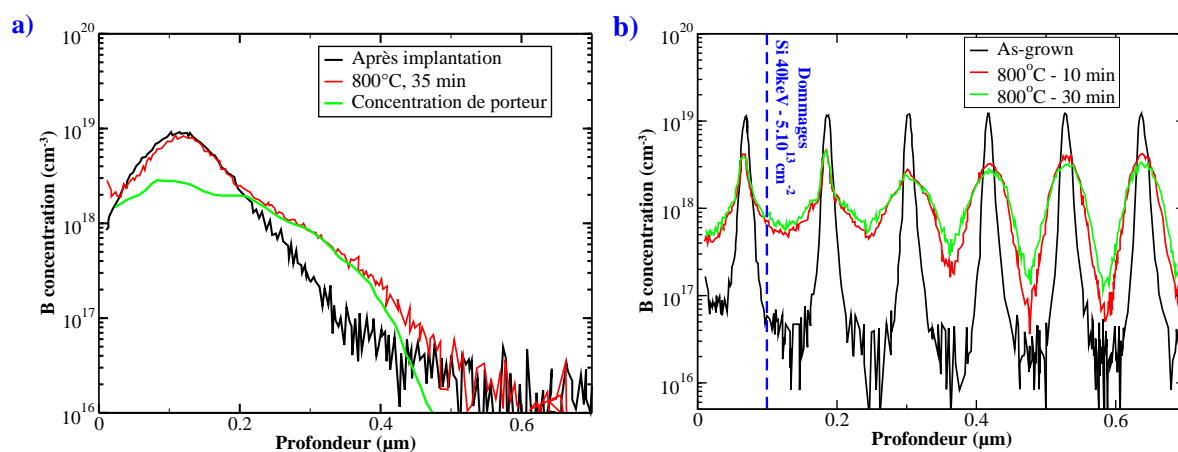


FIG. 3.20 – Exemple de diffusion mettant en évidence la formation d'amas mixtes de bore et d'interstitiels. a) Profils SIMS et SRP de la concentration de bore total et active pour une implantation à 30 keV puis diffusé à 800°C pendant 35min. b) Pics de bore déposés par technique MBE puis recuit à 800°C après implantation de Si à 40keV avec une dose de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (d'après [STOL97])

Avec une approche originale, Solmi *et al.* [SOLM00] ont mis en évidence différemment les interactions entre le bore et les auto-interstitiels, et le rôle joué par la formation de ces agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels dans la diffusion accélérée. Leur expérience consiste à utiliser deux échantillons de silicium dans lesquels, ils ont réalisé par technique MBE un pic de bore situé à une profondeur de $0.5\mu m$. Sur l'un des échantillons, ils déposent à la surface, une couche de bore uniformément dopée à $2 \times 10^{19} cm^{-3}$ et d'épaisseur $0.25\mu m$ (voir fig 3.21.b). Les deux échantillons sont ensuite implantés avec du silicium à 40keV avec une dose de $1 \times 10^{14} cm^{-2}$ pour générer des auto-interstitiels puis recuits à $740^\circ C$ pendant une durée allant de 15 min à 4 heures (fig. 3.21). Les deux pics de bore leurs permettent d'observer l'accélération ou le ralentissement de la diffusion, avec ou sans la présence d'une concentration non négligeable de bore située près de la surface.

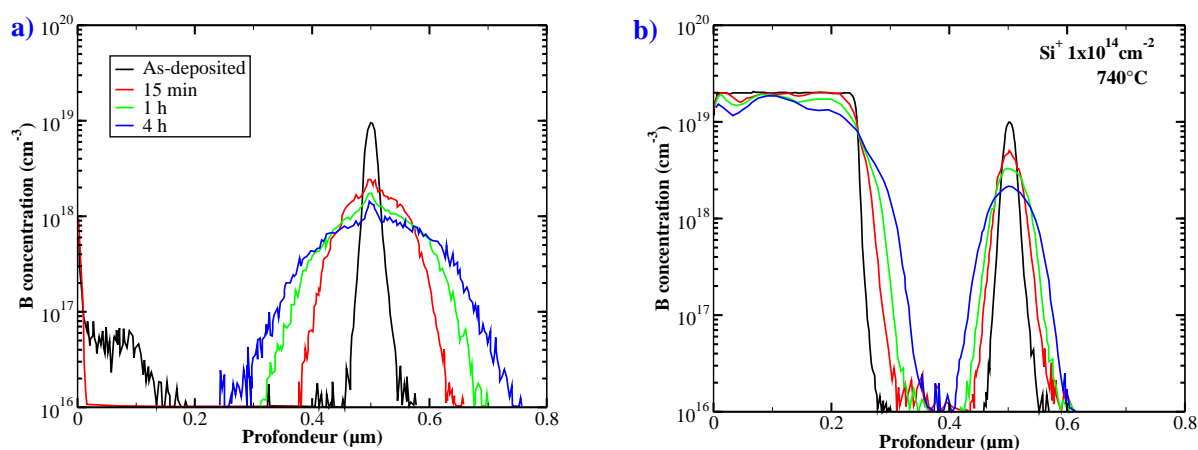


FIG. 3.21 – Diffusion à $740^\circ C$ d'un pic enterrée de bore situé à $0.5\mu m$ de profondeur sans a) et avec b) une couche superficielle de bore servant de piège à interstitiel. (d'après [SOLM00])

On observe une très nette diminution de la diffusion en présence de la couche de bore uniformément dopée (fig. 3.21.b). Le bore situé en surface joue ici le rôle de pièges à interstitiels en formant à forte concentration des amas mixtes de bore et d'interstitiels. Ainsi piégés, les interstitiels ne vont plus contribuer à la diffusion accélérée du bore contenu dans le pic. De plus, on peut observer, dans le cas b), que le pic témoin de bore ne présente pas (ou peu) de formation de BIC alors que la concentration de bore était supérieure à $10^{19} at.cm^{-2}$. Il faut alors comprendre que la seule présence d'une forte concentration de bore ne suffit pas pour former ces amas mais qu'une forte sursaturation en interstitiels libres est aussi nécessaire. Dans le cas b), les interstitiels ayant été capturés par le bore situé en surface, la sursaturation présente au pic témoin n'était alors pas suffisamment forte pour autoriser la formation d'agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels.

Pour recueillir plus d'informations sur l'identification et la structure de ces BICs, de nombreuses expériences ont été menées en parallèle des études faites sur la TED.

A partir d'études par spectroscopie infra-rouge sur des échantillons de silicium préalablement fortement dopés au bore et irradiés par électrons, Laitwaire *et al.* [LAIT75] observent l'apparition d'une large gamme de bandes d'absorption. Ils en concluent que le bore en position interstitielle peut interagir à température normale avec des auto-interstitiels de silicium pour former un agglomérat. Ils ne considèrent pas un seul type d'amas mixte mais la formation de toute une collection de complexes de type BI_n qui tendrait à expliquer la large gamme d'absorption observée dans le spectre de spectroscopie infra-rouge.

Après une irradiation par électron à 300K sur des échantillons de silicium contenant des concentrations de bore supérieures à 10^{20} cm^{-3} , Newman et Smith [NEWM67] observent trois bandes d'absorption P_1 , P_2 et P_3 à 552.5, 560.0 et 570.0 cm^{-1} (77K). Cela indique la présence non négligeable de paires B_2 en positions substitutionnelles. Les paires d'atomes de bore de même masses sont de symétries D_{3d} alors que les paires composées de deux différents isotopes sont seulement de symétrie C_{3v} , expliquant l'apparition des trois bandes. Les mêmes conclusions furent présentées par Tsvetov *et al.* [TSVE67], et Bean *et al.* [BEAN72].

Par mesures de spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS), Derevinsky *et al.* [DREV88] étudient, en fonction de la concentration de bore présent dans l'échantillon, la formation puis la dissolution du complexe B_iO_i introduisant un niveau donneur à $E_c - 0.18\text{eV}$. A partir d'une certaine concentration critique située vers 10^{16} cm^{-3} , la dissolution se faisant d'une façon quadratique, ils considèrent alors que la dissolution de B_iO_i se réalise au profit de la formation du complexe B_iB_s introduisant le niveau de piège pour les trous à $E_v + 0.3\text{eV}$ [MOON77]. La même décroissance est observée par Khan *et al.* [KHAN01]. L'identification du complexe B_iB_s est accentuée par l'absence du niveau $E_v - 0.3\text{eV}$ dans des échantillons dopés au gallium et par son indépendance à la concentration d'oxygène.

En utilisant des analyses par faisceau d'ions sur des échantillons préalablement irradiés par électrons puis recuits, Swanson [SWAN89] suggère que deux atomes de bore peuvent

prendre la configuration $\langle 100 \rangle$ de l'auto-interstitiel divisé dans laquelle ils se retrouvent séparés par une distance de $1.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$, ce que les calculs ab-initio de Schwettmann [SCHW74] et Tarnow [TARN92] confirment. Des recherches par spectroscopie NEXAFS (Near Edge X ray Absorption Fine Structure) qui permettent de distinguer les liaisons sp^2 (B-B), des liaisons sp^3 (B-Si), ont été réalisées par Vailionis *et al.* [VAIL99]. Ils observent, lorsque la concentration de bore présent dans l'échantillon augmente, l'apparition d'un pic caractéristique des liaisons B-B se partageant un site substitutionnel et orientées selon la direction $\langle 100 \rangle$.

Thonke *et al.* [THON85] suggèrent la formation de la configuration B_2I pour expliquer l'apparition de la ligne I_2 à 1.080 eV dans les observations par photoluminescence sur des échantillons dopés au bore et irradiés par électron (cf. Fig. 3.22.a). Ils concluent, par des expériences utilisant des isotopes et des études de contraintes, que l'arrangement atomique consiste en deux atomes de bore en site substitutionnel avec un auto interstitiel de silicium placé entre.

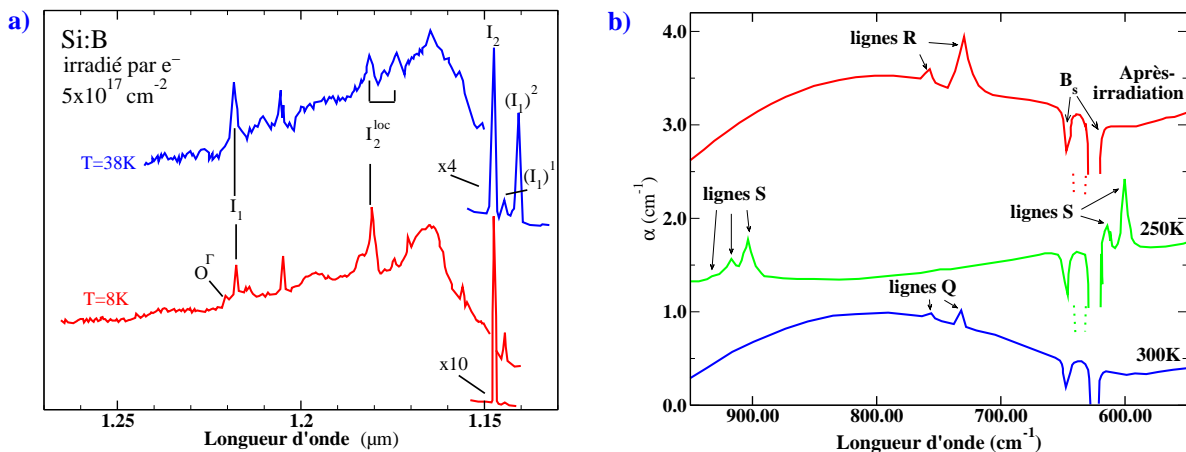


FIG. 3.22 – a) Apparition de la ligne I_2 pour deux températures différentes (d'après [THON85]). b) Spectre d'absorption infrarouge d'échantillons dopés au bore et irradiés par électrons (d'après [TIPP87]).

A partir d'études menées par absorption infra-rouge sur des échantillons dopés au bore et irradiés par électrons, Tipping et Newman [TIPP87] observent dans un premier temps pour des échantillons irradiés à 2 MeV à 110 K avec une dose de $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, deux séries de bandes d'absorption, l'une située à 623 et 646 cm^{-1} caractéristique des atomes isolés de bore substitutionnel $^{11}B_s$ et $^{10}B_s$ (voir Fig. 3.22.b). La deuxième série appelée ligne R et située à 730 et 757 cm^{-1} est associée au bore interstitiel $^{11}B_i$ et $^{10}B_i$. Après un recuit à 250 K pendant 10 min , ils observent la disparition des bandes R au profit d'une autre série de bandes nommée S et composée de cinq bandes d'absorption S_1 - S_5 à 903 , 917 , 928 ,

599, et 603 cm^{-1} . Ces bandes ont été alors attribuées aux différents isotopes et modes de vibration des paires $B_i B_i$ du bore interstitiel car l'apparition des bandes S augmente de façon quadratique au cours du recuit au profit de la concentration des B_i . La dissociation de ces paires $B_i B_i$ a été observée après un recuit aux alentours de 300K et marque alors l'apparition d'une nouvelle gamme de bandes appelée série Q située à 760 et 733 cm^{-1} . Cette série Q est alors attribuée à la formation d'amas d'interstitiels contenant au moins 3 atomes de bore interstitiel B_i .

Mizushima *et al.* [MIZU93] ont réalisé des implantations à forte dose de bore (au-delà de 10^{17} cm^{-3}) et ont observé par mesure effet Hall que le nombre de trous augmentait approximativement d'un rapport un pour six atomes de bore implantés. Des mesures complémentaires par photo-émission de rayon X et par FTIR ont révélé la signature de l'agglomérat B_{12} .

Les analyses d'images TEM à haute résolution (HRTEM), nous apportent une information importante quand à la taille de ces amas mixtes de bore et d'interstitiels. Stolck *et al.* [STOL95a] et Zhang *et al.* [ZHAN95] ne visualisant aucune trace de BIC, considèrent alors que ces agglomérats ne peuvent contenir qu'un nombre très restreint d'atomes de bore ou d'interstitiels.

En revanche les images TEM peuvent nous fournir des informations indirectes par l'intermédiaire des agglomérats d'auto-interstitiels comme les défauts $\{113\}$ générés par une implantation non-amorphisante en présence de bore. Ainsi Haynes *et al.* [HAYN96] étudient l'influence d'une concentration uniforme de bore sur la croissance des défauts extrinsèques tels que les défauts $\{113\}$. Ces défauts $\{113\}$ sont générés suite à une implantation de Si à 60keV avec une dose de 10^{14} cm^{-2} et un recuit à 740°C pendant 15 minutes sur des échantillons de silicium dopés uniformément en bore. Ils observent qu'une partie des défauts $\{113\}$ disparaissent lorsque le niveau de bore atteint la concentration de $10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$. A partir de cette dépendance, les auteurs concluent que cet effet est compatible avec la formation d'amas de bore de type B_2I . Ces expériences sont ensuite été confirmées par celle de Lilak *et al.* [LILA99] et montrent clairement que le bore est capable de capturer des interstitiels au dépend des défauts $\{113\}$ pour former des agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels. De la même façon, Bonafos *et al.* [BONA97b] observent l'influence de la concentration de fond de bore sur la vitesse de dissolution des défauts de fin de parcours. Ils observent ainsi qu'à partir d'une concentration critique, les boucles de dislocation vont se dissoudre plus rapidement. Sans pour autant négliger le rôle que peut jouer le niveau de Fermi dans la cinétique de dissolution des boucles,

ils considèrent que le bore peut, avec les auto-interstitiels de silicium, former des amas et ainsi entrer directement en compétition avec d'autres défauts extrinsèques. Cependant ces informations sont relativement insuffisantes pour apporter une analyse qualitative sur les BICs.

Pour acquérir plus d'informations, on utilise des marqueurs de bore et des mesures électriques pour quantifier la sursaturation en interstitiels et les BICs. Griffin *et al.* [GRIF93] étudient les effets des dommages générés par implantation ionique à la surface sur des couches enterrées de bore ayant des concentrations maximums différentes (Fig. 3.23).

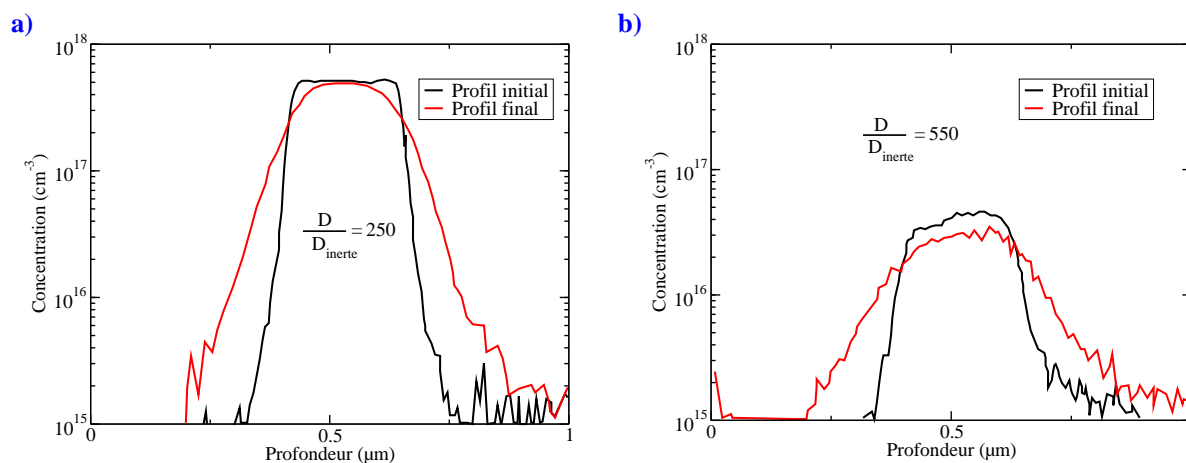


FIG. 3.23 – Effet d'une implantation de Si à 75 keV avec une dose de $1 \times 10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$ sur l'accélération de la diffusion de marqueurs de bore enterrés pour un recuit à 750°C pendant 120 minutes. (d'après [GRIF93])

On remarque fig. 3.23 que l'accélération de la diffusion est moins importante dans le cas où la concentration maximale de bore est la plus forte même en dessous de la concentration intrinsèque. L'explication apportée par Griffin *et al.* pour justifier cette différence de comportement est d'invoquer la formation d'agglomérats où le bore vient piéger des auto-interstitiels et limite ainsi sa diffusion. La quantité d'auto-interstitiels piégés est d'autant plus importante que le nombre de piège (donc de bore) est importante.

En comparant les résultats obtenus par spreading resistance et par SIMS, Lilak *et al.* [LILA99] estiment qu'une majorité des BICs formés après un recuit à 740°C pendant 10 et 20 min sont du type B_3I et B_4I . Ces résultats seront par la suite confirmés par les calculs ab-initio que nous allons à présent exposer.

b- Calculs théoriques

De nombreux travaux théoriques et de multiples simulations en dynamique moléculaire ont été réalisés au cours de ces dernières années grâce à la puissance des ordinateurs. Ces résultats concernant la formation et la stabilité des amas de bore dans le silicium ont permis de faire la lumière sur des questions restées jusque là inaccessibles par l'expérience. Ils ont, de plus, le mérite d'ouvrir certaines portes pour soulever d'autres questions. Cependant, il convient de rester prudent devant ces calculs purement théoriques car un grand nombre des résultats publiés sont parfois contradictoires et se pose souvent la question quant-à la validité et à l'exactitude des hypothèses posées.

Il existe en effet, plusieurs méthodes de calculs basées sur différentes hypothèses :

- Les calculs ab-initio qui considèrent les interactions de tous les électrons et qui utilisent l'approximation de densité locale. (Local Density Approximation).
- Les calculs dits de liaisons fortes (Tight-Binding) qui considèrent les électrons de coeurs comme étant liés à l'atome et ne participant pas aux liaisons inter-atomiques (Concentration Gradient Approximation).

Toutes ces méthodes sont basées sur le principe de la minimisation de l'énergie d'un système comportant ou non des défauts. Les énergies de formations et de liaisons des défauts sont alors déterminées par comparaison avec des systèmes cristallins sans défauts. Plusieurs approximations et méthodes différentes sont utilisées menant à des valeurs qui peuvent varier significativement. Lorsque la structure classique des défauts est connue, il est alors possible d'utiliser des méthodes de dynamique moléculaire ou de Monte-Carlo cinétiques pour suivre leur évolution à la suite d'une excitation thermique par exemple. Les minima d'énergies ayant été calculés par les techniques précédemment décrites, la dynamique moléculaire permet de déterminer la trajectoire la plus favorable dans l'espace des configurations qui permettra au défaut de diffuser dans le cristal ou de passer d'un état de charge à un autre.

Les travaux de W. Luo, P. Clancy et P.B. Rasband [LUO00] sont basés sur les calculs dits de liaisons fortes pour les interactions B_n - B_m [LUO98a] ou B_m - I_n [LUO98b]. Nous allons détailler plus précisément les différentes structures obtenues. Le premier amas pour les BICs est le B_2I . Il en existe deux structures dont la plus stable est constituée de deux atomes de bore en site substitutionnel distants de 3.8 Å avec un auto-interstitiel (B_sB_sI) (se reporter à la fig. 3.24). Son énergie de formation dans son état de charge neutre est

estimée à 2.7 eV.

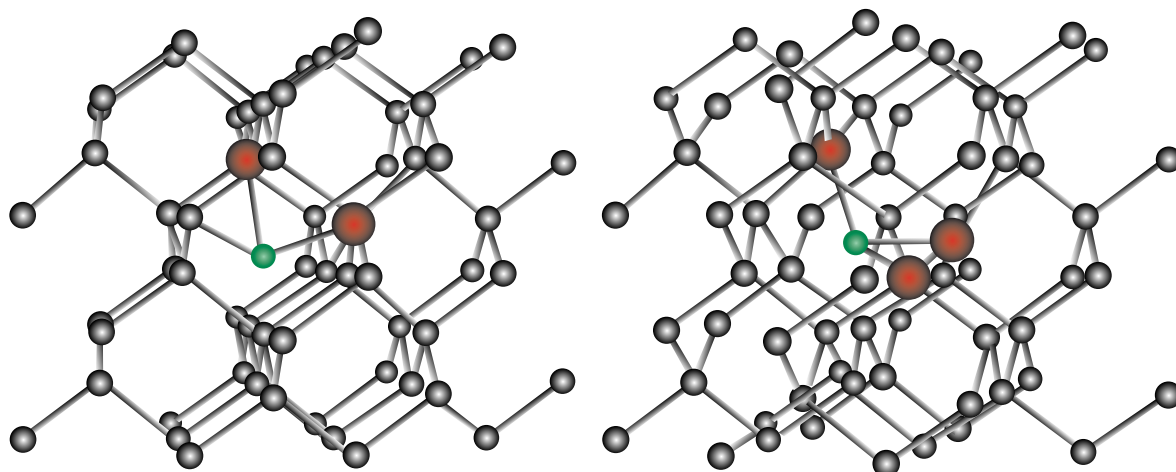


FIG. 3.24 – Structure de l'agglomérat précurseur B_2I et de l'amas B_3I . (d'après [LUO98b])

L'agglomérat suivant est le B_3I avec une énergie de formation de 3.1eV. La structure de cet amas est relativement asymétrique puisque les trois atomes de bore sont en positions substitutionnelles mais il existe une petite et une grande liaison B-B (cf figure 3.24.b).

Pour finir, l'agglomérat de type B_4I a une énergie de formation de 4eV pour l'état de charge neutre et de 3.1eV lorsqu'il se trouve dans sa configuration la plus stable. [LUO00]

Theiss *et al.* [THEI00] et Lenosky *et al.* [LENO00], ont pu réaliser de nombreux travaux portant sur le calcul des énergies des amas mixtes de bore et d'interstitiels. Ils ont pu obtenir de ces travaux les énergies de dissociation des différents amas B_nI_m en utilisant les calculs ab-initio par pseudo-potentiel d'onde plane ou par simulation de dynamique moléculaire. L'énergie de dissociation obtenue inclut à la fois l'énergie de liaison et l'énergie de migration de l'espèce émise. Ces énergies sont alors utilisées dans les simulateurs Monte-Carlo cinétique (kMC) pour calculer le profil de diffusion de marqueurs de bore dans le silicium.

Q	+1	0	-1	-2	-3
B_s			0		
B_2		1.38	0.96	0.93	
B_3		1.54	1.03	0.89	1.14
BI	-1.02	-0.79			
B_2I	-1.43	-2.12	-1.60		
B_3I	-1.95	-2.72	-3.09		

Q	+1	0	-1	-2
B_4I	-1.00	-1.85	-2.32	-2.40
BI_2	-2.35	-2.24	-1.89	
B_2I_2	-3.22	-3.24	-2.79	
B_3I_2	-3.87	-4.41	-3.57	
B_4I_2	-4.20	-4.80	-4.73	

TAB. 3.2 – Valeurs des énergies de formation issues de calculs théoriques de Lenosky *et al.* [LENO00]. Les valeurs en gras représentent les configurations les plus stables.

c- Modèles

Pour prendre en compte la formation d'amas mixtes de bore et d'interstitiels, plusieurs modèles plus ou moins élaborés ont vu le jour au cours des années 90. Ces équations sont ensuite couplées à un modèle de diffusion classique.

Cowern *et al.* [COWE89] [COWE90] vont considérer que les interstitiels générés au cours de l'implantation ionique vont jouer un rôle dans le blocage du pic de bore. Ils ajoutent donc la formation de B_2I à leur modèle tout comme Hane et Matsumoto [HANE91] pour simuler la désactivation du bore et la concentration critique pour laquelle la diffusion du bore est bloquée :



Les constantes de réaction pour la formation de ces amas sont issues des ajustements réalisés quelques années auparavant par Mathiot *et al.* [MATH84] dans le cas de diffusions à forte concentration de dopant. L'énergie de formation associée au B_2I étant de 1.61eV. Baccus et Vanderbosshe [BACC95] ont inclus aussi la formation de B_2I pour des recuits de courtes durées à 900°C mais ils considèrent que pour des recuits de plus longues durées, il faut utiliser la précipitation du bore plutôt que la formation d'agglomérats de bore. Longtemps après que ces effets aient été observés pour la première fois, peu de modèles ont incorporé la formation d'une collection d'agglomérats. Inspiré par le concept de "configuration intermédiaire de défaut" introduit par Tan *et al.* [TAN81], Cowern *et al.* [COWE90] puis Stolck *et al.* ont suggéré la formation d'amas contenant un nombre

moyen d'atome de bore m_{moy} avec un nombre moyen d'interstitiels n_{moy} pour expliquer et simuler la fraction immobile du bore dans les marqueurs de bore. A partir du même concept, M. Uematsu [UEMA98] développe un modèle complet de diffusion des dopants, dans lequel il tient compte aussi bien de la formation d'amas d'interstitiels que de la formation d'un agglomérat mixte de bore et d'interstitiels de type BI_{m+1} où m est un paramètre d'ajustement de son modèle. En confrontant son modèle à une grande variété de résultats expérimentaux, il obtient alors un m sensiblement égal à 1 ce qui équivaut à considérer en moyenne la formation d'un agglomérat de type BI_2 . En revanche, Uematsu pose l'hypothèse que la formation de BI_2 est beaucoup plus rapide que les temps caractéristiques de la TED. Il suppose donc comme condition initiale lors de ses simulations que la concentration de BI_2 après implantation est à l'équilibre locale avec les profils d'interstitiels et de bore et que par conséquent, au cours du recuit, les agglomérats de bore ne vont que se dissoudre et ainsi libérer leurs interstitiels et rendre possible la diffusion du bore.

La véritable notion de BIC apparaît lors de travaux de Pelaz *et al.* [PELA97a][PELA99] et de Caturla *et al.*. Pelaz *et al.* ont présenté des modèles physiques, contenant explicitement les réactions pour chacune des espèces de BIC formés par l'ajout soit d'une paire BI, soit par d'un auto-interstitiel. L'ensemble des chemins possibles de réaction est présenté en fig. 3.25.

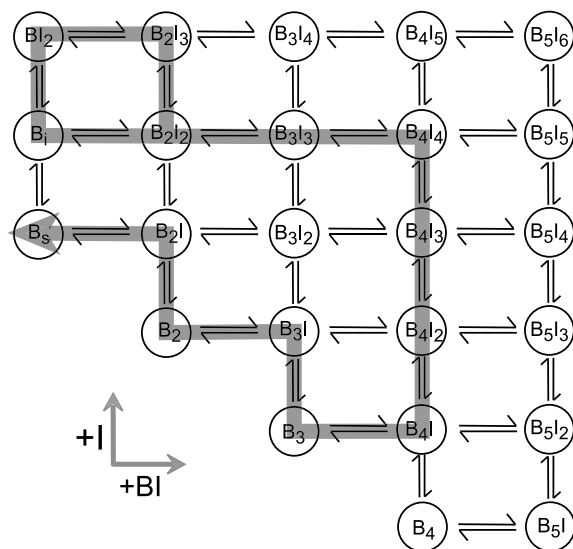


FIG. 3.25 – Modèle de formation des différents amas mixtes de bore et d'interstitiels selon Pelaz *et al.* [PELA97a]. La flèche indique le chemin privilégié au cours du temps pour la formation de ces amas.

Ils suggèrent qu'il existe un chemin privilégié pour la formation de ces agglomérats. Ainsi, ils considèrent que dans les premiers instants du recuit, la formation des agglomérats de bore se réalise par la capture de paires mobiles BI. Puis lorsque la sursaturation en auto-interstitiels a fortement chuté, ces amas vont alors libérer uniquement leurs interstitiels et ainsi tendre vers la formation d'agglomérats de type B_nI .

d- Cas des autres dopants

Nous nous sommes concentrés sur le cas particulier du bore, car il constitue actuellement le dopant le plus problématique et sur lequel le plus grand nombre d'études a été réalisé. Nous allons aborder le cas de la formation d'agglomérats mixtes de dopants et de défauts ponctuels impliquant le phosphore, l'arsenic ou l'antimoine. Nous ferons une analogie avec le cas particulier du bore. Les équations alors générées pour tenir compte du phénomène étant très similaires. Nous commencerons avec le cas de l'arsenic, où la forte proportion de dopant non activé est attribuée à la formation d'amas mixtes d'arsenic et de lacunes. Le phosphore semble former des agglomérats mixtes de phosphore et d'interstitiels appelés par analogie avec le cas du bore, des PICs.

i- Cas de l'arsenic

L'arsenic implanté à forte dose peut ne pas être activé (cf fig. 3.26). Nobili *et al.* [NOBI94] ont détecté la formation de larges précipités mono-clinique SiAs pour des implantations à des doses situées au delà de $1 \times 10^{17} \text{cm}^2$.

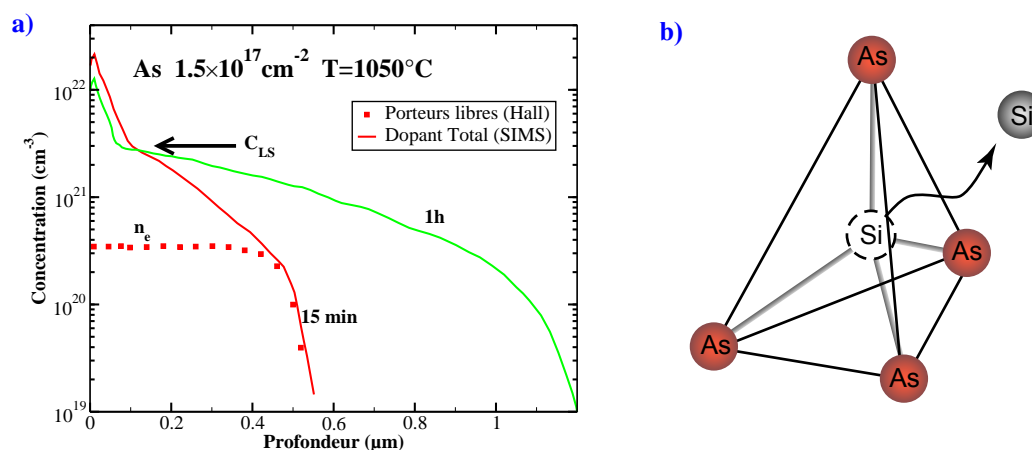
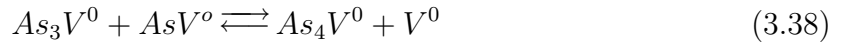
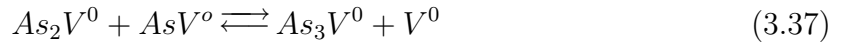


FIG. 3.26 – Implantation d'arsenic à forte dose et recuit à 1050°C . La limite C_{LS} représente la limite de solubilité de l'arsenic et le profil de porteurs libres indique la portion d'arsenic activé. (d'après [NOBI94]). b) Mécanisme de désactivation de l'arsenic d'après [BERD98][FAST02].

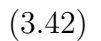
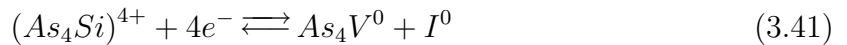
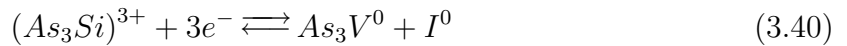
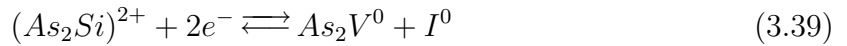
Le cas de la désactivation de l'arsenic à depuis plusieurs années été étudié [ROUS98].

La différence notable lorsque l'on compare la diffusion de l'arsenic avec celle du bore, réside dans l'utilisation des deux mécanismes de diffusion par couplage. En effet, comme précisé au chapitre 2, l'arsenic interagit fortement avec les lacunes et diffuse donc en majorité via le mécanisme lacunaire. De plus, l'arsenic étant plus lourd que le bore, l'implantation le l'ion As^+ va générer une large zone en surface où le défaut dominant est la lacune.

Les amas qui vont alors se former dans le cas de l'arsenic seront du type $As_n - V$. Des études théoriques ont montré que la formation des agglomérats As_3V [PAND88] [RAMA96] et en particulier de As_4V [BERD98] était énergétiquement favorable en comparaison de l'arsenic isolé As ou de l'amas As_2V . Ainsi on a dans le modèle récent de Fastenko [FAST02] les réactions :



Cependant il faut aussi considérer un autre mécanisme intervenant dans la désactivation de l'arsenic. Lorsqu'un atome de silicium en position substitutionnelle, situé au centre d'un tétraèdre d'atomes d'arsenic est éjecté, se forme alors un agglomérat de type As_nV (voir fig. 3.26 [BERD98][FAST02]).



ii- Cas du Phosphore

De la même façon que l'arsenic, le phosphore implanté à forte dose peut ne pas être activé (cf fig. 3.27). Solmi *et al.* [SOLM96] ont détecté la formation de précipités orthorhombiques SiP pour des implantations à des doses situées au delà de $1 \times 10^{17} cm^2$

Même si il n'existe pas de preuve directe sur la formation d'agglomérats mixtes de phosphore et d'interstitiels, les très récents travaux de Keys *et al.* [KEYS01] [LI99] semblent confirmer leur présence (voir fig. 3.27.b).

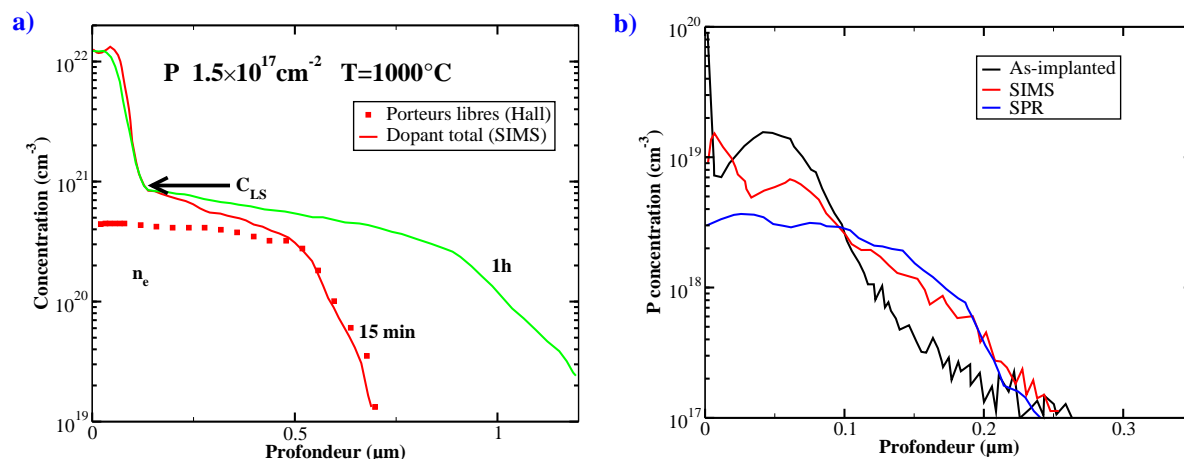


FIG. 3.27 – a) Implantation de phosphore à forte dose et recuit à 1000°C. La limite C_{LS} représente la limite de solubilité du phosphore et le profil de porteurs libres indique la portion de phosphore activé. (d'après [SOLM96]). b) Profils SIMS et SPR pour du phosphore implanté à 40keV avec une dose de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à 700°C pendant 30 minutes. (d'après [KEYS01])

Le modèle développé utilise alors une configuration moyenne $P_{m_{\text{moy}}} I_{n_{\text{moy}}}$. Leurs calibrations les amènent à considérer $m_{\text{moy}} = 3$ et $n_{\text{moy}} = 2$.

iii- Cas de l'antimoine

Le cas de l'antimoine est comparable à celui de l'arsenic. Gaiduk *et al.* [GAID99] montrent que l'antimoine peut, dans certaines conditions, former des agglomérats de type Sb_2V . Cependant, il existe, à notre connaissance, très peu d'informations relatives à ces agglomérats.

3.4 Conclusion

Ce chapitre a permis d'exposer les différentes relations qui existent entre la diffusion accélérée du bore et les défauts ponctuels et étendus. Nous avons établi le rôle joué par la formation d'agglomérats d'interstitiels dans l'évolution de la sursaturation des défauts ponctuels. Nous avons présenté les différents types de défauts extrinsèques créés après une implantation de dopant. Nous en avons donné les structures et les énergies de formation. A partir des nombreux travaux d'observations expérimentales, nous avons pu exposer les mécanismes invoqués au cours de leurs évolutions en présentant la théorie de la maturation d'Ostwald. Au cours d'un recuit, les petits défauts se dissolvent au profit des plus gros. La force motrice de ce processus étant liée à la réduction de l'énergie de formation consécutive à l'augmentation en taille et au changement de structure cristalline. Ainsi on voit tour à tour la population de ces amas d'interstitiels évoluer de petits amas vers des défauts $\{311\}$ puis si le processus continue vers des boucles de dislocations fautées et parfaites. A ce premier processus, il convient d'ajouter un second effet, qui est relié à la présence pour des concentrations relativement fortes, d'amas mixtes de bore et d'interstitiels. Nous avons alors fait l'état de l'art des informations relatives à ces agglomérats en commençant par les résultats issus des divers travaux expérimentaux puis provenant des calculs ab-initio. De plus, nous avons évoqué le cas des autres dopants et montré qu'ils pouvaient être traités d'une façon très similaire au bore.

A partir de cette étude complète des phénomènes susceptibles d'intervenir dans la diffusion des dopants dans le silicium, nous pouvons à présent construire un modèle physique. Nous établirons un système d'équations permettant de répondre aux besoins en matière de diffusion et d'activation des dopants.

Chapitre 4

Modèle avancé pour la diffusion des dopants

Après avoir exposé l'état de l'art sur les problèmes concernant la diffusion, ce chapitre expose l'ensemble du modèle développé au cours de ces trois années et constitue donc le coeur de ce travail de thèse. La construction du modèle a été réalisée en ayant réellement le souci de bien décrire la physique du problème, justifiant ainsi le travail bibliographique des deux précédents chapitres. Nous avons élaboré ce modèle sans formuler d'hypothèse restrictive et en ayant pour objectif de résoudre le plus grand nombre de problèmes. Cela a eu pour conséquence de travailler considérablement sur l'optimisation du code et sur la façon de l'intégrer dans un solveur. Nous avons utilisé un programme appelé PROMIS [PICH85] dont l'objectif premier est de résoudre des problèmes généraux pour la fabrication de composants allant de l'implantation à la gravure ou à la diffusion de dopants. Mais son principal intérêt réside plutôt dans le fait que ce programme très ouvert nous donne un accès complet à son solveur d'équations aux dérivées partielles. Nous avons donc pu y insérer nos équations à résoudre mais aussi y ajouter nos propres routines nous permettant ainsi d'en extraire de nombreuses informations sur l'évolution aux cours du temps des différentes variables. PROMIS se charge en revanche de gérer le maillage et les différents paramètres relatifs à la résolution des équations aux dérivées partielles.

Nous avons élaboré ce modèle en trois parties distinctes. La première traite des équations classiques de la diffusion dans le silicium. Nous y retrouverons l'ensemble des propriétés exposées au cours du deuxième chapitre. Nous y aborderons donc le couplage avec les défauts ponctuels en considérant les états de charges et la contribution du champ électrique induit. La deuxième partie du modèle concerne la formation des amas d'interstitiels. Nous verrons au cours de cette partie comment la mécanique de ces défauts a été

mise en place pour pouvoir simuler l'évolution décrite par les expériences du chapitre 3. Finalement, la troisième partie de ce modèle est entièrement consacrée à la formation des agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels.

4.1 Modèle de diffusion classique

La première partie du modèle traite du problème classique de la diffusion du dopant couplé avec les défauts ponctuels du silicium. Il existe de nombreux modèles déjà existants sur ce sujet [MORE86] [ORLO88] [MULV90] [DUNH90], chacun ayant plus ou moins axé son développement sur la physique du problème. Nous sommes partis du modèle complet développé par Mathiot *et al.* [MATH84] auquel nous avons ajouté les suppléments nécessaires et indispensables pour répondre aux besoins actuels en matière de réalisation de jonctions fines et ultra-fines. Parmi les principales caractéristiques de ce modèle, on peut citer :

- La diffusion du dopant est assistée à la fois par les lacunes et les auto-interstitiels. Ceci offre la possibilité de simuler aussi bien les dopants utilisant préférentiellement le mécanisme lacunaire (antimoine) ou ceux utilisant majoritairement le mécanisme interstitiel (phosphore, bore).
- L'impureté dopante en site substitutionnel est considérée comme électriquement active et immobile. Sa diffusion se réalise uniquement via la formation et la migration des paires dopant-lacune et dopant-interstitiel.
- Les défauts ponctuels ainsi que les paires dopant-défauts coexistent sous plusieurs états de charge différents. Ces états de charge sont choisis en fonction des différentes connaissances publiées dans la littérature sur ce sujet. La concentration relative entre ces différents états de charges est gouvernée par la position locale du niveau de Fermi calculée à partir de l'équation de neutralité.
- L'équation de neutralité est obtenue en considérant l'ensemble des espèces présentes localement y compris les défauts ponctuels. De nombreux modèles anciens ne prennent pas en compte la contribution des lacunes et des interstitiels considérant que celle-ci est négligeable. Alors que cette hypothèse se justifie lors des prédépôts, elle n'est en revanche plus correcte dans le cas d'une implantation de dopant où la présence des auto-interstitiels est au moins aussi importante que la concentration de dopant. Par contre, l'inconvénient de cette prise en compte de l'ensemble des espèces est qu'elle va entraîner de plus longs calculs.

- Contrairement au modèle original de Mathiot *et al.* [MATH84], l'équilibre local entre les paires et les défauts ponctuels n'est pas considéré. Ceci implique que ce modèle est dynamique et qu'il offre la possibilité de paramétrer les différentes vitesses de réactions entre chacune des espèces. L'inconvénient majeur est qu'il n'existe pas, à un instant donné, de relation simple entre les différentes espèces.
- La surface est considérée comme un piège pour les défauts ponctuels auquel il faut assigner une certaine efficacité de recombinaison. Cela implique à la surface que les concentrations d'auto-interstitiels et de lacunes tendent vers leurs concentrations d'équilibre avec une vitesse plus ou moins rapide. Cela permet donc d'ajuster ce paramètre en fonction de l'état de surface et de l'ambiance gazeuse du recuit.

Finalement, ce modèle classique de diffusion est constitué d'un système de six équations aux dérivées partielles que nous devons résoudre. Chacune de ces équations retrace l'évolution dans le temps et l'espace d'une espèce particulière. Les six variables que nous allons considérer sont les concentrations totales :

- de lacune ($[V]^{tot}$)
- d'auto-interstitiel ($[I]^{tot}$)
- de paire dopant-lacune ($[DV]^{tot}$)
- de paire dopant-interstitiel ($[DI]^{tot}$)
- de dopant en position active ou substitutionnelle ($[D_s]$)
- de porteur majoritaire libre (p ou n).

Nous allons à présent décrire ce modèle en présentant pour chacune des six espèces considérées, la répartition des états de charge constituant la population de cette espèce, l'équation de flux et finalement l'équation de continuité à résoudre. Nous présenterons de plus, les différentes réactions se produisant entre les différentes espèces présentes. De ces réactions, nous en retirerons des termes de génération-recombinaison (G-R) qui seront directement intégrés dans les équations de continuité.

4.1.1 Équations relatives aux défauts ponctuels

Nous allons dans un premier temps évoquer uniquement les équations relatives aux défauts ponctuels. Comme nous avons pu le démontrer au cours des chapitres précédents, leur évolution va contrôler la diffusion du dopant au cours du recuit. Il existe deux types

de défauts ponctuels qui sont la lacune et l'auto interstitiel de silicium. Nous allons, au cours de cette partie, exprimer les équations relatives à l'évolution de ces défauts au cours du temps en utilisant les lois de Fick présentées au chapitre 2.

Étant donné qu'il existe cinq états de charge distincts pour la lacune et autant pour l'auto interstitiel, nous devrions avoir au total une dizaine d'équations aux dérivées partielles retraçant l'évolution pour chacun de ces états de charge. Cependant, nous avons considéré qu'au regard des temps caractéristiques de la diffusion, les échanges électroniques étaient instantanés. Ceci nous permet d'imposer une relation simple et à tout instant, entre les différents états de charge d'une même espèce. Nous exprimerons donc l'évolution de l'ensemble de la population des défauts en utilisant uniquement les variables $[V^{tot}]$ et $[I^{tot}]$ correspondant à la concentration totale de lacunes et d'interstitiels présents dans le silicium. D'une manière générale, nous exposerons l'ensemble des équations de notre modèle telles qu'elles seront intégrées dans le solveur d'équations aux dérivées partielles. Après avoir exposé les relations entre les différents états de charge d'une même espèce, nous écrirons l'équation du flux pour l'intégrer finalement dans l'équation de continuité. Cette équation de continuité étant l'équation à résoudre. Cependant à cette équation, nous devons ajouter des termes de génération-recombinaison correspondant aux réactions pouvant intervenir entre les différentes espèces.

Les équations présentées par la suite sont indépendantes du dopant utilisé. Cependant, il nous a fallu faire un choix dans la variable de référence concernant les porteurs libres majoritaires. Étant donné que nous prendrons par la suite le cas particulier du bore pour ensuite généraliser aux autres dopants, nous utiliserons de préférence la concentration de trous libres $p(t, x)$. Il est toutefois important de remarquer d'une part que les équations restent valides quelque soit la variable de référence et que d'autre part, utiliser la concentration d'électrons libres $n(t, x)$ ne fait que permuter certains signes. Ainsi, si l'on souhaite utiliser la variable $n(t, x)$, il suffit d'utiliser les deux relations suivantes :

$$n \cdot p = n_i^2 \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} = - \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (4.2)$$

a- Calcul des différents états de charge

Comme nous avons pu le présenter au cours du second chapitre de cette thèse, dans le silicium la lacune possède cinq états de charge dont deux niveaux donneurs e_v^+ et e_v^{++} et deux niveaux accepteurs e_v^- et e_v^{--} . Nous retrouvons donc les cinq états de charge V^0 , V^+ , V^{++} , V^- et V^{--} dont les concentrations relatives dépendent de la position du niveau de Fermi suivant les relations :

$$[V^-] = \left(\frac{n_i}{p}\right) \cdot \exp\left(\frac{e_i - e_V^-}{kT}\right) \cdot [V^0] = \delta^- \frac{n_i}{p} [V^0] \quad (4.3)$$

$$[V^{--}] = \left(\frac{n_i}{p}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{2e_i - e_V^- - e_V^{--}}{kT}\right) \cdot [V^0] = \delta^{--} \left(\frac{n_i}{p}\right)^2 [V^0] \quad (4.4)$$

$$[V^+] = \left(\frac{p}{n_i}\right) \cdot \exp\left(\frac{e_V^+ - e_i}{kT}\right) \cdot [V^0] = \delta^+ \frac{p}{n_i} [V^0] \quad (4.5)$$

$$[V^{++}] = \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{e_V^+ + e_V^{++} - 2e_i}{kT}\right) \cdot [V^0] = \delta^{++} \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 [V^0] \quad (4.6)$$

Dans ces relations, e_i désigne la position du niveau de Fermi intrinsèque, p la densité de trous libres, n_i la densité de porteurs intrinsèques, k est la constante de Boltzmann et T la température en kelvin.

La densité de porteurs intrinsèques est obtenue à partir de la relation publiée par Morin et Maita [MORI54] :

$$n_i = \sqrt{1,5 \cdot 10^{33} \cdot T^3 \cdot \exp\left(-\frac{1,21eV}{kT}\right)} \quad (4.7)$$

Pour ce qui est de l'auto-interstitiel, nous avons aussi considéré, cinq états de charge : I^0 , I^+ , I^{++} , I^- , I^{--} . En faisant l'analogie avec le cas de la lacune, on a donc les relations suivantes :

$$[I^-] = \left(\frac{n_i}{p}\right) \cdot \exp\left(\frac{e_i - e_I^-}{kT}\right) \cdot [I^0] = \gamma^- \frac{n_i}{p} [I^0] \quad (4.8)$$

$$[I^{--}] = \left(\frac{n_i}{p}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{2e_i - e_I^- - e_I^{--}}{kT}\right) \cdot [I^0] = \gamma^{--} \left(\frac{n_i}{p}\right)^2 [I^0] \quad (4.9)$$

$$[I^+] = \left(\frac{p}{n_i}\right) \cdot \exp\left(\frac{e_I^+ - e_i}{kT}\right) \cdot [I^0] = \gamma^+ \frac{p}{n_i} [I^0] \quad (4.10)$$

$$[I^{++}] = \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{e_I^+ + e_I^{++} - 2e_i}{kT}\right) \cdot [I^0] = \gamma^{++} \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 [I^0] \quad (4.11)$$

En l'état actuel des connaissances sur le comportement des défauts à hautes températures, l'estimation des fonctions δ et γ ne peut être que très approximative. Il deviendrait alors absurde de vouloir calibrer autant de paramètres et dont l'influence sur le résultat final ne pourrait avoir de signification physique simple. Nous avons donc repris les valeurs de Giles [GILE89] généralement utilisées :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \gamma^- = 5,68. \exp\left(-\frac{0,50}{kT}\right) & \delta^- = 5,68. \exp\left(-\frac{0,145}{kT}\right) \\ \gamma^= = 0,32. \exp\left(-\frac{0,62}{kT}\right) & \delta^= = 32,47. \exp\left(-\frac{0,62}{kT}\right) \\ \gamma^+ = 5,68. \exp\left(-\frac{0,26}{kT}\right) & \delta^+ = 5,68. \exp\left(-\frac{0,45}{kT}\right) \\ \gamma^{++} = 8,68.10^{-2}. \exp\left(-\frac{1,032}{kT}\right) & \delta^{++} = 280. \exp\left(-\frac{1,217}{kT}\right) \end{array} \right. \quad (4.12)$$

b- Équations de continuité

Le modèle classique va, dans sa totalité, comporter six équations de continuité, chacune de ces équations étant relative à une espèce particulière. Pour les défauts ponctuels, on écrit une équation de continuité pour les auto-interstitiels et une pour les lacunes. Ces six équations aux dérivées partielles vont ensuite constituer un système que nous devons résoudre numériquement à l'aide d'un solveur dédié.

L'équation de continuité s'écrit d'une façon générale :

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t) + (G - R) \quad (4.13)$$

où le terme $(G - R)$ représente la génération-recombinaison liée à la formation ou la dissociation de l'espèce considérée.

Pour les lacunes, en utilisant l'expression du flux défini plus loin en 4.19 et en y ajoutant les termes de génération - recombinaison relatifs aux lacunes, l'équation de continuité s'exprime sous la forme générale :

$$\frac{\partial [V^{tot}]}{\partial t} = -\frac{\partial J_{V^{tot}}}{\partial x} + (G - R)_V \quad (4.14)$$

Dans le cas des lacunes, les termes de génération-recombinaison sont composés de la somme de cinq termes indépendants qui sont :

$$(G - R)_V = (G - R)_{I-V} + (G - R)_{D-V} + (G - R)_{BM_V} + (G - R)_{VC} + (G - R)_{CDV} \quad (4.15)$$

où chacun de ces termes représente une série de réactions possibles impliquant les lacunes et que nous expliciterons précisément ultérieurement.

- $(G - R)_{I-V}$: représente les réactions d'annihilation des paires de Frenkel au cours du recuit.
- $(G - R)_{D-V}$: est le terme de génération-recombinaison permettant de simuler la formation des paires dopant-lacunes.
- $(G - R)_{BMV}$: permet de simuler la recombinaison bimoléculaire des paires au cours du recuit.
- $(G - R)_{VC}$: permet de simuler la formation d'amas de lacunes. En effet, lors d'une implantation non amorphisante à forte énergie ou avec un ion lourd, il subsiste une zone proche de la surface riche en lacune. Ces lacunes peuvent, tout comme les interstitiels, se rassembler et former des agglomérats de lacunes. Dans ces conditions particulières, liées principalement aux conditions d'implantations, la formation de ces amas va influencer la diffusion du dopant. En effet, ces amas modifient d'une part la sursaturation en lacunes comme le font les amas d'interstitiels mais d'autre part, ces agglomérats vont influencer la cinétique des interstitiels via la recombinaison des paires de Frenkel. Nous n'avons pour l'instant pas traité ce sujet, mais rien ne nous empêche par la suite d'y ajouter des éléments supplémentaires décrivant ce phénomène via le terme de génération-recombinaison $(G - R)_{VC}$.
- $(G - R)_{CDV}$: tient compte de la formation des amas mixtes de lacunes et de dopants. L'arsenic et l'antimoine seront très sensibles à ce terme car on constate pour ces dopants la formation d'amas mixtes de type $As_n - V$ ou Sb_2V .

Nous reviendrons plus précisément sur la définition de chacun de ces termes tout au long de cet exposé.

L'équation de continuité pour les auto-interstitiels, s'écrit de façon très similaire :

$$\frac{\partial [I^{tot}]}{\partial t} = -\frac{\partial J_{I^{tot}}}{\partial x} + (G - R)_I \quad (4.16)$$

avec les termes de génération-recombinaison propres aux auto-interstitiels :

$$(G - R)_I = (G - R)_{I-V} + (G - R)_{D-I} + (G - R)_{BM_I} + (G - R)_{IC} + (G - R)_{CDI} \quad (4.17)$$

où chacun des termes de génération-recombinaison représentent une série de réactions possibles impliquant les interstitiels :

- $(G - R)_{I-V}$: représente les réactions d'annihilation des paires de Frenkel au cours du recuit. Il s'agit d'un terme commun avec les lacunes.
- $(G - R)_{D-I}$: est le terme de génération-recombinaison permettant de simuler la formation des paires dopant-interstitiel.
- $(G - R)_{BM_I}$: permet de simuler la recombinaison bimoléculaire des paires dopant-interstitiel lorsqu'elles interagissent avec une lacune au cours du recuit.
- $(G - R)_{IC}$: permet de simuler la formation des amas d'interstitiels. Ce terme contient l'ensemble des interactions existantes entre les interstitiels libres et les amas d'interstitiels.
- $(G - R)_{CDI}$: tient compte de la formation des amas mixtes d'interstitiels et de dopants. Ce terme revêt toute son importance pour le bore et le phosphore où l'on a formation d'agglomérats mixtes de bore ou de phosphore appelés selon le dopant invoqué les BICs ou PICs.

Nous devons à présent, définir les relations relatives aux flux des lacunes et des auto-interstitiels, ainsi que celles correspondant aux termes de génération-recombinaison pour les incorporer aux équations de continuité.

c- Équations du flux

Nous avons vu que les défauts ponctuels pouvaient migrer avec une grande mobilité. L'équation du flux permet de relier le flux d'une impureté avec son gradient de concentration par l'intermédiaire du coefficient de diffusion habituellement noté D . D'après la loi de Fick, on peut écrire en tenant compte d'un terme de champ électrique généré par les différents états de charge pour les défauts ponctuels :

$$J_{X^c} = -D_{X^c} \cdot \frac{\partial[X^c]}{\partial x} + c \cdot D_{X^c} \frac{[X^c]}{p} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4.18)$$

Cependant, cette loi reste valable uniquement si l'on se place dans le cas où les concentrations se situent au-dessous du seuil de percolation. Nous reviendrons sur le cas particulier où la diffusion du dopant est dominée par le phénomène de percolation.

Le flux total des lacunes est égal à la somme des flux pour chacun des états de charge de la lacune. En considérant que le coefficient de diffusion de la lacune à haute température

est indépendant de son état charge, on obtient :

$$J_{V^{tot}} = J_{V^{++}} + J_{V^+} + J_{V^0} + J_{V^-} + J_{V^-} \quad (4.19)$$

$$= -D_V \cdot \frac{\partial[V^{tot}]}{\partial x} + \frac{D_V}{p} ([V^+] + 2 \cdot [V^{++}] - [V^-] - 2 \cdot [V^-]) \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4.20)$$

D'autre part, en utilisant les équations (4.3-4.6), on obtient alors le flux total de lacune en fonction de la concentration totale de lacune :

$$J_{[V^{tot}]} = -D_V \cdot \frac{\partial V^{tot}}{\partial x} + D_V \cdot \left(\frac{\delta^+ \frac{1}{n_i} + 2\delta^{++} \frac{p}{n_i^2} - \delta^- \frac{n_i}{p^2} - 2\delta^= \frac{n_i^2}{p^3}}{1 + \delta^- \frac{n_i}{p} + \delta^= \left(\frac{n_i}{p}\right)^2 + \delta^+ \frac{p}{n_i} + \delta^{++} \left(\frac{p}{n_i}\right)^2} \right) [V^{tot}] \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4.21)$$

Et de la même façon, le flux total pour les interstitiels s'écrit :

$$J_{[I^{tot}]} = -D_I \cdot \frac{\partial I^{tot}}{\partial x} + D_I \cdot \left(\frac{\gamma^+ \frac{1}{n_i} + 2\gamma^{++} \frac{p}{n_i^2} - \gamma^- \frac{n_i}{p^2} - 2\gamma^{++} \frac{n_i^2}{p^3}}{1 + \gamma^- \frac{n_i}{p} + \gamma^= \left(\frac{n_i}{p}\right)^2 + \gamma^+ \frac{p}{n_i} + \gamma^{++} \left(\frac{p}{n_i}\right)^2} \right) [I^{tot}] \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4.22)$$

Les équations 4.21 et 4.22 sont donc à intégrer dans les relations de continuité définies en 4.14 et 4.16.

d- Annihilation des paires de Frenkel

D'une façon tout à fait générale et d'après la théorie de Waite [WAIT57], on peut écrire les constantes de réaction k^f et k^r de formation et de dissociation de l'espèce AB issue de la réunion des deux espèces A et B sous la forme :



avec

$$k_f = 4 \cdot \pi R_{eff} (D_A + D_B) \quad (4.24)$$

$$k_r = 6 \frac{D_A + D_B}{\lambda^2} \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \quad (4.25)$$

avec R_{eff} rayon de capture effectif de A et B, D_A et D_B les coefficients de diffusion des espèces A et B, λ la longueur du saut élémentaire et E_b l'énergie de liaison de l'espèce AB.

L'annihilation des paires de Frenkel se résume à la réaction générale :



où $\langle 0 \rangle$ représente le réseau cristallin sans défaut.

Des travaux sur la diffusion accélérée du bore sous irradiation de protons ont très nettement mis en évidence que le terme de recombinaison entre les paires de Frenkel dépend de la concentration en dopant [LOUA82].

En tenant compte des différents états de charge pouvant coexister pour chacun des couples de recombinaison, ces réactions d'annihilation conduisent aux termes de recombinaison bimoléculaire suivant :

$$(G - R)_{I-V} = 4\pi a_o D_I ([I][V] - [I]^{eq}[V]^{eq}) \quad (4.27)$$

où a_o est la distance inter-atomique ($a_o = 2.35\text{\AA}$), $[I]^{eq}$ et $[V]^{eq}$ respectivement les concentrations à l'équilibre des auto-interstitiels et des lacunes.

La recombinaison entre les interstitiels et les lacunes de même signe est considérée comme négligeable en raison de la répulsion électrostatique. Afin de ne pas augmenter le nombre de paramètres inconnus, nous supposons que, au premier ordre, le rayon de capture est le même pour les différentes réactions d'annihilation. Cette hypothèse est raisonnable dans la mesure où toutes ces réactions mettent en jeu au moins une espèce neutre, et donc qu'il n'y a pas d'interaction électrostatique. Nous allons donc considérer l'ensemble des possibilités de réaction entre I et V avec au moins une des espèces dans un état de charge neutre :

$$I^o + V^o \longrightarrow 4\pi R (D_I + D_V) [I_o][V_o] \quad (4.28)$$

$$I^- + V^o \longrightarrow 4\pi R (D_I + D_V) \gamma^- \left(\frac{n_i}{p} \right) [I_o][V_o] \quad (4.29)$$

$$I^= + V_o \longrightarrow 4\pi R (D_I + D_V) \gamma^= \left(\frac{n_i}{p} \right)^2 [I_o][V_o] \quad (4.30)$$

$$I^o + V^- \longrightarrow 4\pi R (D_I + D_V) \delta^- \left(\frac{n_i}{p} \right) [I_o][V_o] \quad (4.31)$$

$$I^o + V^= \longrightarrow 4\pi R (D_I + D_V) \delta^= \left(\frac{n_i}{p} \right)^2 [I_o][V_o] \quad (4.32)$$

$$I^+ + V^o \longrightarrow 4\pi R (D_I + D_V) \gamma^+ \left(\frac{p}{n_i} \right) [I_o][V_o] \quad (4.33)$$

$$I^{++} + V^o \longrightarrow 4\pi R (D_I + D_V) \gamma^+ \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 [I_o][V_o] \quad (4.34)$$

$$I^o + V^+ \longrightarrow 4\pi R (D_I + D_V) \delta^+ \left(\frac{p}{n_i}\right) [I_o][V_o] \quad (4.35)$$

$$I^o + V^{++} \longrightarrow 4\pi R (D_I + D_V) \delta^{++} \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 [I_o][V_o] \quad (4.36)$$

Finalement, nous obtenons en sommant l'ensemble des contributions :

$$\begin{aligned} k_{BM} = k_a \left(1 + \gamma^- \left(\frac{n_i}{p}\right) + \gamma^= \left(\frac{n_i}{p}\right)^2 + \gamma^+ \left(\frac{p}{n_i}\right) + \gamma^{++} \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 + \delta^- \left(\frac{n_i}{p}\right) + \delta^= \left(\frac{n_i}{p}\right)^2 \right. \\ \left. + \delta^+ \left(\frac{p}{n_i}\right) + \delta^{++} \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 \right) \end{aligned} \quad (4.37)$$

avec

$$k_a = 4\pi a_o (D_I + D_V) \quad (4.38)$$

avec a_o est la distance inter-atomique ($a_o = 2.35\text{\AA}$), D_I et D_V sont les coefficients de diffusion respectivement des auto-interstitiels et des lacunes.

e- Conclusion

Nous avons, par ces relations, décrit l'évolution des défauts ponctuels au cours d'un recuit. Ces équations sont à coupler avec celles décrivant le comportement du dopant. Nous avons considéré que les lacunes et les auto-interstitiels pouvaient migrer dans le silicium mais aussi interagir avec les dopants pour former des paires défaut-dopant. Nous allons à présent introduire les équations relatives aux dopants et décrire les termes de génération-recombinaison qui s'y rattachent.

4.1.2 Équations relatives au bore

Nous allons, plutôt que de vouloir généraliser les équations relatives aux dopants, appliquer directement ces équations au problème du bore. Nous verrons, par la suite, quels sont les paramètres et équations à éventuellement changer pour pouvoir les appliquer aux autres dopants. Nous verrons que même si tous les dopants n'ont pas les mêmes états de charge et qu'ils sont de nature soit donneur, soit accepteur, la forme et l'esprit général du modèle sont conservés. Il faut toutefois faire très attention aux changements de signe engendrés par le changement de nature du dopant. Ainsi, pour un dopant de type accepteur, on préférera utiliser la concentration de trou p alors que pour un dopant de type donneur, on utilisera la concentration d'électron n .

La diffusion du bore se réalisant via la formation de paires défaut-dopant, nous allons donc établir quelles sont les équations qui régissent l'évolution de ces paires en se basant sur les équations de Fick rappelées au début de cette thèse. Pour cela nous établirons les relations existant entre les différents états de charges. Ces paires étant mobiles, l'équation du flux doit alors tenir compte à la fois du coefficient de diffusion pour ces paires mais aussi du terme d'entraînement par le champ électrique que vont générer les différents états de charges. Il est important de remarquer à ce stade que le modèle considère que seules ces paires sont mobiles et que par conséquent le flux total de bore est uniquement composé de la somme de ces deux constituants et que le flux de bore est nul lorsque qu'il n'est pas associé avec un défaut ponctuel.

a- Calcul des différents états de charge

Comme indiqué au deuxième chapitre de cette thèse, le bore couplé avec un interstitiel existe sous trois états de charge différents qui sont BI^- , BI^0 et BI^+ . Cependant, nous devons tenir compte du fait que les paires BI^0 sont thermodynamiquement instables [HARR82]. De plus, les échanges électroniques sont suffisamment rapides pour pouvoir considérer que les concentrations relatives entre les différents états de charge d'une même espèce sont à l'équilibre local. Autrement dit, à tout instant et en tout point de l'espace, il existe une relation de proportionnalité entre les concentrations des différents états de charge et le nombre total de paires BI. On introduit alors les fonctions p_{BI}^- et p_{BI}^+ , telles

que [MATH84] :

$$[BI^0] = \frac{p}{p_{BI}^-} [BI^-] \quad (4.39)$$

$$[BI^+] = \frac{p}{p_{BI}^+} [BI^0] \quad (4.40)$$

où p_{BI}^+ et p_{BI}^- sont des variables fonction uniquement de la température. Nous reviendrons plus tard sur le calcul de ces variables.

Si on exprime en fonction de BI^{tot} , on a, tout d'abord, la relation :

$$[BI]^{tot} = \sum_{\alpha} [BI^{\alpha}] = [BI^-] + [BI^0] + [BI^+] \quad (4.41)$$

et par conséquent, on peut exprimer la concentration de chacun des états de charge en fonction de la concentration totale de paires BI :

$$[BI^-] = \frac{p_{BI}^- \cdot p_{BI}^+}{p_{BI}^- \cdot p_{BI}^+ + p \cdot p_{BI}^+ + p^2} [BI^{tot}] \quad (4.42)$$

$$[BI^0] = \frac{p \cdot p_{BI}^+}{p_{BI}^- \cdot p_{BI}^+ + p \cdot p_{BI}^+ + p^2} [BI^{tot}] \quad (4.43)$$

$$[BI^+] = \frac{p^2}{p_{BI}^- \cdot p_{BI}^+ + p \cdot p_{BI}^+ + p^2} [BI^{tot}] \quad (4.44)$$

De la même façon, on écrit en considérant l'équilibre local entre les différents états de charge de BV :

$$[BV^+] = \frac{p}{p_{BV}^+} \cdot [BV^0] \quad (4.45)$$

Si on exprime en fonction de BV^{tot} , on tout d'abord :

$$[BV]^{tot} = [BV^0] + [BV^+] \quad (4.46)$$

soit :

$$[BV^0] = \frac{1}{1 + \frac{p}{p_{BV}^+}} [BV^{tot}] \quad (4.47)$$

$$[BV^+] = \frac{1}{1 + \frac{p_{BV}^+}{p}} [BV^{tot}] \quad (4.48)$$

b- Équations de continuité

De la même façon que pour les défauts ponctuels, nous utiliserons la deuxième loi de Fick à laquelle nous ajoutons les termes de génération-recombinaison pour simuler l'interaction entre les différentes espèces.

$$\frac{\partial[B I]^{tot}}{\partial t} = -\frac{\partial J_{BI}^{tot}}{\partial t} - (G - R)_{B-I} + (G - R)_{BM-V} + (G - R)_{BIC} \quad (4.49)$$

$$\frac{\partial[B V]^{tot}}{\partial t} = -\frac{\partial J_{BV}^{tot}}{\partial t} - (G - R)_{B-V} + (G - R)_{BM-I} + (G - R)_{BVC} \quad (4.50)$$

De plus, nous avons considéré que le dopant en site substitutionnel est stable, ce qui implique que le flux de B_s^- est nul :

$$\frac{\partial[B_s^-]}{\partial t} = (G - R)_{B-V} + (G - R)_{B-I} + (G - R)_{BI_2} \quad (4.51)$$

Avec les termes de génération-recombinaison :

- $(G - R)_{B-I}$: est relatif à la formation de la paire bore-interstitiel. Nous retrouvons l'expression de ce terme en 4.78.
- $(G - R)_{B-V}$: correspond à la formation de la paire bore-lacune. L'expression de ce terme est donnée par l'équation 4.88
- $(G - R)_{BM-I}$: décrit la réaction de dissociation de la paire bore-lacune avec un interstitiel. Voir l'expression 4.98
- $(G - R)_{BM-V}$: est le terme de génération recombinaison correspondant à la recombinaison bimoléculaire de la paire BI avec une lacune. L'expression de ce terme se trouve à l'équation 4.101
- $(G - R)_{BI_2}$: régit la cinétique de l'agglomérat BI_2 .

Les trois équations, 4.49, 4.50 et 4.51, décrivent l'évolution de la concentration de bore au cours du temps. Nous devons à présent expliciter le terme de flux ainsi que les termes de génération-recombinaison cités précédemment.

c- Équation du flux

Nous allons, en premier lieu, considérer le cas où la concentration de dopant est située au-dessous du seuil de percolation. Dans ces conditions, nous considérons que les atomes de bore ne peuvent diffuser que sous forme de paires bore-défauts ponctuels. En conséquence,

le flux d'impuretés est donné uniquement par la somme des deux contributions provenant des deux mécanismes de diffusion du bore :

$$J_{B^{tot}} = J_{BV^{tot}} + J_{BI^{tot}} \quad (4.52)$$

Chacun de ces flux est rattaché au coefficient de diffusion par la loi de Fick, auquel il convient d'ajouter un terme de champ électrique dans le cas des espèces chargées.

Pour les paires BV, nous avons considéré deux différents états de charge BV^+ et BV^o , le flux pour chacun de ces états est donné par les relations :

$$J_{BV^{tot}} = J_{BV^o} + J_{BV^+} \quad (4.53)$$

$$J_{BV^o} = -D_{BV^o} \frac{\partial[BV^o]}{\partial x} \quad (4.54)$$

$$J_{BV^+} = -D_{BV^+} \frac{\partial[BV^+]}{\partial x} + \frac{D_{BV^+}}{p} [BV^+] \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4.55)$$

avec D_{BV^o} et D_{BV^+} représentant respectivement les coefficients de diffusion des paires BV^o et BV^+ .

De plus nous pouvons, en introduisant la variable ρ_{BV} , imposer une relation de proportionnalité entre les coefficients de diffusion des paires BV^o et BV^+ [MATH84]. Soit

$$D_{BV^+} = \rho_{BV} \cdot D_{BV^o} \quad (4.56)$$

Il a été démontré par Kimmerling et al. [KIMM75], dans le cas du phosphore, que la différence entre les énergies de migration des paires PV^- et PV^o était due à la différence entre leurs énergies de liaison. En appliquant ce même raisonnement au bore, on obtient donc la relation pour ρ :

$$\rho_{BV} = \exp\left(-\frac{E_b(BV^+) - E_b(BV^o)}{kT}\right) \quad (4.57)$$

avec $E_b(BV^+)$ et $E_b(BV^o)$ correspondant respectivement aux énergies de liaison des paires BV^+ et BV^o .

De plus, d'après Kimmerling *et al.* [KIMM75], la différence entre les énergies de liaison pour les paires (BV^o) et (BV^+) est égale à la différence d'énergie électrostatique qui existe entre B_s^- et V^+ d'une part et B_s^- et V^{++} d'autre part lorsque la lacune est placée en

position de troisième voisin par rapport à B_s^- . Cette différence étant approximativement égale à $0,3eV$, on pose donc :

$$\rho_{BV} = \exp\left(-\frac{0.3}{kT}\right) \quad (4.58)$$

A partir de l'équation 4.53 et en utilisant les relations 4.54, 4.55, 4.45 et 4.56, on peut alors écrire le flux de l'ensemble des paires BV en fonction de la concentration $[BV^0]$:

$$J_{BV^{tot}} = -D_{BV^0} \cdot \left(1 + \rho_{BV} \frac{p}{p_{BV}^+}\right) \frac{\partial[BV^0]}{\partial x} \quad (4.59)$$

Comme nous l'avons précisé auparavant, toutes les équations doivent être uniquement écrites en fonction des 6 variables $[V^{tot}]$, $[I^{tot}]$, $[BV^{tot}]$, $[BI^{tot}]$, $[B_s^-]$ et p . On exprime alors $\partial[BV^0]/\partial x$ en fonction de $[BV^{tot}]$ en utilisant la relation 4.47 :

$$\frac{\partial[BV^0]}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{[BV^{tot}]}{1 + \frac{p}{p_{BV}^+}} \right) = \frac{p_{BV}^+}{p_{BV}^+ + p} \cdot \frac{\partial[BV^{tot}]}{\partial x} + \frac{p_{BV}^+}{(p_{BV}^+ + p)^2} \cdot [BV^{tot}] \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4.60)$$

Finalement en utilisant les deux relations précédentes, le flux total des paires BV s'exprime sous la forme :

$$J_{BV^{tot}} = -D_{BV^0} \cdot \frac{(p_{BV}^+ + \rho \cdot p)}{p_{BV}^+ + p} \cdot \frac{\partial[BV^{tot}]}{\partial x} + D_{BV^0} \frac{p_{BV}^+ + \rho \cdot p}{(p_{BV}^+ + p)^2} \cdot [BV^{tot}] \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4.61)$$

En appliquant le même raisonnement, nous allons estimer l'expression du flux des paires BI. On a pour les trois différents états de charge de BI, et à partir de l'équation de Fick, l'expression de chacun des flux s'écrit :

$$J_{BI^{tot}} = J_{BI^-} + J_{BI^0} + J_{BI^+} \quad (4.62)$$

$$J_{BI^-} = -D_{BI^-} \frac{\partial[BI^-]}{\partial x} - \frac{D_{BI^-}}{p} [BI^-] \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4.63)$$

$$J_{BI^0} = -D_{BI^0} \frac{\partial[BI^0]}{\partial x} \quad (4.64)$$

$$J_{BI^+} = -D_{BI^+} \frac{\partial[BI^+]}{\partial x} + \frac{D_{BI^+}}{p} [BI^+] \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4.65)$$

En définissant les rapports ρ_{BI}^+ et ρ_{BI}^- entre les coefficients de diffusion de chacun des états de charge de BI [MATH84] :

$$\frac{D_{BI^+}}{D_{BI^0}} = \rho_{BI}^+ \quad \text{et} \quad \frac{D_{BI^0}}{D_{BI^-}} = \rho_{BI}^- \quad (4.66)$$

Pour ne pas multiplier inutilement le nombre de paramètres à ajuster dans le modèle, nous poserons par la suite l'unique coefficient ρ_{BI} tel que $\rho_{BI} = \rho_{BI}^- = \rho_{BI}^+$.

En utilisant les relations 4.66, :

$$J_{BI^{tot}} = -D_{BI^0} \left(1 + \frac{p_{BI}^-}{\rho_{BI} p} + \rho_{BI} \cdot \frac{p}{p_{BI}^+} \right) \frac{\partial [BI^0]}{\partial x} \quad (4.67)$$

Pour exprimer $[BI^0]$ en fonction de la concentration totale de paires BI, $[BI^{tot}]$, on a :

$$\frac{\partial [BI^0]}{\partial x} = \left(\frac{pp_{BI}^+}{p_{BI}^- p_{BI}^+ + pp_{BI}^+ + p^2} \right) \cdot \frac{\partial [BI^{tot}]}{\partial x} + \frac{p_{BI}^- p_{BI}^{+2} - p^2 p_{BI}^+}{(p_{BI}^- p_{BI}^+ + pp_{BI}^+ + p^2)^2} \cdot [BI^{tot}] \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4.68)$$

On peut ainsi réécrire les équations précédentes en fonction de $[BI^{tot}] = [BI^+] + [BI^0] + [BI^-]$, et nous obtenons :

$$\begin{aligned} J_{BI^{tot}} = & -D_{BI^0} \cdot \left(1 + \frac{p_{BI}^-}{\rho_{BI} p} + \rho_{BI} \cdot \frac{p}{p_{BI}^+} \right) \cdot \left(\frac{pp_{BI}^+}{p_{BI}^- p_{BI}^+ + pp_{BI}^+ + p^2} \right) \frac{\partial [BI^{tot}]}{\partial x} \\ & - D_{BI^0} \cdot \left(1 + \frac{p_{BI}^-}{\rho_{BI} p} + \rho_{BI} \cdot \frac{p}{p_{BI}^+} \right) \cdot \left(\frac{p_{BI}^- p_{BI}^{+2} - p^2 p_{BI}^+}{(p_{BI}^- p_{BI}^+ + pp_{BI}^+ + p^2)^2} \right) \cdot [BI^{tot}] \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \end{aligned} \quad (4.69)$$

d- Termes de couplages défaut-dopant

Les mécanismes de diffusion des dopants passent par la formation de paires dopant-défaut ponctuel ce qui donne lieu à deux types de réactions dans le cas du bore : la formation ou la dissociation de paire BI et de paire BV. Pour simuler la formation des paires dopant-défaut, nous utilisons de la même façon que précédemment, la théorie de Waite [WAIT57].



A l'équilibre thermodynamique, on peut écrire d'après la loi d'action de masse :

$$[BI^-]^{eq} = K_{BI^-} \cdot [I^0]^{eq} [B_s^-]^{eq} \quad (4.71)$$

où K_{BI^-} représente la constante d'équilibre pour la paire BI^- . Cette constante étant définie par une simple loi d'arrhénius :

$$K_{BI^-} = k_{BI^-} \cdot \exp \left(\frac{E_b(BI^-)}{kT} \right) \quad (4.72)$$

De la même façon, on peut définir K_{BI^0} et K_{BI^+} pour les deux autres états de charge :

$$[BI^0]^{eq} = K_{BI^0} \cdot [I^+]^{eq} [B_s^-]^{eq} \quad (4.73)$$

$$[BI^+]^{eq} = K_{BI^+} \cdot [I^{++}]^{eq} [B_s^-]^{eq} \quad (4.74)$$

A partir de la définition des termes K_{BI^γ} , nous pouvons exprimer les variables p_{BI}^- et p_{BI}^+ définies en 4.39 et 4.40 :

$$p_{BI}^- = \frac{K_{BI^+} n_i}{K_{BI^0} \gamma^+} \quad (4.75)$$

$$p_{BI}^+ = \frac{\gamma^+}{\gamma^{++}} \cdot \rho n_i = \frac{K_{BI^0} \gamma^+}{K_{BI^+} \gamma^{++}} \cdot n_i \quad (4.76)$$

Les constantes cinétiques des réactions 4.70 s'expriment sous la forme :

$$\begin{cases} k_{BI}^f = 4\pi R D_I \\ k_{BI}^r = k_{BI}^f / K_{BI^-} \end{cases} \quad (4.77)$$

où R représente le rayon de capture pour la formation de la paire BI. L'une des espèces n'étant pas électriquement chargée, la réaction est alors uniquement limitée par la diffusion et on peut considérer, dans ce cas précis, un rayon de capture égal à la distance séparant deux atomes de silicium, soit environ 2.35 \AA .

Le terme de génération recombinaison qui en découle s'écrit :

$$(G - R)_{B-I} = k_{BI}^f [B_s^-] \cdot [I^0] - k_{BI}^r [BI^-] \quad (4.78)$$

La formation des paires BV est représentée par la réaction :



De la même façon, on définit les constantes d'équilibre thermodynamique pour les paires BV :

$$[BV^0]^{eq} = K_{BV^0} \cdot [V^+]^{eq} [B_s^-]^{eq} \quad (4.80)$$

$$[BV^+]^{eq} = K_{BV^+} \cdot [V^{++}]^{eq} [B_s^-]^{eq} \quad (4.81)$$

A partir de la définition des termes K_{BV^γ} , nous pouvons exprimer la variable p_{BV}^+ définie en 4.45 :

$$p_{BV}^+ = \frac{K_{BV^0} \delta^+}{K_{BV^+} \delta^{++}} \cdot n_i \quad (4.82)$$

La réaction 4.79 fait intervenir deux espèces chargées, le calcul du rayon effectif de capture, doit donc tenir compte de l'interaction coulombienne. Si nous considérons qu'il y a uniquement un potentiel coulombien entre un atome de dopant ionisé et un défaut ponctuel chargé, alors nous avons :

$$\Delta E_{coul} = \frac{q_1 \cdot q_2}{\varepsilon_{Si} r} \quad (4.83)$$

où q_1 et q_2 sont les charges des deux espèces qui interagissent, r est la distance entre elles et ε_{Si} est la constante diélectrique macroscopique du Si ($\varepsilon_{Si} = 11,7$).

Pour deux charges unitaires de signes opposés, on obtient un potentiel qui décroît de $1.21eV/r\text{\AA}$. en considérant que l'interaction coulombienne est égale à l'énergie thermique ($\Delta E_{therm} = kT$), on obtient :

$$\Delta E_{coul} = \Delta E_{therm} \quad (4.84)$$

$$r = \frac{1.21eV}{kT} \text{\AA} \quad (4.85)$$

L'expression des constantes cinétiques de la réaction 4.79 peut donc s'écrire :

$$\begin{cases} k_{BV}^f = 4\pi R D_V \\ R = 1.21 \times 10^{-8} / kT \text{ (cm)} \\ k_{BV}^r = k_{BV}^f / K_{BV^o} \end{cases} \quad (4.86)$$

Le terme de génération-recombinaison qui en découle s'exprime sous la forme :

$$(G - R)_{B-V} = k_{BV}^f [B_s^-] \cdot [V^+] - k_{BV}^r [BV^o] \quad (4.87)$$

Ce terme peut s'exprimer, en utilisant uniquement les six variables qui nous intéressent, sous la forme :

$$(G - R)_{B-V} = k_{BV}^f [B_s^-] \cdot \frac{\delta^+}{(1 + \delta^- + \delta^+ + \delta^{++})} \cdot \frac{p}{n_i} [V^{tot}] - k_{BV}^r \frac{p_{BV}^+}{p_{BV}^+ + p} [BV^{tot}] \quad (4.88)$$

d- Coefficient de diffusion des paires

Pour calculer l'expression de chacun des coefficients de diffusion des différents états de charge des paires BI, on peut considérer que la contribution du mécanisme interstitiel est la somme des contributions de chacun des états de charge. Ainsi on peut donc écrire :

$$f_I \cdot D_i(B) = \sum_{\alpha=-1}^{+1} D_{BI^\alpha} \cdot [BI^\alpha]^{eq} \quad (4.89)$$

Soit pour chacun des états de charge de la paire BI :

$$D(BI^-) = \frac{f_I \cdot D_i(B)}{K_{BI^+}[I^o]^{eq} \rho_{BI}^2 \cdot \gamma^{++} + K_{BI^o}[I^o]^{eq} \cdot \rho_{BI} \cdot \gamma^+ + K_{BI^-}[I^o]^{eq}} \quad (4.90)$$

$$D(BI^0) = \frac{f_I \cdot D_i(B)}{K_{BI^+}[I^o]^{eq} \rho_{BI} \cdot \gamma^{++} + K_{BI^o}[I^o]^{eq} \gamma^+ + K_{BI^-}[I^o]^{eq} / \rho_{BI}} \quad (4.91)$$

$$D(BI^+) = \frac{f_I \cdot D_i(B)}{K_{BI^+}[I^o]^{eq} \cdot \gamma^{++} + K_{BI^o}[I^o]^{eq} \cdot \gamma^+ / \rho_{BI} + K_{BI^-}[I^o]^{eq} / \rho_{BI}^2} \quad (4.92)$$

De la même façon pour la contribution lacunaire du mécanisme de diffusion, on peut écrire :

$$(1 - f_I) \cdot D_i(B) = \sum_{\alpha=0}^{+1} D_{BV^\alpha} \cdot [BV^\alpha]^{eq} \quad (4.93)$$

On obtient donc :

$$D(BV^0) = \frac{f_I \cdot D_i(B)}{K_{BV^+}[V^o]^{eq} \rho_{BV} \cdot \delta^{++} + K_{BV^o}[V^o]^{eq} \delta^+} \quad (4.94)$$

$$D(BV^+) = \frac{(f_I \cdot D_i(B))}{K_{BV^+}[V^o]^{eq} \cdot \delta^{++} + K_{BV^o}[V^o]^{eq} \cdot \delta^+ / \rho_{BV}} \quad (4.95)$$

e- Recombinaison bimoléculaire avec les paires

Il existe une autre réaction qu'il est nécessaire de considérer pour la dissociation des paires dopant-défaut. Ainsi lorsque une paire BV interagit avec un auto-interstitiel, la paire BV peut se dissocier pour donner alors un atome de bore en site substitutionnel, c'est-à-dire en position active.

Ainsi on ajoute donc les deux nouvelles réactions :



avec

$$\begin{cases} k_{BV-I}^f = 4\pi R (D_{BV^o} + D_I) \\ R = 2.35 \times 10^{-8} \text{ (cm)} \\ k_{BV-I}^r = \frac{k_{BV}^f}{k_{BV}^r} \cdot \frac{\delta^+}{n_i} \cdot [V_0]^{eq} [I_0]^{eq} \cdot k_{BV-I}^f \end{cases} \quad (4.97)$$

Le terme de génération-recombinaison relatif à cette réaction entre BV et I s'exprime sous la forme :

$$(G - R)_{BM-I} = k_{BV-I}^f [BV^o] \cdot [I^o] - k_{BV-I}^r [B_s^-] \cdot p \quad (4.98)$$

et pour les paires BI interagissant avec une lacune,



$$\begin{cases} k_{BI-V}^f = 4\pi R (D_{BI^+} + D_V) \\ R = 2.35 \times 10^{-8} \text{ (cm)} \\ k_{BI-V}^r = \frac{k_{B-I}^f}{k_{B-I}^r} \cdot [V_0]^{eq} [I_0]^{eq} \cdot k_{BV-I}^f \end{cases} \quad (4.100)$$

Le terme de génération-recombinaison qui se rattache à cette recombinaison s'écrit :

$$(G - R)_{BM-V} = k_{BI-V}^f [BI^+] \cdot [V^o] - k_{BI-V}^r [B_s^-] \quad (4.101)$$

g- Calcul du nombre de porteurs libres

Nous avons vu, tout au long de cet exposé, que la concentration locale de porteurs libres $p(x, t)$ intervient de nombreuses fois dans le modèle. Cette concentration va évoluer au cours du temps en fonction des espèces présentes localement dans le silicium. Pour calculer $p(x, t)$ il faut résoudre l'équation de neutralité puisque nous avons considéré que les échanges électroniques sont infiniment plus rapides aux regards des temps de recuit que nous allons simuler.

Pour simplifier les calculs, beaucoup de modèles ne tiennent pas compte de la présence de défauts ponctuels dans l'équation de neutralité. Nous n'avons pas fait cette hypothèse, nous avons considéré que les défauts pouvaient, dans certaines conditions, être en concentration non négligeable et ainsi modifier d'une façon sensible le calcul de l'équation de neutralité.

Cette équation peut s'écrire en tout point de l'espace et à tout instant comme l'égalité entre la somme de toutes les espèces chargées positivement et la somme des espèces chargées négativement.

Cette équation de neutralité s'écrit donc en considérant l'ensemble les espèces chargées en présence :

$$\begin{aligned} [BV^+] + [BI^+] + [I^+] + 2 \cdot [I^{++}] + [V^+] + 2 \cdot [V^{++}] + p = \\ n + [B_s^-] + [BI^-] + [I^-] + 2 \cdot [I^=] + [V^-] + 2 \cdot [V^=] \end{aligned} \quad (4.102)$$

Pour des raisons uniquement liées au logiciel utilisé, nous avons utilisé la même approche que Mulvaney *et al.* [MULV90] qui imposent l'équation de neutralité électrique grâce à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = k_{NEU} \left([BV^+] + [BI^+] + [I^+] + 2. [I^{++}] + [V^+] + 2. [V^{++}] + p - \right. \quad (4.103) \\ \left. (n + [B_s^-] + [BI^-] + [I^-] + 2. [I^-] + [V^-] + 2. [V^-]) \right) \dots$$

La variable k_{NEU} peut dans ce cas présent, s'interpréter comme la vitesse d'échange électronique. Comme nous supposons que ces échanges sont pratiquement instantanés, nous prendrons donc une valeur de k_{NEU} suffisamment grande. Il faut aussi prendre en compte l'ajout d'autres espèces comme les agglomérats de bore qui peuvent avoir des états de charge non nuls et entraîner des modifications dans le calcul de cette équation de neutralité.

4.1.3 Conditions initiales et équations aux limites

Nous allons maintenant évoquer les conditions aux limites ainsi que les conditions initiales pour réaliser un recuit rapide.

a- Conditions pour les défauts ponctuels.

Comme indiqué précédemment, la surface constitue un puits infini pour les défauts ponctuels. La question que l'on est en droit de se poser est de savoir avec quelle efficacité la surface capture un défaut. Si on considère que la surface constitue un piège parfait alors la condition à la surface s'écrit :

$$[I^{tot}]_{x=0} = [I^{tot}]^{eq} \quad (4.104)$$

$$[V^{tot}]_{x=0} = [V^{tot}]^{eq} \quad (4.105)$$

Cette condition de Dirichlet qui impose que la surface atteigne instantanément sa valeur d'équilibre, va engendrer de très forts gradients dès les premiers instants de la simulation.

La seconde façon d'appréhender cette question, est d'imposer une condition dite de Neumann sur le flux en considérant une longueur de recombinaison notée L_x . Cette condition s'écrit :

$$J_I(x=0) = \frac{D_I}{L_I} ([I^{tot}] - [I^{tot}]^{eq}) \quad (4.106)$$

$$J_V(x=0) = \frac{D_V}{L_V} ([V^{tot}] - [V^{tot}]^{eq}) \quad (4.107)$$

De cette manière, on peut donc ajuster l'efficacité de recombinaison à la surface en modifiant la valeur de L_I et L_V . L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle ajoute deux autres paramètres qu'il faut savoir calibrer. Il est aussi utile de remarquer qu'en faisant tendre L_x vers un nombre proche de zéro, on retrouve une condition de Dirichlet.

De plus, il est important de remarquer, que pour une température donnée, $[I^{tot}]^{eq}$ et $[V^{tot}]^{eq}$ ne sont pas constants mais fonction du niveau de Fermi, c'est-à-dire de la concentration locale de porteurs libres.

Nous utiliserons de préférence la condition de Neumann puisqu'elle nous permet lorsque L_x tend vers zéro de retrouver la condition de Dirichlet.

b- Conditions pour le dopant.

La mise en place d'équations aux limites pour le dopant permet dans le cas d'un prédépôt, d'une part de fixer la concentration à la surface, et d'autre part de décrire la vitesse de transfert du dopant vers la surface. Dans le cas d'une implantation, cela permet de prendre en compte l'exodiffusion du dopant, c'est à dire la perte de dose liée à l'évaporation du dopant.

Dans le cas d'un prédépôt, la condition à la surface, s'écrit :

$$J_{BI^{tot}}(x=0) = \sigma_{BI} \left([BI^{tot}] - [BI^{tot}]^{surf} \right) \quad (4.108)$$

$$J_{BV^{tot}}(x=0) = \sigma_{BV} \left([BV^{tot}] - [BV^{tot}]^{surf} \right) \quad (4.109)$$

$$\text{et } [B^{tot}]^{surf} = [BI^{tot}]^{surf} + [BV^{tot}]^{surf} + [B_s^{tot}]^{surf} \quad (4.110)$$

Pour estimer $[BI^{tot}]^{surf}$ et $[BV^{tot}]^{surf}$ et résoudre l'équation 4.110, on suppose que les concentrations à la surface sont à l'équilibre local. On peut donc utiliser les équations 4.71, 4.73, 4.74 pour calculer $[BI^{tot}]^{surf}$ et 4.80, 4.81 pour calculer $[BV^{tot}]^{surf}$. Ces équations étant fonction de la concentration locale de porteurs libres, on doit de plus estimer la concentration $p(t, x=0)$ à la surface.

Dans le cas de l'implantation, on considère que l'exodiffusion implique une condition simple sur le flux de BI et BV à la surface :

$$J_{BI^{tot}}(x=0) = \sigma_{BI} \cdot [BI^{tot}] \quad (4.111)$$

$$J_{BV^{tot}}(x=0) = \sigma_{BV} \cdot [BV^{tot}] \quad (4.112)$$

où à σ_{BI} et σ_{BV} correspondent les coefficients d'évaporation du dopant. Puisque il nous sera quasiment impossible de différencier l'exo-diffusion via les paires BI ou via les paires BV, nous considérerons par la suite que ces deux paramètres sont égaux et seront représentés par une même variable σ .

c- Conditions initiales.

Les conditions initiales vont bien sûr dépendre des différentes manipulations qu'aura subit précédemment le substrat. Ainsi, dans le cas d'une diffusion suite à une implantation de dopant, nous devons tenir compte à la fois du profil initial de dopant mais aussi, et on comprendra aisément pourquoi, du profil des défauts ponctuels générés. Nous prendrons,

comme le préconise Claverie *et al.*, [LAAN93] le bilan net d'auto-interstitiels en ne retenant que le profil ($[I^{tot}] - [V^{tot}]$). Ce qui revient à considérer que la majorité des lacunes et des auto-interstitiels générés au cours de l'implantation se sont recombines. Dans le cas particulier de l'implantation d'un ion léger à faible énergie, les profils de lacunes et d'interstitiels se superposent en raison du faible recul engendré par l'impureté implantée. Il reste donc comme bilan net, uniquement le dopant en site interstitiel ; les défauts ponctuels étant à leurs concentrations d'équilibre. C'est ce que nous appellerons le modèle "plus one" et que nous utiliserons principalement dans le cas du bore.

4.1.4 Équations pour les autres dopants

Nous avons écrit les équations du modèle en prenant l'exemple de la diffusion du bore. Nous allons aborder, à présent, les modifications à apporter dans nos équations pour les appliquer à tout autre dopant que le bore.

Le bore est un dopant de type accepteur, tout comme l'aluminium, en revanche le phosphore, l'arsenic et l'antimoine sont des dopants de type donneur. Dans le second cas, il est préférable d'utiliser la concentration d'électrons libres $n(t, x)$ plutôt que la concentration de trous libres $p(t, x)$. Ainsi, il faut exprimer l'ensemble des relations pour les donneurs en utilisant la variable $n(t, x)$. Si on considère des états de charge pour le phosphore ou l'arsenic symétriques à ceux du bore, les équations précédentes sont alors identiques à condition toutefois d'inverser les rôles de n et de p .

En prenant l'exemple du flux des paires PI, et par analogie avec le flux des paires BI donné par l'équation 4.113, on a :

$$\begin{aligned}
 J_{PI^{tot}} = & -D_{PI^o} \cdot \left(1 + \frac{n_{PI}^+}{\rho_{PI}n} + \rho_{PI} \cdot \frac{n}{n_{BI}^-} \right) \cdot \left(\frac{nn_{PI}^-}{n_{PI}^+n_{PI}^- + nn_{PI}^- + n^2} \right) \frac{\partial[PI^{tot}]}{\partial x} \\
 & - D_{PI^o} \cdot \left(1 + \frac{n_{PI}^+}{\rho_{PI}p} + \rho_{PI} \cdot \frac{n}{n_{BI}^-} \right) \cdot \left(\frac{n_{PI}^+n_{PI}^{-2} - n^2n_{PI}^-}{(n^+n_{PI}^- + nn_{PI}^- + n^2)^2} \right) \cdot [PI^{tot}] \cdot \frac{\partial n}{\partial x}
 \end{aligned}
 \tag{4.113}$$

L'ensemble des équations présentées précédemment seront ainsi transformées pour décrire la diffusion des dopants de type n.

4.1.5 Équations pour les fortes concentrations

Nous allons décrire les modifications qu'il convient d'ajouter lorsque la concentration de dopant dépasse le seuil de percolation [MATH82b]. Ce seuil de percolation C^{Seuil} est situé à $2.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. Cette limite ne dépend ni de la température, ni de la nature du dopant. Ceci étant, sous certaines conditions, la solubilité limite du dopant ne permet pas d'atteindre cette concentration critique.

La probabilité P_∞ de trouver un chemin infini, où deux atomes de dopant sont en position de cinquième voisin, et donc de déclencher le phénomène de percolation est donnée par la loi [STAU79] :

$$P_\infty = 0 \quad \text{pour } [As]^{tot} < C_{Seuil} \quad (4.114)$$

$$P_\infty = \min \left[1, K \left(\frac{C_{Dop}}{C_{Seuil}} - 1 \right)^{0.4} \right] \quad \text{pour } [As]^{tot} < C_{Seuil} \quad (4.115)$$

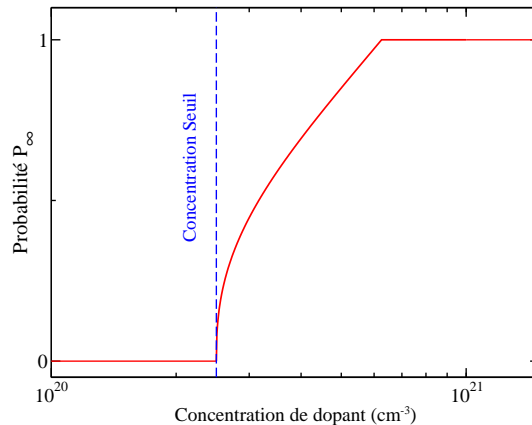


FIG. 4.1 – Probabilité P d'avoir un amas infini formé d'atomes de dopants tous en position de cinquième voisin en fonction de la concentration d'impuretés dopantes présentes dans le silicium.

On remarque que la probabilité P_∞ tend rapidement vers la valeur unitaire. Ceci implique que lorsque la concentration de dopant franchit la limite des $2,5 \times 10^{20} \text{at.cm}^{-3}$, le phénomène de percolation devient rapidement prépondérant dans la diffusion.

A l'intérieur de l'amas de percolation, l'énergie de formation effective de la lacune est diminuée de E'_B qui correspond à l'énergie de liaison entre l'impureté substitutionnelle et la lacune en position de second voisin. L'énergie effective de migration de la lacune

disponible pour la diffusion est alors augmentée d'un facteur F :

$$F = \exp\left(\frac{E'_B}{kT}\right) \quad (4.116)$$

Le flux correspondant de lacunes est alors donné par :

$$J_{V^{perc}}^{tot} = F \cdot J_{V^{tot}} \quad (4.117)$$

où $J_{V^{tot}}$ est le flux de lacunes en dehors de l'amas de percolation défini en 4.21.

Le mécanisme dominant dans la diffusion devient alors l'échange concerté où la lacune va échanger directement sa position avec l'atome de dopant en site substitutionnel. Par conséquent, en prenant l'exemple de l'arsenic, nous pouvons écrire que le flux d'arsenic en site substitutionnel est directement relié au flux de lacunes et s'écrit [MATH84] :

$$J_{As_s^+} = -P_\infty \cdot F \cdot D_V \cdot \frac{[V]^{tot}}{N_{Si}} \left(\frac{\partial ([As_s^+] + [AsV]^{tot})}{\partial x} + ([As_s^+] + [AsV]^{tot}) \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \right) \quad (4.118)$$

Les autres équations du flux demeurent identiques. Ainsi la percolation ne modifie que les deux équations du flux de lacunes et du dopant en position substitutionnelle.

4.2 Modèle relatif aux amas d'interstitiels

Nous avons vu au chapitre précédent que les amas d'interstitiels vont modifier le comportement de la diffusion des dopants en agissant sur la sursaturation d'auto-interstitiels libres au cours du recuit d'activation. Ces agglomérats d'interstitiels sont de plusieurs natures (petits amas, défauts $\{311\}$ et boucles de dislocation fautées ou parfaites) et ont des énergies de formation qui d'une façon générale décroissent à mesure que leurs tailles augmentent. Au cours du recuit, ces différents amas vont échanger leurs atomes d'interstitiels et évoluer selon une croissance de type maturation d'Ostwald. La force motrice de ces échanges est la réduction de leur énergie de formation consécutive à l'augmentation en taille et à leur changement de structure cristallographique.

La partie précédente expose le modèle de base pour la diffusion. Dans cette partie nous avons évoqué un terme de génération-recombinaison $(G-R)_I$ relatif aux agglomérats d'interstitiels. Nous allons maintenant détailler ce terme qui comprend l'ensemble des équations de ce modèle. Il est important de rappeler que les bases de ce modèle ont été développées par Ortiz *et al.* [ORTI01], auxquelles nous avons ajouté des éléments nécessaires et indispensables à la résolution de notre problème.

4.2.1 Présentation générale du modèle

Ce modèle relatif aux agglomérats d'interstitiels est destiné à simuler le comportement de l'ensemble d'une population de défauts étendus de tailles variables. Pour prédire l'influence de l'évolution de cette population sur la concentration locale d'auto-interstitiels, nous devons calculer en tout point de l'espace la répartition de chacun des agglomérats de taille n . Nous considérerons que ces amas sont immobiles et que par conséquent leurs flux seront nuls. La seule possibilité d'évolution se limite alors à la capture ou à la libération d'interstitiels libres. Comme illustré sur la figure 4.2, un agglomérat de taille n peut capturer un interstitiel se trouvant à proximité de lui et se transformer en un amas de taille $n + 1$. A l'inverse, un interstitiel peut se libérer de son amas de taille $n + 1$ pour ainsi donner naissance à un amas de taille n et à un interstitiel libre. Le rayon effectif de capture R_{eff} constitue la limite à partir de laquelle on considère que l'auto-interstitiel libre sera capturé.

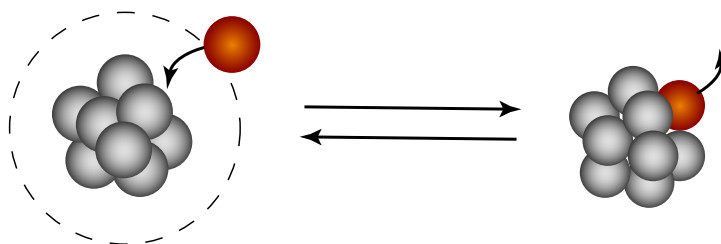
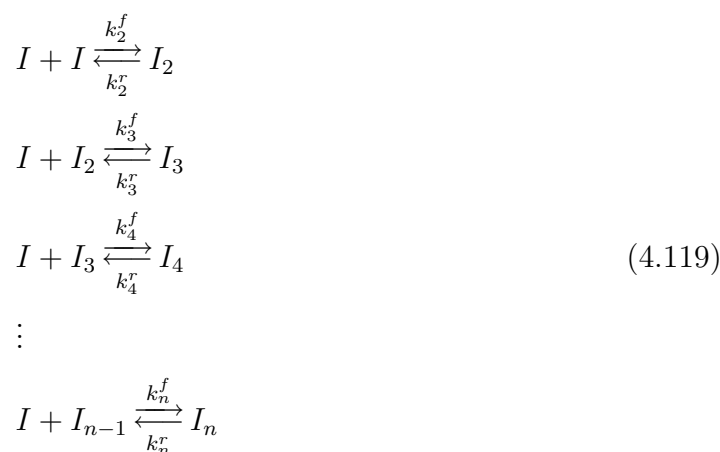


FIG. 4.2 – Schéma de principe illustrant la capture d'un auto-interstitiel libre par un amas de taille n et la libération d'un atome de silicium par un amas interstitiel de taille $n+1$.

Le sens de la réaction, c'est-à-dire la capture ou la libération d'un auto-interstitiel, est directement influencé par l'environnement proche de l'agglomérat. La sursaturation en interstitiels libres autour de l'amas ainsi que sa taille, vont directement conduire soit à la formation, soit à la dissociation de l'agglomérat. D'après ce qui a été évoqué au cours du chapitre précédent, l'ensemble des réactions va, dans un premier temps, favoriser le grossissement des défauts. Ensuite, en fonction de la taille, les agglomérats les plus petits vont se dissoudre au profit des plus gros suivant un schéma de croissance compétitive de type maturation d'Ostwald.

Pour simuler la capture ou la libération d'un interstitiel libre, nous devons alors simuler les réactions entraînant la capture ou la libération d'un interstitiel libre pour l'ensemble de la population des amas de taille allant de 2 à N_{MAX} :



où I_n représente un amas de taille n , c'est-à-dire contenant n atomes de silicium et où I représente un auto-interstitiel. Ainsi, au cours du recuit, un amas de taille trois peut capturer un interstitiel libre pour former un amas de taille supérieure ou bien libérer un atome pour devenir un amas ne contenant plus que deux interstitiels. Il est important de remarquer à ce stade que l'ensemble de la physique contenue dans ce modèle est incorporé à l'intérieur des constantes de réaction des différentes réactions. Ces constantes vont selon

l'environnement favoriser plus ou moins un sens dans la réaction et ainsi engendrer tantôt la diminution ou l'accroissement en taille de l'agglomérat. De plus, pour que ce modèle soit suffisamment apte à simuler différents types de recuit, il faut calculer un très grand nombre de réactions. D'autre part, nous avons utilisé la notation I pour représenter les auto-interstitiels libre sans préciser d'état de charge. Dans la mesure où il n'existe actuellement aucune information précise sur l'état de charge des agglomérats d'interstitiels, nous n'avons pas considéré d'état de charge pour ces agglomérats. Par conséquent, la notation I dans les relations 4.119 représente les auto-interstitiels libres dans leur globalité et ce quelque soit leurs états de charge.

On écrit alors le terme de génération-recombinaison relatif aux amas d'interstitiels $(G-R)_{IC}$ représentant l'ensemble des réactions citées et que nous incluons dans l'équation 4.17 :

$$(G - R)_{IC} = 2 \cdot \left(k_2^f \cdot [I^{tot}]^2 - k_2^r \cdot [I_2] \right) + \sum_{i=3}^{N_{max}} k_i^f \cdot [I^{tot}] \cdot [I_{i-1}] - k_i^r \cdot [I_i] \quad (4.120)$$

où N_{max} est le nombre de réactions simulées. Ce nombre doit être un compromis entre la validité du modèle et la rapidité du code.

De plus, l'évolution des différentes populations de défauts de taille n est donnée par l'ensemble des relations :

$$\begin{aligned} \frac{\partial [I_2]}{\partial t} &= k_2^f [I^{tot}]^2 - k_2^r [I_2] - k_3^f [I_2] [I^{tot}] + k_3^r [I_3] \\ \frac{\partial [I_3]}{\partial t} &= k_3^f [I_2] [I^{tot}] - k_3^r [I_3] - k_4^f [I_3] [I^{tot}] + k_4^r [I_4] \\ &\vdots \\ \frac{\partial [I_{n-1}]}{\partial t} &= k_{n-1}^f [I_{n-2}] [I^{tot}] - k_{n-1}^r [I_{n-1}] - k_n^f [I_{n-1}] [I^{tot}] + k_n^r [I_n] \\ \frac{\partial [I_n]}{\partial t} &= k_n^f [I_{n-1}] [I^{tot}] - k_n^r [I_n] \end{aligned} \quad (4.121)$$

où k_n^f et k_n^r sont respectivement les constantes de formation et de dissociation de l'espèce I_n .

4.2.2 Constantes de réactions

a- Constantes cinétiques

La cinétique de chacun des amas de taille n est décrite par les deux constantes de réaction k_n^f et k_n^r qui sont fonction d'une part de l'énergie de formation de l'amas $E_f(n)$, qui correspond à l'énergie qu'il faut pour ajouter un interstitiel dans l'amas de taille n , et d'autre part de l'environnement autour du défaut, c'est-à-dire de la barrière d'énergie qu'il faut à l'interstitiel pour passer d'une phase (la solution en sursaturation) vers une autre (défaut). Ces constantes de réaction s'écrivent [ORTI01] :

$$k_n^f = 4\pi R_{eff} D_I \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_n}{kT}\right) \quad (4.122)$$

$$k_n^r = 6 \cdot \frac{D_I}{\lambda^2} \theta_n \cdot \exp\left(-\frac{E_f^I - E_f(n)}{kT}\right) \quad (4.123)$$

où R_{eff} représente le rayon de capture effectif, λ la longueur de saut élémentaire que nous poserons égale à la distance inter-atomique $a_o=2.35\text{\AA}$, θ_n le nombre de site de dissociation, E_f^I l'énergie de formation d'un interstitiel et $E_f(n)$ l'énergie de formation par interstitiel pour l'agglomérat de taille n .

La barrière énergétique Δg_n que l'interstitiel doit franchir, est constituée de deux termes distincts. Le premier représente le passage d'une phase saturée vers le défaut de taille n . Il correspond à la réduction du potentiel chimique lors du passage d'une phase à l'autre. Le second terme est l'énergie de formation par interstitiel du défaut de taille n . De plus, on doit imposer que cette barrière énergétique doit rester positive ou au minimum nulle.

$$\Delta g_n = \text{MAX}\left(0, -kT \ln\left(\frac{[I^{tot}]}{[I^{tot}]_{eq}}\right) + E_f(n)\right) \quad (4.124)$$

On peut remarquer que cette barrière énergétique est fonction de la taille de l'amas mais qu'elle est aussi fonction de la sursaturation présente autour du défaut.

Cette formulation conduit alors à deux situations possibles :

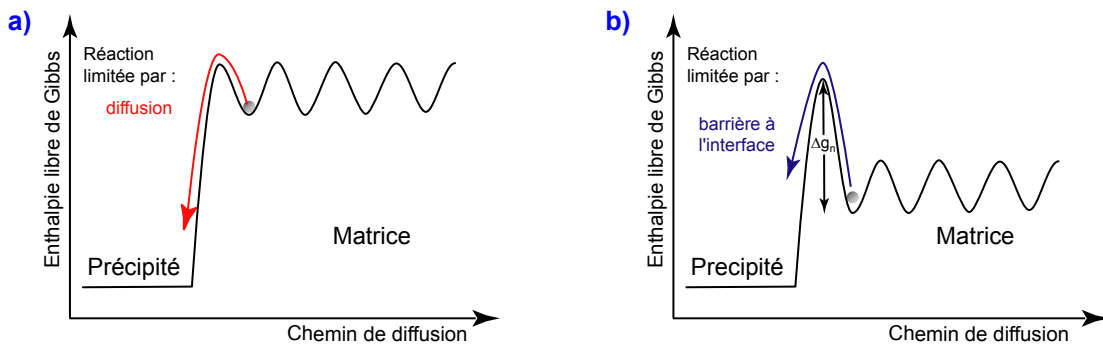


FIG. 4.3 – Schéma de principe illustrant le cas où la réaction est limitée par la diffusion (cas a) ou par la réaction à l'interface (cas b).

Le premier cas apparaît lorsque la sursaturation est forte et que Δg_n est nulle, ce qui se produit notamment au cours des premiers instants du recuit. Il n'y a donc pas de barrière énergétique et la réaction est dite limitée par la diffusion (cf fig. 4.3.a)).

En revanche, si la sursaturation est plus faible, alors Δg_n devient positif. Cela qui signifie que pour les défauts d'une certaine taille, et notamment pour les défauts de petites tailles ayant une énergie de formation plus élevée, il existe une barrière effective à la formation de l'agglomérat (cf fig 4.3.b)).

b- Rayon de capture

Le calcul du rayon moyen de capture doit avant tout tenir compte de la structure et de la géométrie du défaut étendu. Ainsi il apparaît tout à fait intuitivement que le rayon de capture effectif d'un défaut de grande taille doit être supérieur à celui d'un petit amas. Pour calculer ce rayon de capture, nous allons calculer la surface de capture du défaut. Nous distinguerons pour cela deux cas en fonction de la structure du défaut (soit petit amas soit défaut $\{311\}$).

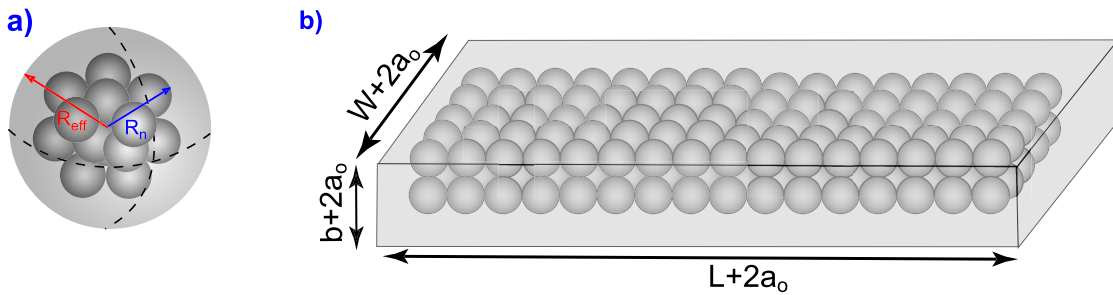


FIG. 4.4 – Schéma de principe illustrant le calcul du rayon de capture efficace a) pour les petits agglomérats et b) pour les défauts $\{311\}$ de dimension $L \times W \times b$.

En dépit du fait qu'il existe actuellement de nombreux travaux basés sur des calculs ab-initio et donnant les structures possibles de ces petits amas [EBER01] [COOM00], nous avons considéré que ces défauts étaient de symétrie sphérique. Cette approximation est d'autant plus valable que ces défauts sont de tailles relativement petites.

Nous pouvons écrire que le volume de la sphère de rayon R_n contenant l'agglomérat de taille n peut s'écrire :

$$\frac{4}{3}\pi R_n^3 = n\nu \quad (4.125)$$

où ν représente le volume atomique ($\nu = 20,02\text{\AA}^3$)

Ainsi, on peut écrire

$$R_n = \sqrt[3]{\frac{3n \cdot \nu}{4\pi}} \quad (4.126)$$

Finalement le rayon de capture effectif pour les petits amas considérés de symétrie sphérique, s'écrit en estimant la surface de la sphère :

$$4\pi R_{eff}^{sph} = \frac{4\pi (R_n + a_o)^2}{a_o} \quad (4.127)$$

avec a_o la distance inter-atomique (2.35\AA).

Pour les défauts $\{311\}$, nous avons considéré un parallélépipède rectangle de longueur L , de largeur W et de hauteur b (voir figure 4.4.b). Pour déterminer le rayon effectif, nous calculons tout d'abord la surface d'interaction A_n entre les interstitiels et le défaut de taille n :

$$A_n = 2 \left((L + 2a_o)(W + 2a_o) + (b + 2a_o)(L + 2a_o + W + 2a_o) \right) \quad (4.128)$$

Ainsi le rayon effectif peut s'écrire :

$$4\pi R_{eff} = \frac{A_n}{a_o} = 2 \left(\frac{L \cdot W}{a_o} + (L + W) \left(\frac{b}{a_o + 4} \right) + 12a_o + 4b \right) \quad (4.129)$$

Pour estimer W et L en fonction de n , nous utiliserons l'estimation de la densité $d_{\{311\}}$ d'atomes dans les défauts $\{311\}$ trouvée par Takeda *et al.* [TAKE91a]. Ainsi le nombre n d'interstitiels contenus dans un défaut $\{311\}$ peut s'écrire :

$$n = d_{\{311\}} \cdot L \cdot W \quad (4.130)$$

En utilisant l'approximation faite par Hobler *et al.* [HOBL99] à partir des observations de J. Liu [LIU97] :

$$W = \sqrt{L \cdot 5\text{\AA}} \quad (4.131)$$

On obtient ainsi :

$$W(\text{\AA}) = \sqrt[3]{\frac{5\text{\AA} \cdot n}{d_{\{311\}}}} \quad (4.132)$$

Finalement, nous obtenons alors la valeur du rayon effectif en fonction de la taille de l'agglomérat représentée en figure 4.5.a. Cependant, le calcul des rayons effectifs en fonction du nombre d'interstitiels capturés par l'agglomérat est basé sur des considérations

géométriques différentes pour les petits amas et les défauts $\{311\}$, entraînant alors une discontinuité dans la fonction $R_{eff}(n)$. Nous avons alors utilisé une fonction intermédiaire pour lisser la courbe. Ainsi pour des tailles comprises entre $n=2$ et $n=40$, nous avons appliqué la correction suivante sur le calcul du rayon effectif :

$$R_{eff}(n) = R_{eff}^{sph}(n) + 1.99 \times 10^{-8} \frac{(n-1) \cdot e^{(n-10)}}{1 + e^{(n-10)}} \quad (4.133)$$

$$\text{avec } R_{eff}^{sph}(n) = \frac{(R_n + a_o)^2}{a_o} \quad (4.134)$$

c- Énergie de formation

Pour estimer l'énergie de formation des agglomérats d'interstitiels nous nous sommes inspirés des résultats obtenus numériquement par Cowern *et al.* Nous avons donc pris comme point de départ pour les petits amas, les énergies estimées par Cowern *et al.* [COWE99a], en nous autorisant toutefois de légères modifications pour nous permettre de mieux ajuster le modèle aux résultats expérimentaux. Pour le calcul des énergies de formation par interstitiel des défauts $\{311\}$, nous avons utilisé une formule empirique ayant une forme similaire aux résultats obtenus par Ortiz *et al.* ou Claverie *et al.*.

$$E_f(n) = A \log \left(1 + \frac{1}{(n+B)^C} \right) + E_f^{\{311\}}(\infty) \quad (4.135)$$

Par cette approche, nous pouvons calibrer plus finement le modèle en utilisant des méthodes et des outils d'optimisation adaptés [SOUL01].

Finalement, nous pouvons représenter (Fig. 4.5) pour chacun des défauts de taille n , leur rayon de capture effectif ainsi que leur énergie de formation par interstitiel :

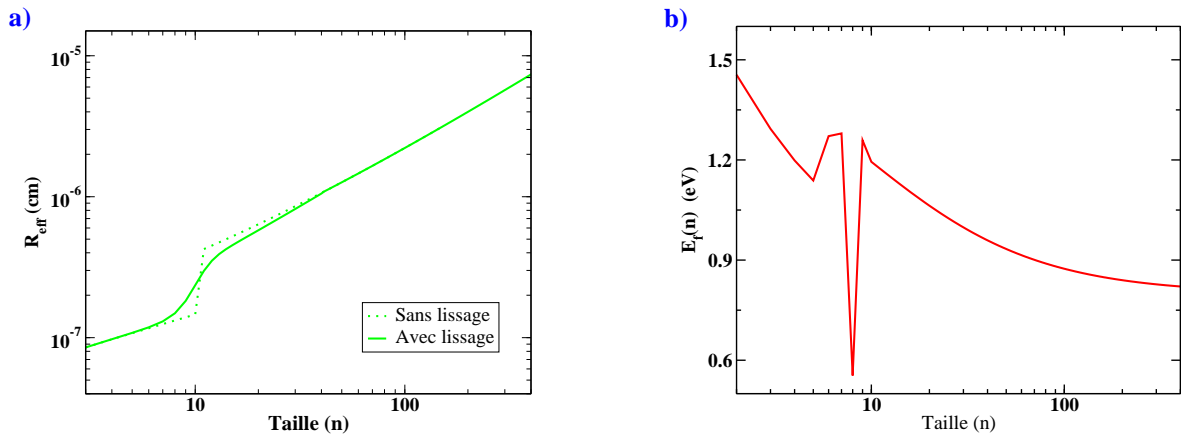


FIG. 4.5 – a) Rayon de capture et b) énergie de formation par interstitiel en fonction du nombre d'interstitiels capturés par le défaut.

4.2.3 Conclusion

Nous avons présenté le modèle relatif aux agglomérats d'interstitiels qui sera couplé par l'intermédiaire du terme de génération-recombinaison, au modèle classique de diffusion. Nous pourrions simuler l'évolution de la sursaturation en interstitiels libres après une implantation et ainsi retrouver les caractéristiques de la diffusion transitoire et accélérée. Ce modèle particulier pour les agglomérats d'interstitiels sera ajusté en utilisant l'expérience de Cowern *et al.* présentée au chapitre 3.

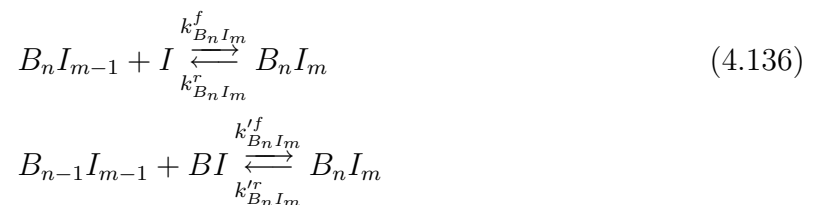
4.3 Modèle relatif aux amas mixtes de bore et d'interstitiels

La troisième partie du modèle concerne la formation des agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels. Nous avons vu au cours du chapitre 4, que les informations relatives à ce type particulier de défauts ne sont que très aléatoires et que seuls les calculs ab-initio peuvent nous apporter un véritable point de départ pour simuler la formation de ces amas et surtout l'évolution qu'ils peuvent avoir au cours d'un recuit.

4.3.1 Présentation générale du modèle

Lorsque la concentration de bore est suffisamment élevée, généralement au-delà de $10^{19} \text{at.cm}^{-3}$, une partie du dopant va, avec la participation des auto-interstitiels de silicium, former des agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels que l'on appelle BIC. Ces amas vont surtout se former suite à une implantation générant une forte sursaturation de défauts. Les observations montrent alors qu'au cours du recuit, une part très importante de dopant ne diffuse plus et n'est pas activée. Les différentes expériences réalisées par le passé, ont montré que la formation d'une collection d'agglomérats tels que B_2I , BI_2 , B_2I_3 ... ou plus généralement B_nI_m était à l'origine de ce comportement. La cinétique de ces amas étant reliée à la fois à la présence de bore et à celle d'interstitiels, ce modèle nécessite donc d'être couplé avec un modèle physique de diffusion retraçant correctement l'évolution de la sursaturation au cours d'un recuit.

Alors que l'évolution des amas d'interstitiels se fait en capturant ou en libérant un auto-interstitiel, le cas des amas mixtes de bore et d'interstitiels est plus complexe. En effet, les BICs ont la possibilité de capturer ou de libérer un interstitiel pour augmenter ou diminuer le nombre d'atomes de silicium piégés, mais ils peuvent aussi utiliser les paires BI pour modifier leur composition. Dans ce dernier cas, le nombre d'atomes de bore est lui aussi incrémenté. Nous pouvons résumer la cinétique des agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels par les réactions suivantes :



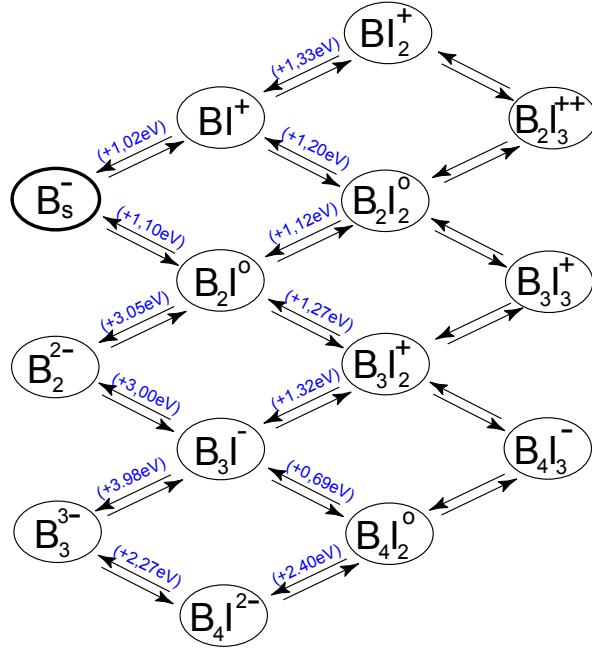
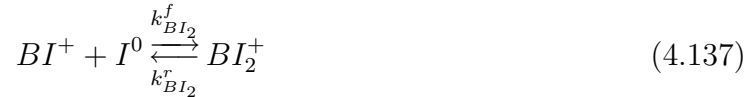


FIG. 4.6 – Schéma de principe illustrant les différents chemins possibles pour la formation d'agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels. Les états de charge et les valeurs entre parenthèses des énergies mises en jeu lors des réactions sont issus des estimations de Lenosky et al. [LENO00].

4.3.2 Constantes de réactions

Les constantes de réactions du modèle relatives aux agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels nous permettent d'ajuster la quantité d'agglomérats formés mais aussi la vitesse de formation de ces agglomérats. En multipliant le nombre d'espèces de BIC, on augmente très rapidement le temps de calcul mais aussi le nombre de paramètres à ajuster. Nous avons donc, pour ces raisons, volontairement limité ce nombre mais en gardant la possibilité de pouvoir l'augmenter, à tout instant.

Les réactions que nous avons considérées sont :



La loi d'action de masse permet d'écrire à l'équilibre thermodynamique :

$$[BI_2^+] = K_{BI_2} \cdot [I^0][BI^+] \quad (4.138)$$

avec

$$\begin{cases} k_{BI_2}^f = 4\pi R^{eff} (D_I + D_{BI^+}) \\ K_{BI_2^+} = \frac{1}{N_{Si}} \exp\left(\frac{E_b(BI_2^+)}{kT}\right) \\ k_{BI_2}^r = k_{BI_2}^f / K_{BI_2^+} \end{cases} \quad (4.139)$$

où $E_b(BI_2^+)$ est l'énergie impliquée dans la formation de BI_2^+ à partir de BI^+ et I^o , R^{eff} le rayon de capture effectif de l'agglomérat BI_2^+ et N_{Si} la densité du silicium.

Le terme de génération-recombinaison qui en résulte s'exprime par la relation :

$$(G - R)_{BI_2} = k_{BI_2}^f [BI^+] \cdot [I^0] - k_{BI_2}^r [BI_2^+] \quad (4.140)$$

La formation et la dissociation de l'amas B_2I^0 sont prises en compte par la réaction :



La loi d'action de masse permet d'écrire à l'équilibre thermodynamique :

$$[B_2I^0] = K_{B_2I^o} \cdot [B_s^-][BI^+] \quad (4.142)$$

avec

$$\begin{cases} k_{B_2I}^f = 4\pi R^{eff} D_{BI^+} \\ K_{B_2I^o} = \frac{1}{N_{Si}} \exp\left(\frac{E_b(B_2I^o)}{kT}\right) \\ k_{B_2I}^r = k_{B_2I}^f / K_{B_2I^o} \end{cases} \quad (4.143)$$

où $E_b(B_2I^o)$ est l'énergie impliquée dans formation de B_2I^o à partir de BI^+ et B_s^- .

Le terme de génération-recombinaison qui en résulte s'exprime par la relation :

$$(G - R)_{B_2I} = k_{B_2I}^f [B_s^-] \cdot [BI^+] - k_{B_2I}^r [B_2I^0] \quad (4.144)$$

La formation et la dissociation de $B_3I_2^+$ sont prises en compte par la réaction :



La loi d'action de masse permet d'écrire à l'équilibre thermodynamique :

$$[B_3I_2^+] = K_{B_3I_2^+} \cdot [B_2I^0][BI^+] \quad (4.146)$$

avec

$$\begin{cases} k_{B_3I_2}^f = 4\pi R^{eff} D_{BI^+} \\ K_{B_3I_2^+} = \frac{1}{N_{Si}} \exp\left(\frac{E_b(B_3I_2^+)}{kT}\right) \\ k_{B_3I_2}^r = k_{B_3I_2}^f / K_{B_3I_2^+} \end{cases} \quad (4.147)$$

où $E_b(B_2I^0)$ est l'énergie impliquée dans la formation de $B_3I_2^0$ à partir de B_2I^0 et BI^+ .

Le terme de génération-recombinaison qui en résulte s'exprime par la relation :

$$(G - R)_{B_3I_2} = k_{B_2I}^{f'} [B_s^-] \cdot [BI^+] - k_{B_2I}^{r'} [B_2I^0] \quad (4.148)$$

La formation et la dissociation de l'agglomérat B_3I^- sont prises en compte par la réaction :



La loi d'action de masse permet d'écrire à l'équilibre thermodynamique la relation :

$$[B_3I_2^+] = K'_{B_3I_2^+} \cdot [B_3I^-][I^{++}] \quad (4.150)$$

avec

$$\begin{cases} k_{B_3I_2}^f = 4\pi R^{eff} D_I \\ K'_{B_3I_2^+} = \frac{1}{N_{Si}} \exp\left(\frac{E'_b(B_3I_2^+)}{kT}\right) \\ k_{B_3I_2}^r = k_{B_3I_2}^f / K'_{B_3I_2^+} \end{cases} \quad (4.151)$$

où $E_b(B_2I^+)$ est l'énergie impliquée dans la dissociation de $B_3I_2^+$ en B_3I^- et I^{++} .

Le terme de génération-recombinaison qui en résulte s'exprime par la relation :

$$(G - R)_{B_3I} = k_{B_3I_2}^f [B_3I_2^-] \cdot [I^{++}] - k_{B_3I_2}^r [B_3I_2^+] \quad (4.152)$$

Finalement, nous obtenons les équations de continuité pour les BICs que nous devons ajouter au système d'équations de continuité des deux précédents modèles.

L'évolution temporelle des concentrations de chacune des espèces de BICs est décrite par :

$$\frac{\partial[B_3I_2^+]}{\partial t} = (G - R)_{B_3I_2} \quad (4.153)$$

$$\frac{\partial[B_2I^0]}{\partial t} = (G - R)_{B_2I} - (G - R)_{B_3I_2} \quad (4.154)$$

$$\frac{\partial[B_3I_2^+]}{\partial t} = (G - R)_{B_3I_2} - (G - R)_{B_3I} \quad (4.155)$$

$$\frac{\partial[B_3I^+]}{\partial t} = (G - R)_{B_3I} \quad (4.156)$$

Les termes de génération-recombinaison sont ensuite insérés dans le modèle de diffusion classique. Les paramètres $E_b(BI_2^+)$, $E_b(B_2I^0)$, $E_b(B_3I_2^+)$, $E'_b(B_3I_2^+)$ et R^{eff} sont les paramètres d'ajustement du modèle.

4.4 Intégration du modèle dans promis

Après avoir présenté l'ensemble des équations contenues dans le modèle, nous allons brièvement évoquer son intégration dans un solveur d'équations aux dérivées partielles. Le solveur utilisé pour résoudre notre problème est PROMIS.

4.4.1 Présentation générale de promis

PROMIS (PROcess Modeling In Semiconductors) [PICH85] [HOBL91] est un logiciel développé en 1985 à l'université technique de Vienne. Il permet, entre autre, de simuler, en une ou deux dimensions, les étapes d'implantation et de diffusion dans le silicium. L'accès ouvert à son solveur nous permet de résoudre un système elliptique ou parabolique d'équation aux dérivées partielles non linéaires et couplées.

Ce solveur aux équations partielles utilise une méthode aux différences finies pour la discrétisation spatiale et un schéma d'Euler implicite rétrograde pour la discrétisation temporelle. Concernant la discrétisation spatiale, la méthode de Scharfetter-Gummer [SCHA69] est utilisée pour s'affranchir des instabilités. PROMIS possède une grille adaptative et un contrôle automatique du pas dans le temps.

Les équations que PROMIS peut résoudre en une dimension ont la structure générale suivante :

$$\sum_{j=1}^N \alpha_{ij} \cdot \frac{\partial W_i}{\partial t} + \frac{\partial J_i^x}{\partial x} + \gamma_i = 0 \quad i=1..N \quad (4.157)$$

avec l'équation du courant qui est définie par :

$$J_i^x = \sum_{j=1}^N N \left(a_{ij}^x \cdot \frac{\partial W_j}{\partial x} + b_{ij}^x \cdot W_j \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial x} + c_{ij}^x \cdot W_j \right) + d_i^x \quad (4.158)$$

W_i sont les vecteurs solution de l'équation et N est le nombre d'équations à résoudre. La variable Ψ est l'un des vecteurs solution W_i et les termes α_{ij} , γ_i , a_{ij}^x , b_{ij}^x , c_{ij}^x , d_i^x sont les paramètres du modèle à définir.

Dans l'équation (4.158), le premier terme correspond au courant de diffusion, le deuxième correspond au terme de flux induit par le champs électrique, les autres termes ne seront

pas utilisés par la suite.

Les conditions aux limites peuvent être définies indépendamment pour chacun bord du silicium. Elles ont la structure suivante :

$$\sum_{j=1}^N \beta_{ij} \cdot J_j^n + \phi_i = 0 \quad (4.159)$$

où J_j^n est le j^{ieme} courant perpendiculaire à la surface. Les paramètres β_{ij} et ϕ_i sont les paramètres du modèle à définir.

L'ensemble des coefficients des équations (4.157 - 4.159) sont définis dans des sous-routines écrites en FORTRAN77.

4.4.2 Intégration du modèle classique de diffusion

Nous allons donner quelques éléments nécessaire à l'intégration de la première partie du modèle c'est-à-dire le modèle classique de diffusion.

a- Initialisation des termes temporels

La subroutine `TIMER()` permet de spécifier les coefficients α_{ij} de l'équation (4.157) en initialisant le tableau `TD(j, i)`. Cette sous-routine est appelée via le paramètre `TD=/TIMER/` dans la commande de diffusion `TR` (se reporter à [HOBL91]). Dans notre cas, tous les coefficients α_{ij} sont simplement égaux à 1 lorsque $i=j$ et nuls partout ailleurs :

```
DO i=1,6
  TD(i,i)=1.
ENDDO
```

b- Initialisation des termes de flux

La subroutine `FLUX()` permet de spécifier les coefficients a_{ij}^x , b_{ij}^x , c_{ij}^x , d_i^x , et Ψ de l'équation (4.158). Cette sous-routine est appelée via le paramètre `JV=/FLUX/` dans la commande de diffusion `TR`. Si on considère l'équation (4.22), seuls les termes a_{ij}^x , b_{ij}^x et Ψ de l'équation (4.158) ne sont pas nuls. Ces variables sont décrites dans le solveurs via l'initialisation des tableaux `CA(j, i)`, `CB(j, i)`, `IPSI(i)` et des tableaux `DCA(k, j, i)`, `DCB(k, j, i)`

qui représentent respectivement les matrices Jacobiennes $\partial a_{ij}/\partial W_k$ et $\partial b_{ij}/\partial W_k$.

Par identification des coefficients de l'équation (4.158) avec ceux de l'équation (4.22), on initialise CA(j,i) avec le terme Fickien et CB(j,i) avec le term Nerstien :

```
CA(3,3) = -DI
CB(3,3) =(DI*(Gp/ani + (2*Gpp*W(1))/ani**2 - (Gm*ani)/W(1)**2 -
& (2*Gmm*ani**2)/W(1)**3))/(1 + (Gp*W(1))/ani + (Gpp*W(1)**2)/ani**2 +
& (Gm*ani)/W(1) + (Gmm*ani**2)/W(1)**2)
IPSI(3)=1
```

Si on considère que les vecteurs solution W(1) et W(3) représentent respectivement p et $[I^{tot}]$. La variable `ani` correspond à n_i et les variables `Gm`, `Gmm`, `Gp` et `Gpp` représentent respectivement γ^- , γ^+ , γ^+ et γ^{++} . La commande `IPSI(3)=1` permet de préciser que la concentration de porteurs libres est représentée par le vecteur solution W(1).

c- Initialisation des conditions aux limites

PROMIS permet d'imposer aux limites une condition soit sur la concentration à ($x=0$) (condition de Dirichlet) soit sur le flux (condition de Neumann). La subroutine `CONLIM()` permet de fixer les conditions aux limites via l'initialisation des tableaux `BB(j,i)` et `BF(i)`. En prenant l'exemple de la recombinaison des interstitiels à la surface, on a :

```
CA(3,3) = -DI
CB(3,3) =(DI*(Gp/ani + (2*Gpp*W(1))/ani**2 - (Gm*ani)/W(1)**2 -
& (2*Gmm*ani**2)/W(1)**3))/(1 + (Gp*W(1))/ani + (Gpp*W(1)**2)/ani**2 +
& (Gm*ani)/W(1) + (Gmm*ani**2)/W(1)**2)
IPSI(3)=1
```

avec les mêmes conventions que précédemment.

d- Définition des termes de génération-recombinaison

La subroutine `GENREC()` nous permet de définir l'ensemble des termes de génération-recombinaison via l'initialisation des tableaux `GR(i)` et `DGR(i)`. En prenant l'exemple

du terme de génération recombinaison pour la formation des paires BV (se reporter à l'équation définie en 4.88), on initialise le tableau GR(i) :

$$\begin{aligned}
\text{GRBV} &= \text{FK2} * \text{W}(6) * \text{W}(2) * \text{Dp} * \text{W}(1) / \text{ani} / (1 + \text{Dp} * \text{W}(1) / \text{ani} + \\
&\& \text{Dpp} * \text{W}(1) * \text{W}(1) / \text{ani} / \text{ani} + \text{Dm} * \text{ani} / \text{W}(1) + \text{Dmm} * \text{ani} * \text{ani} / \text{W}(1) / \text{W}(1)) \\
&\& - \text{BK2} * \text{W}(4) / (1 + \text{W}(1) / \text{CPpBV}) \\
\text{GR}(2) &= \text{GRBV} + \dots
\end{aligned}$$

Si on considère que les vecteurs solution $\text{W}(1)$, $\text{W}(2)$, $\text{W}(4)$, $\text{W}(6)$ représentent p et $[V^{tot}]$, $[BV^{tot}]$, $[B_s^-]$. La variable **ani** correspond à n_i et les variables **Dm**, **Dmm**, **Dp** et **Dpp** représentent respectivement δ^- , δ^- , δ^+ et δ^{++} .

4.4.3 Intégration du modèle des agglomérats d'interstitiels

L'un des inconvénients majeurs du modèle relatif aux agglomérats d'interstitiels est qu'il doit comporter un très grand nombre d'équations aux dérivées partielles pour retracer le comportement de l'ensemble de la population de ces amas. Pour nous affranchir de cette limitation, nous avons abordé le problème différemment.

En discrétisant les équations 4.121 selon un schéma implicite :

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} &= \frac{[I_2^t] - [I_2^{t-\Delta t}]}{\Delta t} = k_2^f [I_{tot}^t]^2 - k_2^r [I_2^t] - k_3^f [I_2^t] [I_{tot}^t] + k_3^r [I_3^t] \\
\frac{\Delta[I_3]}{\Delta t} &= \frac{[I_3^t] - [I_3^{t-\Delta t}]}{\Delta t} = k_3^f [I_{tot}^t] [I_2^t] - k_3^r [I_3^t] - k_4^f [I_3^t] [I_{tot}^t] + k_4^r [I_4^t] \\
&\dots \\
\frac{\Delta[I_{n-1}]}{\Delta t} &= \frac{[I_{n-1}^t] - [I_{n-1}^{t-\Delta t}]}{\Delta t} = k_{n-1}^f [I_{tot}^t] [I_{n-2}^t] - k_{n-1}^r [I_{n-1}^t] - k_n^f [I_{n-1}^t] [I_{tot}^t] + k_n^r [I_n^t] \\
\frac{\Delta[I_n]}{\Delta t} &= \frac{[I_n^t] - [I_n^{t-\Delta t}]}{\Delta t} = k_n^f [I_{n-1}^t] [I_{tot}^t] - k_n^r [I_n^t]
\end{aligned} \tag{4.160}$$

on peut alors écrire :

$$\begin{aligned}
[I_2^{t-\Delta t}] + k_2^f [I_{tot}^t]^2 \Delta t &= (k_2^r \Delta t + k_3^f [I_{tot}^t] \Delta t + 1) [I_2^t] - (k_3^r \Delta t) [I_3^t] \\
[I_3^{t-\Delta t}] &= -(k_3^f [I_{tot}^t] \Delta t) [I_2^t] + (k_3^r \Delta t + k_4^f [I_{tot}^t] \Delta t + 1) [I_3^t] - (k_4^r \Delta t) [I_4^t] \\
&\dots \\
[I_{n-1}^{t-\Delta t}] &= -(k_{n-1}^f [I_{tot}^t] \Delta t) [I_{n-2}^t] + (k_{n-1}^r \Delta t + k_n^f [I_{tot}^t] \Delta t + 1) [I_{n-1}^t] - (k_n^r \Delta t) [I_n^t] \\
[I_n^{t-\Delta t}] &= -(k_n^f [I_{tot}^t] \Delta t + 1) [I_{n-1}^t] + (k_n^r \Delta t + 1) [I_n^t]
\end{aligned} \tag{4.161}$$

En mettant le système d'équation sous la forme matricielle suivante :

$$T.A = S$$

avec la matrice trigonale T qui s'exprime sous la forme :

$$\begin{pmatrix}
(k_2^r + k_3^f [I_{tot}^t]) \Delta t + 1 & -k_3^r \Delta t & 0 & \dots & 0 & 0 \\
-k_3^f [I_{tot}^t] \Delta t & (k_3^r + k_4^f [I_{tot}^t]) \Delta t + 1 & -k_4^r \Delta t & \dots & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & \ddots & \dots & \vdots & \vdots \\
0 & 0 & \vdots & \dots & (k_{n-1}^r + k_n^f [I_{tot}^t]) \Delta t + 1 & -k_n^r \Delta t \\
0 & 0 & \vdots & \dots & -k_n^f [I_{tot}^t] \Delta t & k_n^r \Delta t + 1
\end{pmatrix}$$

et les matrices A et S :

$$A = \begin{pmatrix} [I_2^t] \\ [I_3^t] \\ \vdots \\ [I_{n-1}^t] \\ [I_n^t] \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad S = \begin{pmatrix} [I_2^{t-\Delta t}] + k_2^f \cdot [i_o^t]^2 \cdot \Delta t \\ [I_3^{t-\Delta t}] \\ \vdots \\ [I_{n-1}^{t-\Delta t}] \\ [I_n^{t-\Delta t}] \end{pmatrix}$$

La matrice T étant trigonale, la résolution du système est très rapide. En effet, dans le cas particulier d'une matrice trigonale, la procédure de décomposition LU ne requiert seulement que $2.O(N)$ opérations.

Ainsi, en supposant $[I^{tot}]$ connu à l'instant t , on peut alors estimer l'ensemble des concentrations $[I_n]$ à l'instant t pour finalement calculer le terme de génération-recombinaison relatif aux amas d'interstitiels $(G - R)_{IC}$

$$(G - R)_{IC} - k_2^f [I_{tot}]^2 + k_2^r [I_2] - \sum_{i=3}^{N_{max}} k_i^f \cdot [I_{tot}] [I_{i-1}] + k_i^r \cdot [I_i] \quad (4.162)$$

Cette méthode offre l'avantage d'être extrêmement rapide et surtout peu dépendante du nombre d'équations N_{max} à résoudre pour les agglomérats d'interstitiels. En revanche, toute nouvelle estimation par PROMIS de $[I^{tot}]$ à l'instant t , entraînera forcément une nouvelle résolution du système $T.A = S$.

4.5 Conclusion

Nous avons, au cours de ce chapitre, exposé l'ensemble des équations constituant les trois parties de ce modèle. La première partie du modèle permet uniquement de simuler la diffusion du dopant dans le silicium. Ce modèle, adapté des travaux réalisés quelques années auparavant par Mathiot *et al.* [MATH84], est basé sur le couplage des impuretés dopantes avec les défauts ponctuels présents dans le silicium. Nous avons considéré que la diffusion du dopant se faisait uniquement via la migration des paires dopant-lacune et dopant-interstitiel. Nous avons pris en considération l'effet de l'état de charge à la fois des défauts mais aussi des paires formées. Contrairement au modèle original, ce travail ne pose pas l'hypothèse d'équilibre local ce qui implique que nous devons prendre en compte la vitesse de formation ou de dissociation des paires.

Deux autres modèles ont été développés permettant respectivement de simuler la cinétique des agglomérats d'interstitiels et des amas mixtes de bore et d'auto-interstitiels. Nous verrons que le modèle relatif aux agglomérats d'interstitiels nous a permis de valider le concept de maturation d'Ostwald et que celui associé aux agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels a confirmé la désactivation du bore par la formation d'amas.

Chapitre 5

Résultats et discussions

Nous allons, au cours de ce chapitre, confronter le modèle élaboré à différents résultats expérimentaux. Le modèle complet comportant de très nombreuses équations, il nous a semblé judicieux de valider séparément chacune des parties le composant. Pour cela, nous avons simulé des expériences particulières issues de la littérature nous permettant d'isoler tout ou une partie des trois modèles décrits au chapitre 4. Ainsi on peut, par exemple, simuler une prédéposition en utilisant uniquement le modèle classique de diffusion. En effet, le cas de la prédéposition n'engendre pas de forte sursaturation en interstitiels et donc, pour ces raisons, il n'apparaît pas de formation ni d'agglomérats d'interstitiels, ni d'amas mixtes de bore et d'interstitiels. Grâce à ces considérations entièrement physiques, on peut alors calibrer une seule des trois parties du modèle sans que les deux autres interviennent dans la simulation. De la même façon, lorsque l'on réalise une implantation à faible dose de bore, il n'apparaît pas d'amas mixtes de bore et d'interstitiels. Ainsi, on peut alors éliminer tous les termes de génération-recombinaison relatifs à ces amas, et se concentrer uniquement sur l'ajustement des paramètres d'entrée des modèles de diffusion classique et de formation des amas d'interstitiels.

5.1 Modèle des amas d'interstitiels

Pour commencer nous présenterons la façon dont nous avons testé et validé le modèle des agglomérats d'interstitiels. Pour cela, nous avons reproduit l'expérience de Cowern permettant de retracer l'évolution au cours du temps de la sursaturation en interstitiels libres. Nous verrons qu'à partir de ces résultats et de nos simulations, nous pouvons en tirer une panoplie de commentaires expliquant l'évolution de cette population de défaut.

5.1.1 Résultats de simulation

Dans l'expérience menée par Cowern *et al.* [COWE99a], deux pics de bore sont déposés par technique MBE à des profondeurs de 0.9 et 1.2 μm . Un stock d'auto-interstitiels est généré à la surface par une implantation de silicium à 40 keV avec une dose de $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$. Au cours du recuit, plusieurs possibilités d'évolutions sont offertes aux auto-interstitiels. La première de ces évolutions est de diffuser en profondeur pour interagir avec le bore et provoquer ainsi une accélération de sa diffusion. Cette accélération étant directement proportionnelle à la sursaturation en auto-interstitiels présente aux deux pics, on a donc accès à cette sursaturation en mesurant la diffusion du bore. La seconde possibilité pour les auto-interstitiels, est de se regrouper pour former des agglomérats. La population d'amas ainsi formés va alors évoluer selon un schéma de type maturation d'Ostwald, entraînant pour ces agglomérats une diminution de leur densité et une augmentation de leur rayon moyen. Cette évolution va de plus contrôler la variation au cours du temps de la sursaturation en auto-interstitiels au voisinage des amas, et indirectement, diriger l'accélération de la diffusion des deux pics de bore. La troisième évolution possible pour les interstitiels est de diffuser vers la surface pour se recombinaison. En revanche, nous ne tiendrons pas compte des possibles annihilations des auto-interstitiels avec les lacunes ou avec d'autres impuretés. En effet, après implantation la concentration de lacunes est à son niveau d'équilibre. Le nombre de lacunes est alors très faible devant celui des auto-interstitiels, limitant ainsi la recombinaison I-V.

A partir de tous ces éléments, Cowern *et al.* ont pu retracer l'évolution de la sursaturation en auto-interstitiels au cours de recuits à 600°, 700° et 800°C. D'autre part, ils en ont extrait, au cours de ce processus, les informations nécessaires concernant les énergies de formation des amas d'interstitiels ainsi formés.

Nous avons tout d'abord voulu simuler uniquement l'évolution de la sursaturation en auto-interstitiels au cours de l'expérience de Cowern. Pour cela nous avons uniquement utilisé le modèle des amas d'interstitiels sans le coupler à un quelconque modèle de diffusion du bore. Nous avons dû prendre en considération l'ensemble des évolutions possibles des auto-interstitiels telles que la diffusion en profondeur, la formation d'agglomérats ou la recombinaison à la surface. Pour l'expérience de Cowern, nous avons posé comme conditions initiales que seuls les ions de silicium implantés ont généré des auto-interstitiels, ce

qui équivaut à considérer le modèle "plus one" formulé par Michel *et al.* [MICH87].

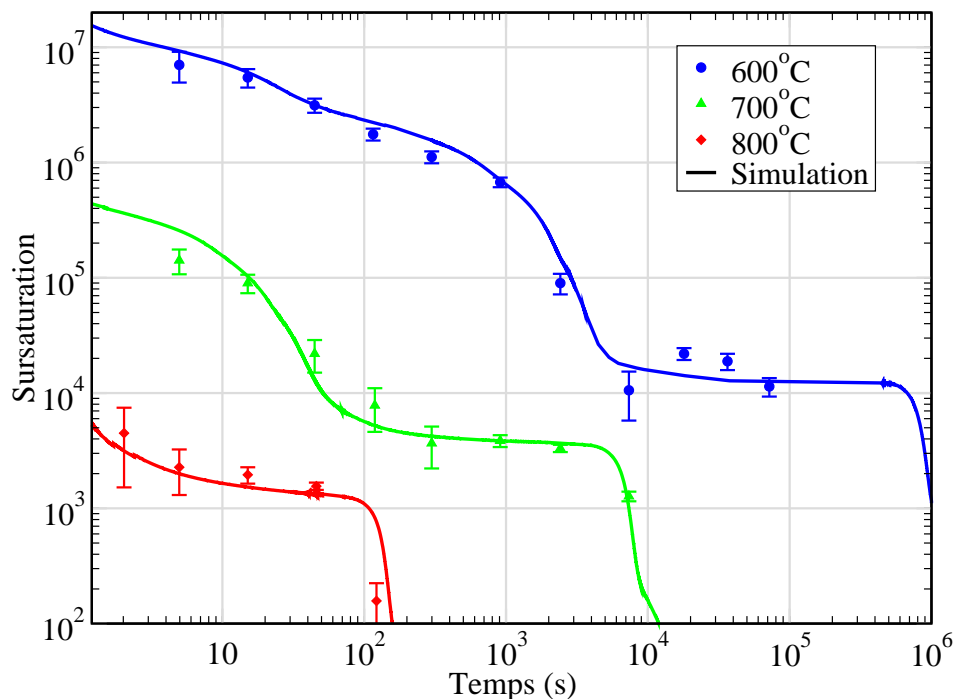


FIG. 5.1 – Simulation de l'évolution de la sursaturation en interstitiels libres pour l'expérience de Cowern *et al.* [COWE99a].

La figure 5.1 représente l'évolution simulée de la sursaturation en interstitiels libres à une profondeur située entre 0.9 et 1.3 μm . La sursaturation est simplement calculée en faisant le rapport de la concentration effective d'auto-interstitiel et de la concentration à l'équilibre :

$$S = \left(\frac{[I^{tot}]}{[C_I^{eq}]} \right)_{x=0.9\mu\text{m}} \quad (5.1)$$

Cette sursaturation va alors représenter l'évolution de l'accélération de la diffusion des dopants et nous pouvons constater que les trois courbes obtenues à des températures différentes ont la même allure générale. Les courbes sont en revanche décalées à la fois dans le temps et dans l'ordre de grandeur de la sursaturation. Le décalage dans le temps s'explique par le fait qu'à température plus élevée, la cinétique des amas d'interstitiels est plus rapide. Le décalage au niveau de la sursaturation s'explique simplement par le fait que la concentration à l'équilibre des auto-interstitiels C_I^{eq} est plus grande lorsque la température est élevée.

Nous pouvons distinguer au cours de cette évolution trois phases :

- La première est constituée d'une forte chute de la sursaturation. Elle est comprise entre 1s et 10⁴s pour une température de recuit de 600°C, et entre 1s et 10²s pour 700 °C. C'est au cours de cette phase, que les petits amas vont se développer en capturant les interstitiels libres induisant par ailleurs une forte diminution la concentration en auto-interstitiels. Il faut de plus garder à l'esprit la relation qui lie la sursaturation en équilibre autour d'un amas avec son énergie de formation par interstitiel :

$$S = \exp\left(\frac{E_f}{kT}\right) \quad (5.2)$$

Ainsi une forte sursaturation est synonyme de la présence de plus petits agglomérats, car ils possèdent une énergie de formation plus grande. De plus, au cours de ce processus, la sursaturation demeure relativement élevée, et on peut donc en déduire que la diffusion accélérée du dopant sera très forte pendant cette période.

- La deuxième phase est caractérisée par un plateau très légèrement décroissant dans la courbe de sursaturation. Au cours de cette période, on retrouve les défauts {311} qui sont en compétition entre eux. Étant donné que l'énergie de formation par interstitiel évolue doucement en fonction du nombre d'interstitiels (cf fig. 4.5), la sursaturation va décroître très lentement.

- La dernière phase correspond à la dissolution totale de la population des défauts extrinsèques liée à la surface qui joue ici le rôle de puits infini de centre de recombinaison des auto-interstitiels. On retrouve l'effet d'avalanche prédit auparavant et accentué par l'échelle logarithmique.

De ces observations, on peut donc conclure que la diffusion accélérée et transitoire se caractérise non pas par une seule accélération de la diffusion, mais bien par deux accélérations successives comme observé par Huizing *et al.* [HUIZ96]. La première étant d'amplitude élevée et de courte durée, alors que la seconde est de moins grande amplitude mais s'étend sur une période plus longue. Chacune de ces accélérations est contrôlée par la cinétique d'un type particulier de défaut extrinsèque. Ainsi, la première accélération est maîtrisée par la cinétique de formation des petits amas alors que la seconde est plutôt contrôlée par la compétition entre les défauts {311}.

De plus, on observe l'influence prépondérante que joue la surface dans la durée de la

diffusion transitoire et accélérée. Ainsi comme observé par Packan *et al.* [PACK90] puis par Lim *et al.* [LIM95], la surface joue ici le rôle de puits infini de centre de recombinaison des auto-interstitiels entraînant alors la dissolution totale de la population de défauts $\{311\}$ et menant à un arrêt de l'accélération de la diffusion du bore. Nous confirmons de plus les observations où la diffusion transitoire et accélérée disparaît complètement pour des implantations à faible énergie et donc proches de la surface.

On remarque enfin que la sursaturation et donc l'accélération de la diffusion est plus importante à basse température qu'à haute température comme observé par Miyake *et al.* [MIYA88].

5.1.2 Valeurs de D_I et C_I^{eq}

L'intérêt que nous apporte cette expérience est de permettre l'ajustement séparé du coefficient de diffusion des auto-interstitiels D_I et de la concentration à l'équilibre des auto-interstitiels C_I^{eq} . En effet, si on augmente d'une part la valeur D_I , on accélère la cinétique des amas d'interstitiels. Cette accélération va alors se traduire par un décalage horizontal et vers la gauche du réseau de courbes de l'évolution de la sursaturation (Fig. 5.1). D'autre part, une augmentation de la concentration à l'équilibre C_I^{eq} va directement diminuer la valeur de la sursaturation et entraîner une chute verticale de sa courbe. On a donc la possibilité d'ajuster séparément les valeurs des coefficients de diffusion et de concentration à l'équilibre des auto-interstitiels.

Finalement, on obtient le couple de solution :

$$C_I^{eq} = 2.77 \times 10^{24} \exp\left(-\frac{3.2eV}{kT}\right) \text{ (cm}^{-3}\text{)} \quad (5.3)$$

$$D_I = 0.17 \exp\left(-\frac{1.26eV}{kT}\right) \text{ (cm}^2\text{.s}^{-1}\text{)} \quad (5.4)$$

Dans le résultat de nos ajustements, la concentration à l'équilibre obtenue nous indique que l'énergie de formation de l'auto-interstitiel de silicium est égale à $3.2eV$. Cette valeur reste tout à fait en accord avec l'ensemble des valeurs publiées dans la littérature et situées entre $3.0eV$ et $3.4eV$ [NEED99].

Il est important de rappeler que la valeur C_I^{eq} représente la concentration totale d'auto-interstitiels à l'équilibre thermodynamique en condition intrinsèque ($p = n_i$). Seule la

concentration à l'équilibre $C_{I^0}^{eq}$ des auto-interstitiels neutres est indépendante de la concentration de porteurs libres. On obtient en utilisant la relation :

$$C_{I^0}^{eq} = \frac{1}{1 + \gamma^+ + \gamma^{++} + \gamma^- + \gamma^=} \cdot C_I^{eq} \quad (5.5)$$

une énergie de formation pour les auto-interstitiels neutres de $3.14eV$.

Le produit $C_I^{eq} \cdot D_I$ ajusté nous donne une valeur d'énergie d'activation se situant à $4.46eV$. Ce qui le situe dans la limite inférieure des valeurs obtenues par auto-diffusion. Nous pouvons apporter un élément de réponse à cette légère déviation en précisant que les simulations réalisées se font pour une gamme de température située entre $600^\circ C$ et $800^\circ C$ et donc à relativement basse température. En faisant l'approximation que le produit $C_I^{eq} \cdot D_I$ suit une simple loi d'Arrhenius, on considère que l'enthalpie de formation H_I^f est indépendante de la température. Tout comme T. Sinno *et al.* [SINN98] nous aurions pu introduire une légère dépendance de H_I^f avec la température. Une des conséquences de cette approximation, est qu'aux températures élevées, on tend à sous-estimer les énergies d'activation.

5.1.3 Valeurs des énergies de formation

Pour réussir à retracer l'évolution de la sursaturation selon les expérience de Cowern, nous avons dû, à partir des énergies de formation par interstitiel obtenues par Cowern, réévaluer ces paramètres. Toutefois, nous nous sommes imposés de conserver les deux minima situés pour les agglomérats de taille $n=4$ ($E_f(4) = 1.19eV$) et $n=8$ ($E_f(8) = 0.58eV$). Pour les amas de taille supérieure à $n=10$, nous avons utilisé une loi empirique nous permettant d'affiner nos ajustements. Cette loi est définie par 4 paramètres A , B , C et $E_f^{\{311\}}(\infty)$:

$$E_f(n) = A \log \left(1 + \frac{1}{(n + B)^C} \right) + E_f^{\{311\}}(\infty) \quad (5.6)$$

avec les ajustements :

Variable	Valeur	Variable	Valeur
A	15.07	C	0.955
B	11.0	$E_f^{\{311\}}(\infty)$	0.87 eV

Seule l'énergie de formation pour les défauts $\{311\}$ lorsque n tend vers l'infini possède une signification physique.

Finalement nous obtenons pour le rayon de capture efficace et l'énergie de formation par interstitiel des amas d'interstitiels les fonctions représentées en figure 5.2 :

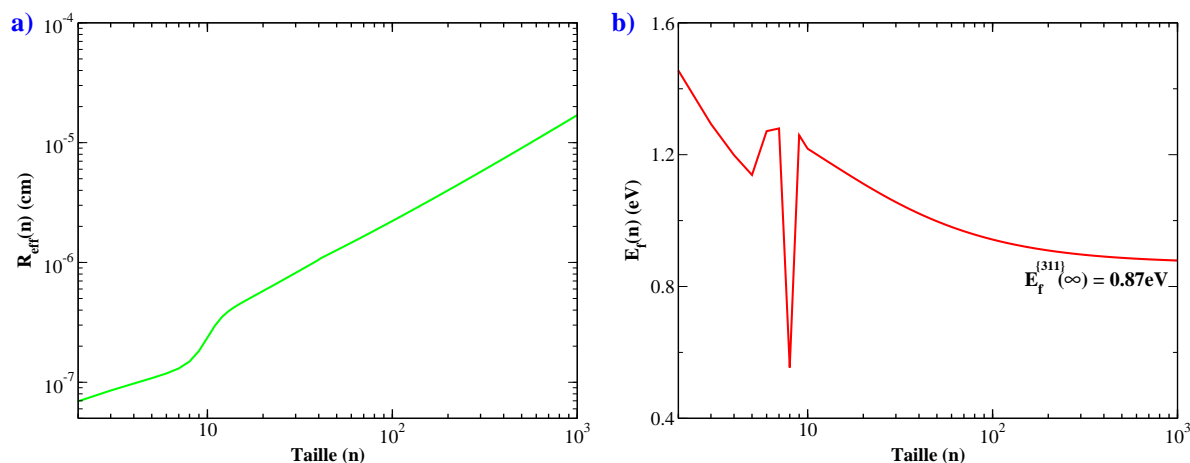


FIG. 5.2 – a) Rayon de capture et b) énergie de formation par interstitiel en fonction du nombre d'interstitiel capturé par le défaut issue de nos ajustement.

L'énergie $E_f^{\{311\}}(\infty)$ est estimée à 0.87 eV confirmant la tendance des valeurs obtenues dans la littérature [COWE99a] [STOL97] situées entre 0.6 eV et 1.3 eV .

5.1.4 Évolution de la distribution en taille des amas

Pour valider notre modèle, nous avons représenté la répartition selon la taille de la population des agglomérats d'interstitiels au cours du recuit à 600°C et 700°C :

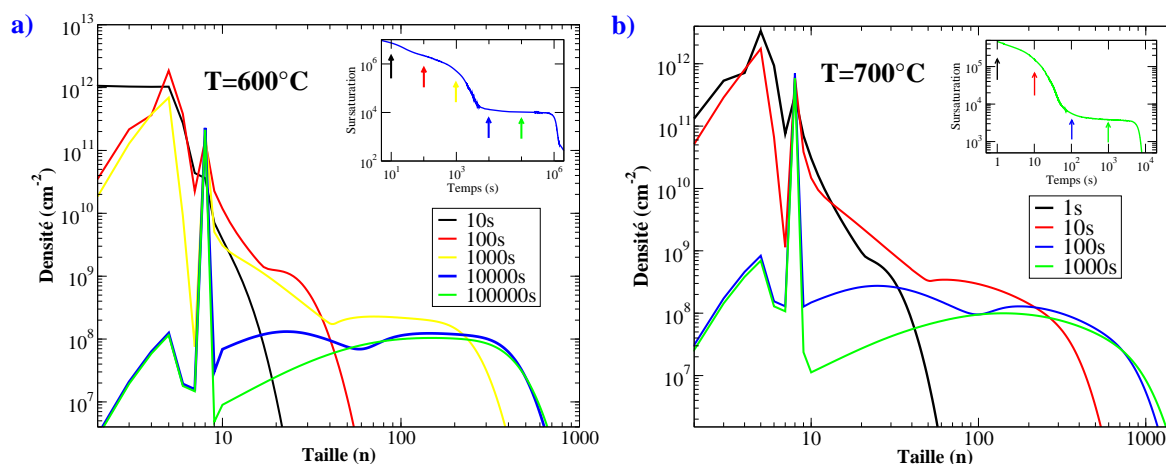


FIG. 5.3 – Simulation de la répartition de la population des agglomérats d'interstitiels au cours du recuit à a) 600°C et b) 700°C .

Nous avons calculé la densité d'un amas de taille n par la formule :

$$Densite(n) = \int_{x=0}^{40\mu m} [I_n](x)dx \quad (cm^{-2}) \quad (5.7)$$

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Cowern *et al.* [COWE99a] (voir fig. 3.10.d). Globalement, on remarque qu'au cours du temps, le spectre de population tend à s'étaler, ce qui signifie que parmi cette population la taille moyenne des agglomérats tend à augmenter. On confirme ainsi la théorie de la maturation d'Ostwald qui prédit que les petits agglomérats se dissolvent pour alimenter les plus gros. En outre, on remarque qu'au début du recuit, seuls les petits agglomérats sont présents et vont constituer les précurseurs à la formation des défauts $\{311\}$.

On remarque de plus, la stabilité de l'agglomérat de taille $n = 8$ et dans une moindre mesure de l'amas de taille $n = 4-5$, prévue par Cowern *et al.* [COWE99a] et confirmée expérimentalement par Schiettekatte *et al.* [SCH100a].

En comparant les deux figures 5.3.a et 5.3.b, on observe d'une part que la cinétique des amas est plus rapide à 700°C mais que d'autre part, on atteint plus rapidement les gros défauts $\{311\}$. On doit donc à température plus élevée, simuler la formation d'agglomérats de plus grande taille, ce qui revient à augmenter N_{max} dans notre modèle. On s'aperçoit de plus que ce nombre ne se limite pas à quelques centaines mais dépasse largement le millier et qu'il faut donc résoudre un très grand nombre d'équations aux dérivées partielles.

Nous avons calculé l'évolution du nombre moyen d'interstitiels piégés dans les agglomérats à $T=600^\circ\text{C}$ (cf. fig.5.4.a).

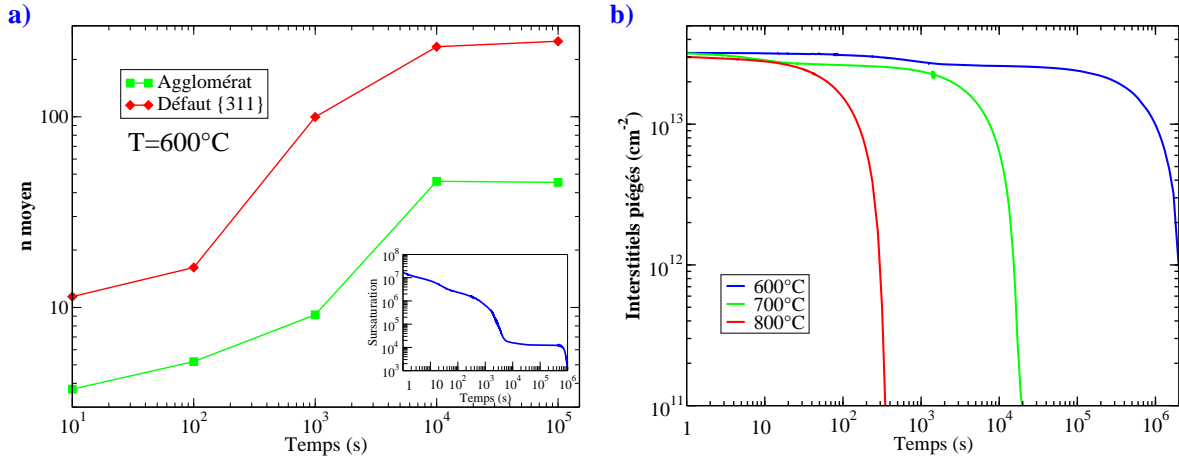


FIG. 5.4 – a) Nombre moyen d'interstitiels contenus dans l'ensemble des agglomérats d'interstitiels et uniquement dans les défauts $\{311\}$ à $T=600^\circ\text{C}$. b) Simulation de l'évolution du nombre total d'interstitiels piégés dans les agglomérats.

Nous avons de plus voulu séparer le nombre moyen des interstitiels piégés dans l'ensemble des agglomérats et ceux uniquement piégés dans les défauts $\{311\}$ (c'est-à-dire pour $n > 10$). On observe que ce nombre moyen a tendance au cours du temps à augmenter, ce qui confirme que la population des agglomérats tend à grossir en taille [BONA96]. On s'aperçoit de plus que la forte augmentation du nombre moyen d'interstitiels piégés est corrélée avec la forte chute de la sursaturation (cf. fig.5.1). Lorsque la sursaturation est stabilisée, la majorité de la population contient alors plus de 10 interstitiels et est par conséquent de type $\{311\}$. L'évolution après 10^4 s est plus lente et correspond à la compétition entre les défauts $\{311\}$ dont l'énergie de formation évolue plus lentement en fonction de n (cf. fig. 5.2.b).

Nous avons ensuite représenté sur la figure 5.4.b l'évolution temporelle du nombre total d'interstitiels piégés dans l'ensemble des agglomérats. On s'aperçoit que l'on retrouve l'allure générale de la figure 3.17.b où le nombre d'interstitiels piégés dans les agglomérats demeure constant jusqu'à la dissolution totale du système. On montre ainsi que le mécanisme de maturation d'Ostwald est quasiment conservatif puis devient non conservatif avec la dissolution totale de la population de défauts $\{311\}$.

5.1.5 Autres résultats et discussions

Une fois le modèle sur les agglomérats d'interstitiels et celui relatif à la diffusion classique des dopants calibrés (cf. partie suivante), nous avons couplé ces deux modèles

afin de simuler l'expérience de Cowern dans sa totalité. Ainsi, nous avons pu à la fois retracer l'évolution de la sursaturation en auto-interstitiel et simuler la diffusion des deux couches enterrées de bore. La figure 5.5.a représente à différents instants les profils des deux pics de bore lors du recuit à 600°C.

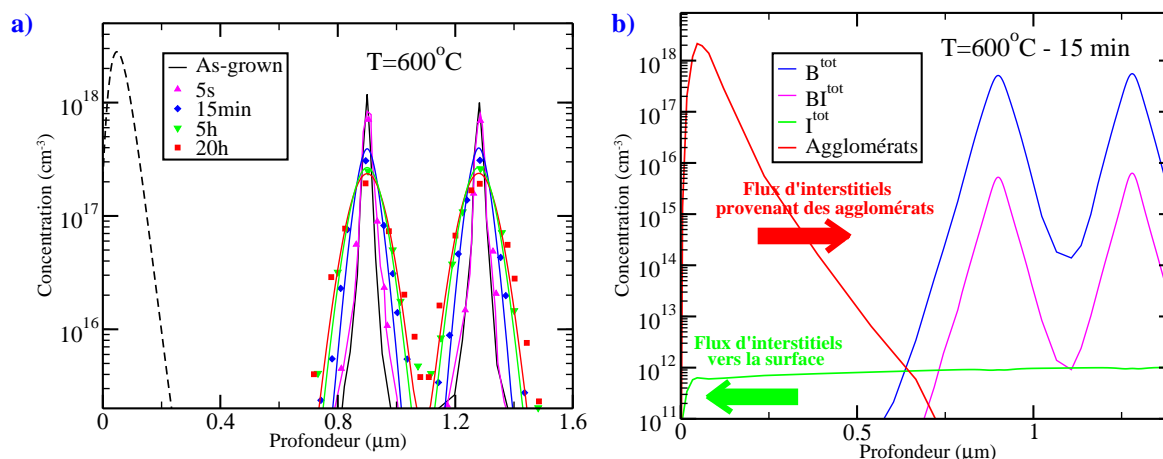


FIG. 5.5 – a) Simulation de l'expérience complète de Cowern *et al.* à 600°C en couplant le modèle des agglomérats d'interstitiels avec celui de la diffusion classique. b) Profils simulés des concentrations de bore total, des paires BI formées, des auto-interstitiels et de la somme des auto-interstitiels contenus dans les agglomérats d'interstitiels lors de l'expérience de Cowern *et al.*

Sur la figure 5.5.b, nous avons représenté le profil de bore total, la concentration des paires BI formées, le profil des auto-interstitiels et la somme des auto-interstitiels contenus dans les agglomérats d'interstitiels. Les flux d'auto-interstitiels sont représentés schématiquement par deux flèches. On a tout d'abord, un flux d'interstitiels issu des agglomérats et maintenant une sursaturation dans le volume. Un second flux est dirigé en sens opposé et correspond à la recombinaison à la surface des défauts. Pour bien simuler l'évolution de la sursaturation des auto-interstitiels, on doit donc trouver le bon équilibre entre ces deux flux. On s'aperçoit de plus que les auto-interstitiels piégés dans les agglomérats se situent uniquement au niveau du libre parcours moyen initial des auto-interstitiels implantés. On confirme ainsi, qu'en dépit du fait que la compétition entre les agglomérats et la diffusion du bore soit séparées dans l'espace, ces deux phénomènes restent étroitement liés.

Les pics de bore ont la forme prédite par Cowern *et al.* [COWE91] [COWE92] qui observent pour des bilans thermiques faibles une distribution de type exponentiel et reliée au mécanisme du kick-out. On remarque aussi que la majorité de la diffusion du bore

s'est déroulée dès les 15 premières minutes du recuit à 600°C (cf. fig. 5.5), phénomène caractéristique de la TED. Cette accélération se retrouve d'ailleurs sur la courbe d'évolution de la sursaturation, où à 600°C et pendant cette première phase, la sursaturation est la plus forte.

5.1.6 Conclusion

Nous avons validé une partie du modèle en utilisant une expérience particulière. Nous avons pu vérifier que les résultats de notre modèle correspondaient parfaitement aux données expérimentales obtenues par l'expérience de Cowern *et al.*. Notamment, nous avons constaté que la population des agglomérats d'interstitiels suivait un schéma de croissance compétitive de type maturation d'Ostwald. Au cours du recuit, cette évolution des amas dirige la sursaturation en auto-interstitiels et donc l'accélération de la diffusion. Nous avons pu alors constater qu'il existait trois phases dans l'évolution de cette sursaturation correspondant tour à tour à une accélération très forte et courte de la diffusion des pics de bore, puis à une accélération d'amplitude plus modérée mais de durée plus longue et enfin à une chute brutale de l'accélération de la diffusion, pour retourner à une diffusion à l'équilibre. Nous avons de plus confirmé que la surface jouait un rôle relativement important dans cette chute brutale et qu'elle limitait la durée de la TED. D'autre part, la répartition en taille des agglomérats d'interstitiels, nous a permis de valider le concept de maturation d'Ostwald où les petits défauts sont les précurseurs des défauts {311}.

Enfin, en re-simulant cette expérience, nous avons pu ajuster séparément des paramètres thermodynamiques essentiels et relatifs aux auto-interstitiels tels que la concentration à l'équilibre C_I^{eq} et le coefficient de diffusion D_I . Nous avons ainsi obtenu des informations indispensables concernant les agglomérats d'interstitiels telles que leur énergie de formation par interstitiel en fonction de leur taille.

5.2 Modèle Classique de diffusion

Le modèle classique utilise uniquement les équations présentées dans la première partie du chapitre 4. Nous avons pu au cours de la calibration du modèle d'amas d'interstitiels, obtenir un couple de valeurs pour la concentration à l'équilibre et le coefficient de diffusion des auto-interstitiels. Nous allons donc pouvoir réutiliser ces données communes à tous les dopants. Pour ajuster les paramètres du modèle classique de diffusion, nous avons utilisé des expériences de prédépôt. En effet, bien que ces expériences ne présentent plus pour les industriels un intérêt fort technologiquement parlant, elles constituent en revanche un test hautement significatif permettant de valider la bonne mécanique physique d'un modèle. Cela permet ainsi de bien faire ressortir les différents couplages existant entre les défauts ponctuels et les dopants sans apporter de perturbations liées à d'autres phénomènes comme par exemple ceux relatifs à l'implantation. D'autre part, la connaissance des conditions initiales pour un prédépôt est simplifiée en comparaison de celles suivant une implantation. En effet, dans le cas d'un prédépôt, le substrat n'a subi aucun traitement susceptible d'introduire une grande quantité de défauts et on peut alors considérer que les défauts ponctuels sont initialement à leur concentration d'équilibre.

5.2.1 Résultats de simulation

Nous avons repris les expériences réalisées par Orr Arienzo *et al.* [ORR88]. Trois prédépôts de bore sont réalisés à trois températures et concentrations de surface différentes :

Prédéposition	Température	Durée	$C^{surf}(\text{cm}^{-3})$
1	1050 °C	1h	1.5×10^{20}
2	950 °C	1h	1.0×10^{20}
3	850 °C	4h	5.5×10^{19}

Les résultats de nos simulations sont reportés sur la figure 5.6.

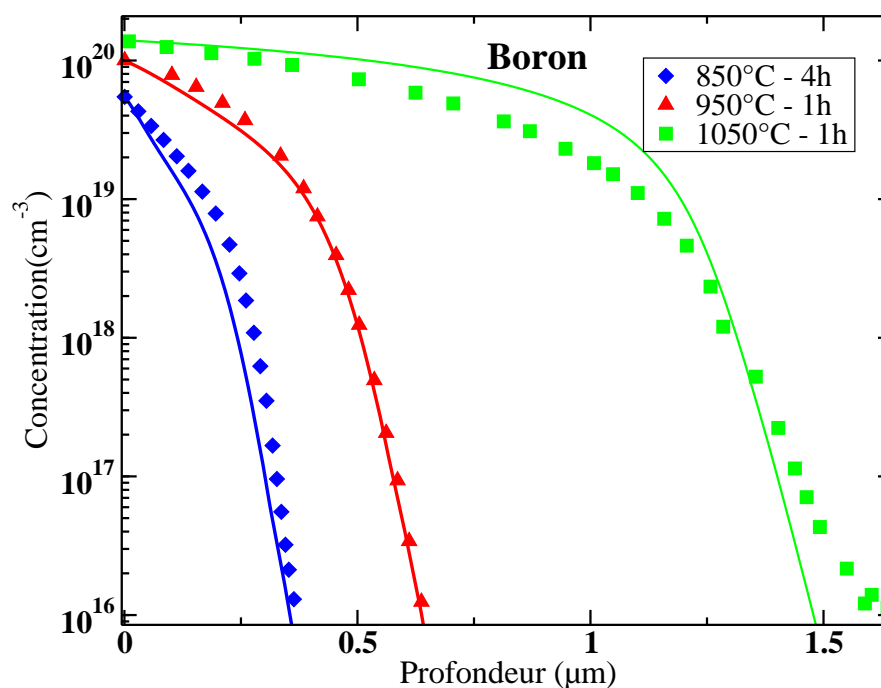


FIG. 5.6 – Résultats de nos ajustements des simulations de prédépôts de bore (Données expérimentales extraites de [ORR88]).

On notera le bon comportement du modèle à basse température, alors que pour le profil à 1050°C , on remarque une légère déviation des résultats par rapport aux points expérimentaux. Cette divergence, provient essentiellement des paramètres relatifs aux défauts ponctuels ajustés pour les auto-interstitiels à des températures plus basses.

5.2.2 Valeurs extraites

a- Paramètres pour les lacunes.

L'expérience de Cowern *et al.* nous a permis d'ajuster indépendamment la concentration à l'équilibre C_I^{eq} des auto-interstitiels et leur coefficient de diffusion D_I . Les dopants s'associant avec les deux types de défauts ponctuels pour migrer, nous avons pu, en ajustant les paramètres de notre modèle, obtenir les mêmes informations concernant les lacunes.

Les résultats issus de nos ajustements nous donnent les valeurs suivantes pour C_V^{eq} et D_V :

$$C_V^{eq} = 1.4 \times 10^{25} \exp\left(-\frac{3.2eV}{kT}\right) \quad (cm^{-3}) \quad (5.8)$$

$$D_V = 2.4 \exp\left(-\frac{0.63eV}{kT}\right) \quad (cm^2.s^{-1}) \quad (5.9)$$

Il est important de noter que dans le cas des prédépôts, seul le produit $D_V \cdot C_V^{eq}$ est caractéristique. En effet, dans le modèle classique, ces deux paramètres apparaissent toujours ensemble sous la forme d'un produit. Ainsi en multipliant C_V^{eq} par un facteur quelconque et en divisant D_V par ce même facteur, le résultat de la diffusion dans le cas d'un prédépôt restera identique.

L'énergie d'activation, issue de nos ajustement, du produit $D_V \cdot C_V^{eq}$ est égal à $3.83eV$. Ce résultat est très légèrement inférieur aux valeurs couramment publiées dans la littérature [BRAC95] ($4.11eV$) tout en restant acceptable.

b- Paramètres pour le bore.

i- Paramètre f_I .

Pour mémoire, le paramètre $f_I(B)$ caractérise la proportion du mécanisme interstitiel dans la diffusion totale du bore :

$$f_I(B) = 0.85 \quad (5.10)$$

Nous avons précisé au cours du chapitre 2 de cette thèse (cf. partie 2.4.3) que le bore diffusait majoritairement via un mécanisme interstitiel. Notre estimation semble le confirmer avec un $f_I(B)=0.85$. Cependant, cette valeur reste légèrement inférieure aux estimations réalisées par des expériences sur l'OED [URAL01b], estimant plutôt une valeur supérieure à 0.95. La raison que nous pouvons invoquer provient du compromis qu'il nous a fallu faire pour ajuster à la fois les prédépôts de bore et ceux d'arsenic.

ii- Paramètres relatifs au couplage dopant-défaut.

Les paramètres relatifs au couplage dopant-défaut sont représentés par les paramètres K_{BI}^α et K_{BV}^α .

Pour les paires BI, on a donc pour les trois états de charge :

$$K_{BI}^+ \cdot [I_o]^{eq} = 9.8 \exp\left(-\frac{0.5eV}{kT}\right) \quad (5.11)$$

$$K_{BI}^0 \cdot [I_o]^{eq} = 1 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{0.9eV}{kT}\right) \quad (5.12)$$

$$K_{BI}^- \cdot [I_o]^{eq} = 0.21 \exp\left(-\frac{1.8eV}{kT}\right) \quad (5.13)$$

Pour les paires BV, on a

$$K_{BV}^+ \cdot [V_o]^{eq} = 62.5 \exp\left(-\frac{1.48eV}{kT}\right) \quad (5.14)$$

$$K_{BV}^0 \cdot [V_o]^{eq} = 62.5 \exp\left(-\frac{1.78eV}{kT}\right) \quad (5.15)$$

Ces résultats nous conduisent à faire quelques commentaires. En négligeant, les termes entropiques, on obtient alors des énergies de formation respectivement pour les paires BI^+ , BI^0 et BI^- de 0.5eV, 0.9eV et 1.8eV. Cependant, il faut préciser que pour la paire BI^0 , cette énergie n'est pas significative dans la mesure où nous avons, lors des ajustements, imposé une valeur de K_{BI^0} très faible. A partir de ces ajustements, nous pouvons en déduire les coefficients de diffusion des paires en utilisant les relations (4.90) (4.91) (4.92) pour les paires BI et (4.94) (4.95) pour les BV.

$$D_{BI^+} = 0.9 \exp\left(-\frac{2.07eV}{kT}\right) \quad (cm^2.s^{-1}) \quad (5.16)$$

$$D_{BI^-} = 0.9 \exp\left(-\frac{1.47eV}{kT}\right) \quad (cm^2.s^{-1}) \quad (5.17)$$

$$D_{BV^+} = 7.8 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{1.93eV}{kT}\right) \quad (cm^2.s^{-1}) \quad (5.18)$$

$$D_{BV^0} = 7.8 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{1.63eV}{kT}\right) \quad (cm^2.s^{-1}) \quad (5.19)$$

Les énergies de migration des paires BI^+ , BI^- , BV^+ et BV^0 sont donc estimées respectivement à 2.07 eV, 1.47 eV, 1.93 eV et 1.63 eV.

5.2.3 Comparaison des différents dopants

A partir du même modèle et en utilisant les mêmes ajustements que précédemment pour les défauts ponctuels, on peut tout à fait simuler un prédépôt d'arsenic. Contrairement au bore, on observe une désactivation de l'arsenic dans les profils de prédépôts. Nous

avons ajouté la formation d'agglomérats de type As_2V pour simuler cette désactivation. On obtient finalement des ajustements à la fois sur des profils de concentration totale d'arsenic mais aussi sur des profils d'arsenic actif :

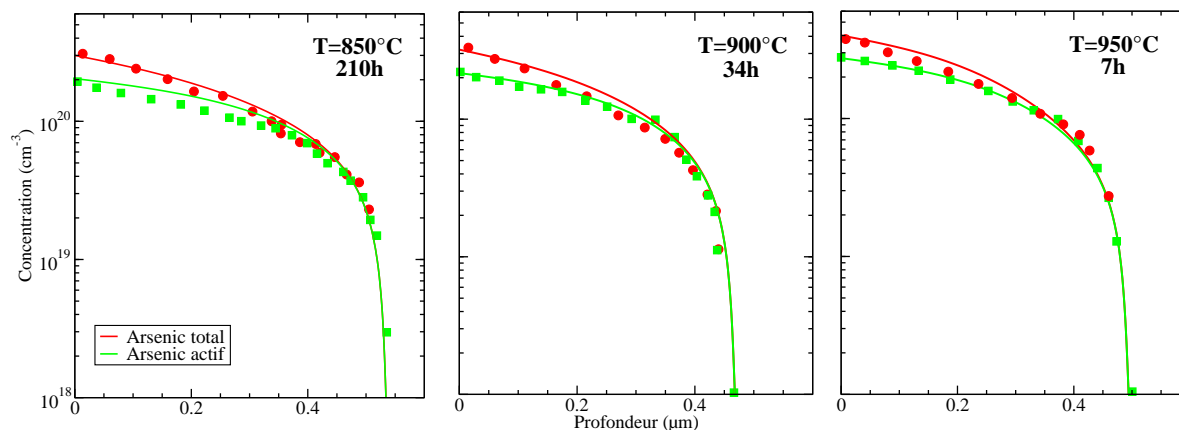


FIG. 5.7 – Résultats de nos ajustements des simulations de prédépôts d'arsenic (Données expérimentales extraites de [MURO79]).

On retrouve un bon comportement de l'arsenic lors de simulations de prédépôts en utilisant un $f_I(As)$ à 0.5, valeur proche des résultats obtenus par Ural *et al.* [URAL99].

L'énergie de liaison pour l'agglomérat As_2V est estimée à $0.65eV$.

5.2.4 Conclusion

Nous avons validé par des expériences de prédépôt le modèle classique de diffusion adapté des équations écrites en 1984 par Mathiot *et al.*. Ces expériences nous ont permis d'ajuster les paramètres de ce modèle en calibrant simultanément les courbes de prédépôt pour le bore et l'arsenic. Nous avons, de plus, pu coupler ce modèle au modèle des agglomérats d'interstitiels pour recréer totalement l'expérience de Cowern. Nous allons à présent nous intéresser aux ajustements des paramètres relatifs aux BICs.

5.3 Modèle de formations de BIC

A partir des ajustements obtenus pour les deux premières parties du modèle, il nous reste à valider et calibrer la dernière partie des équations. Celles-ci sont constituées des réactions se produisant lorsque les concentrations de bore et d'auto-interstitiels sont relativement fortes et entraînent la formation d'agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels. Ces amas, de type $B_n I_m$, sont de petite taille avec un nombre restreint d'atomes les constituant. Pour ne pas entraîner des temps de calculs qui deviendraient rapidement rédhibitoires, nous avons limité le nombre de possibilités d'espèces formées. Cependant, nous avons gardé, dans l'éventualité future où les solveurs nous le permettraient, la possibilité d'ajouter un nombre plus conséquent de variété d'amas mixtes de bore et d'interstitiels.

5.3.1 Résultats de simulations

L'expérience de Pelaz *et al.* [PELA97b] consiste à utiliser une couche enterrée de bore déposée par technique MBE et située dans le silicium à une profondeur moyenne de $0.12\mu\text{m}$. Pour générer un stock d'interstitiels et ainsi entraîner la diffusion de cette couche enterrée située plus en profondeur, les auteurs réalisent une implantation de silicium à 40 keV avec une dose de $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. L'échantillon est ensuite recuit à 800°C pendant 35min sous ambiance neutre. Cette expérience serait donc en tout point similaire à celle de Cowern, mais la dose de bore est plus forte entraînant ainsi une concentration maximum de dopant supérieure à $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Cette concentration maximale est suffisamment forte pour engendrer la formation d'amas mixtes et elle reste au-dessous de la solubilité limite à 800°C . De plus, le pic de bore se situe plus proche de la surface et donc plus proche de la sursaturation initiale en interstitiels. Ainsi, dès les premiers instants du recuit, nous avons en présence une forte sursaturation en interstitiels et une forte concentration de bore, conditions propices à la formation d'agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels.

L'expérience de Cowern présente l'avantage de dissocier dans l'espace la diffusion du bore et la cinétique des amas d'interstitiels. L'expérience de Pelaz *et al.* est à quelques détails près similaire à celle de Cowern et possède donc le même avantage. Ainsi les agglomérats d'auto-interstitiels vont évoluer dans une région proche de la surface, alors que les amas mixtes de bore et d'interstitiels vont se former à l'endroit où est située la

couche enterrée de bore. Cependant, comme précisé précédemment, le modèle de formation des agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels n'a de sens que s'il est couplé aux deux précédents modèles. Nous avons donc dû réaliser nos simulations pour valider notre modèle avec l'ensemble des équations du chapitre 4. Ce modèle comportant un nombre relativement élevé d'équations à résoudre pour le solveur, les temps de calculs deviennent plus longs.

Le résultat obtenu par notre simulateur est comparé aux données expérimentales de Pelaz *et al.* et représenté en figure 5.8 :

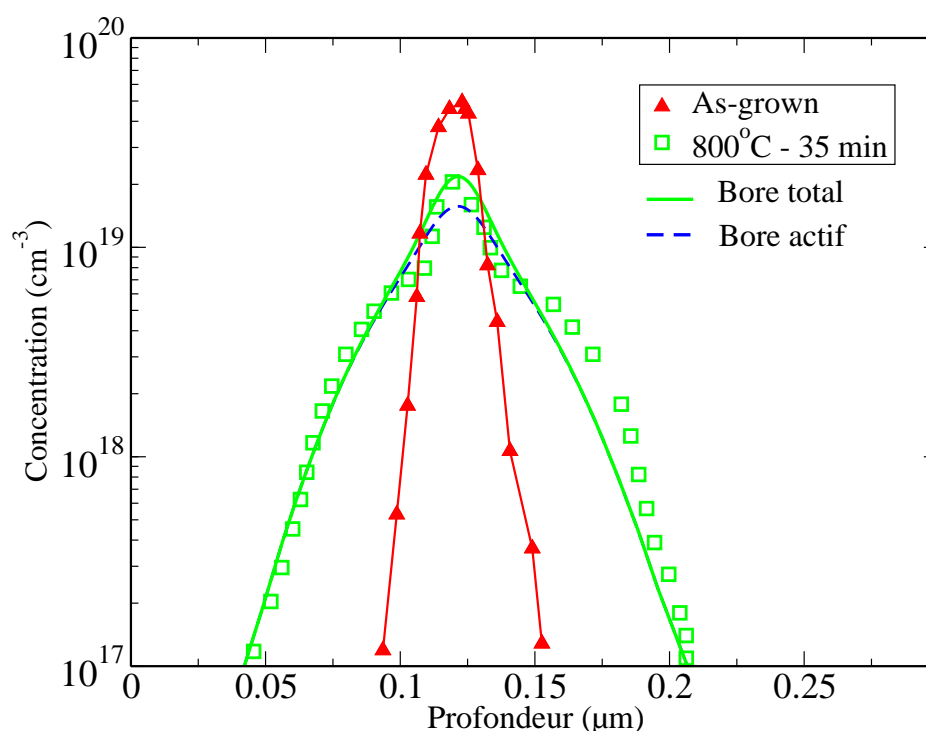


FIG. 5.8 – Résultats de nos ajustements sur les paramètres relatifs aux agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels pour l'expérience particulière de Pelaz *et al.* [PELA97b].

On remarque tout d'abord dans le résultat de simulation le bon comportement du modèle de diffusion. Il faut rappeler que les ajustements se font uniquement sur les paramètres relatifs aux agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels et que les autres paramètres relatifs à la diffusion classique restent ceux obtenus en calibrant des prédépôts. Comme observé par Cowern *et al.* [COWE91] [COWE92], le profil de bore obtenu possède une forme gaussienne alors que pour des bilans thermiques plus faibles les profils étaient de type exponentiel (cf fig. 5.5.b)

En ce qui concerne plus spécifiquement le rôle joué par les agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels, on note qu'une partie du bore ne diffuse pas et reste piégée. On constate aussi que cette partie n'est pas active comme observé par l'ensemble des résultats expérimentaux indiqués au chapitre 3. On retrouve cependant une activation du bore à 65% au niveau du pic qui semble être supérieure à celle attendue.

5.3.2 Valeurs extraites

Nous avons en simulant cette expérience de Pelaz *et al.* ajusté uniquement les différents paramètres relatifs aux agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels.

Agglomérat	Énergie	Agglomérat	Énergie
BI_2^+	1.8eV	B_2I^o	1.63 eV
$B_3I_2^+$	1.64eV	B_3I^-	2.55 eV

Cependant, ces ajustements sont réalisés sur une seule expérience et à basse température. Pour confirmer les valeurs obtenues, nous devrions réaliser une seconde calibration à température plus élevée. Le dernier paramètre du modèle concerne le rayon effectif de capture des agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels que nous avons ajusté à $10 \times a_0$ avec $a_0 = 2.35\text{\AA}$.

5.3.3 Comparaison avec différents résultats

En gardant les ajustements réalisés sur les trois expériences précédentes, nous avons simulé deux implantations de bore. La première de ces implantations est réalisée à 20 keV avec une dose de $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ et présente lors du recuit l'apparition d'une forte concentration de bore sous forme d'agglomérats (cf fig. 5.9). La seconde implantation est réalisée à une plus faible énergie d'implantation, à savoir 2keV.

La première simulation que nous avons réalisée en utilisant uniquement les ajustements de ce chapitre, consiste en une implantation de bore à 20 keV avec une dose de $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ puis à un recuit à 800°C pendant 30 minutes :

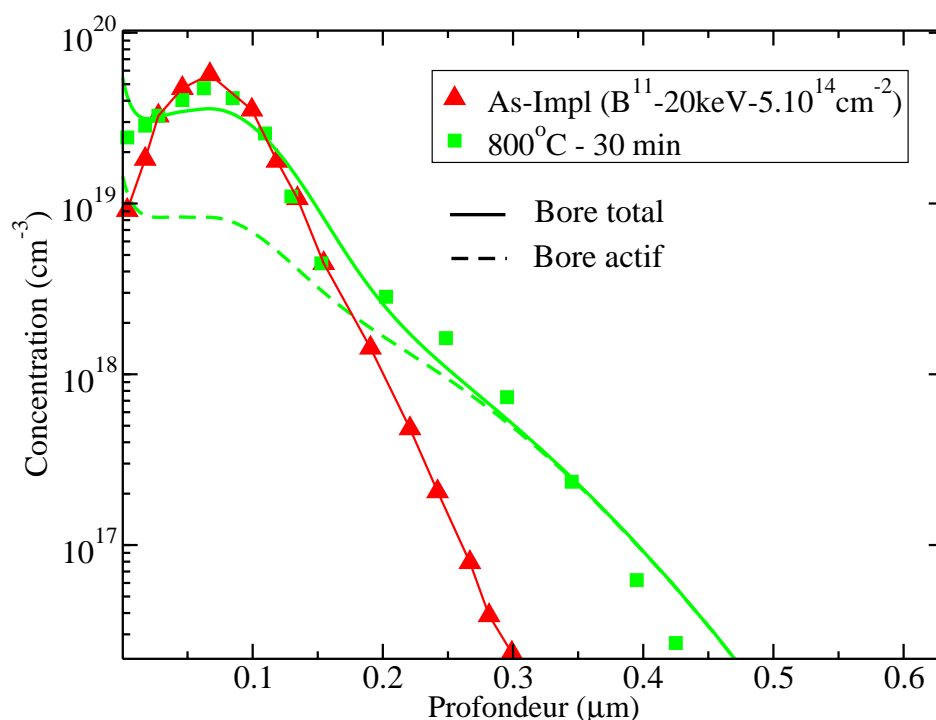


FIG. 5.9 – Résultat obtenu pour un recuit à 800°C pendant 30 min après implantation de bore à 20keV avec une dose de $5 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$. (Données expérimentales d'après Solmi et al. [SOLM91])

Pour initialiser les concentrations après implantation nous avons simplement utilisé le modèle " +1 ". Nous avons alors considéré que le profil après implantation correspondait au profil des paires BI. Ainsi, nous retrouvons bien la proportion du modèle " +1 " où à un atome de bore correspond un auto-interstitiel de silicium.

On remarque que les agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels se sont formés aux concentrations de bore les plus fortes. Cette formation engendre d'une part le blocage de la diffusion mais aussi une non-activation du bore dans cette région. On observe cependant une divergence dans notre modèle avec les résultats expérimentaux en queue de distribution. Nous attribuons cette légère différence, à l'ajustement des paramètres relatifs à la cinétique des agglomérats d'interstitiels. En effet, si on compare, l'expérience précédente de Pelaz *et al.* (cf. Fig. 5.8) avec cette expérience d'implantation-diffusion, on s'aperçoit dans les deux cas, que la concentration maximale de bore est située à la même profondeur et aux alentours de $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, et que le bilan thermique est comparable (800°C - 1/2h). La principale différence entre ces deux expériences réside alors dans les conditions initiales. On a dans le premier cas, les auto-interstitiels libres générés par l'implantation

qui ne sont pas directement au contact d'une forte concentration de bore. Ces auto-interstitiels vont alors dans un premier temps directement former des agglomérats d'interstitiels puis former ensuite des BICs. Dans le second cas, la forte concentration de bore est initialement et directement en présence de la forte sursaturation en auto-interstitiels et engendre une forte compétition entre la formation d'agglomérats d'interstitiels et les BICs. En ajustant les constantes cinétiques de formation des amas d'interstitiels uniquement par l'expérience de Cowern *et al.* ont à tendance à biaiser les ajustements pour les simulations d'implantation-diffusion. Un ajustement plus fin, au niveaux des agglomérats d'interstitiels est alors nécessaire.

La seconde simulation d'implantation-diffusion que nous avons réalisée consiste en une implantation de bore à 2 keV avec une dose de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ puis à un recuit RTA de 10s à une température de 1000°C . Le résultat de notre simulation est reporté sur la figure 5.10 :

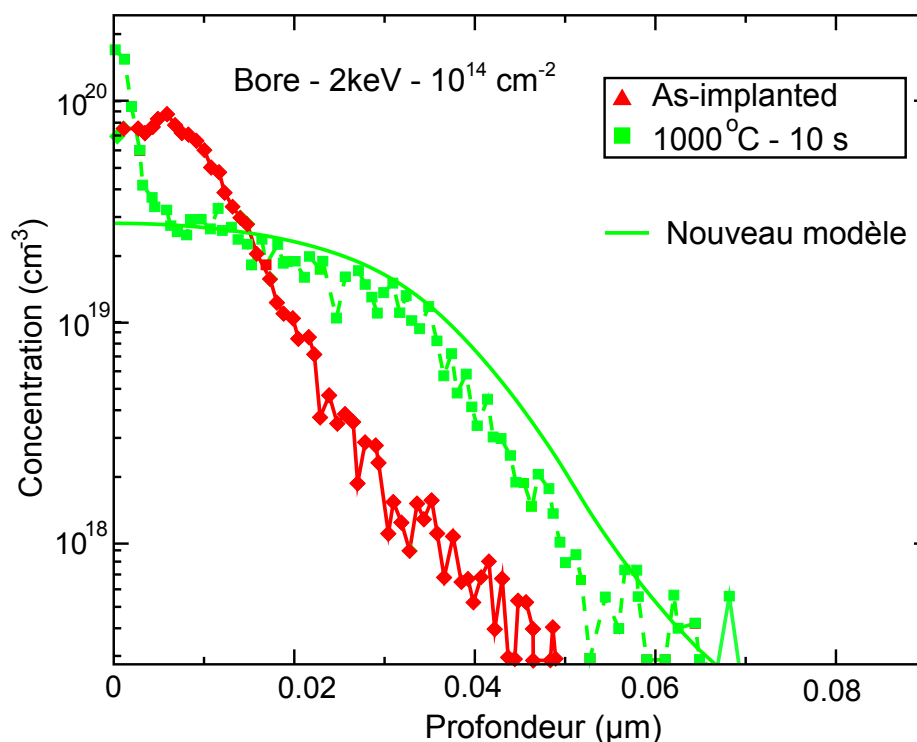


FIG. 5.10 – Résultat obtenu pour un recuit à 1000°C pendant 10 s après implantation de bore à 2keV avec une dose de $1 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$. (Données expérimentales d'après [COLO01a])

On note une bonne adéquation de la simulation avec les résultats expérimentaux en dépit d'ajustements réalisés au cours d'expériences très différentes. En effet, les paramètres

relatifs aux interstitiels libres ou agglomérés ont été ajusté avec l'expérience de Cowern *et al.*, les paramètres de diffusion du bore proviennent de simulation de prédépôt, et les ajustements relatifs aux agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels sont issus de l'expérience de Stolk *et al.* De ces considérations, nous pouvons espérer qu'une utilisation systématique d'une méthodologie de calibration, pourrait nous permettre d'améliorer ces résultats.

5.3.4 Conclusion

Nous avons utilisé l'expérience de Stolk *et al.* pour ajuster des paramètres relatifs aux BICs. Nous avons dû pour cela coupler l'ensemble des équations décrites au chapitre 4. En outre, en ajoutant aux deux précédents modèles, la formation d'agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels, nous avons pu simuler une implantation de bore pour des doses intermédiaires. Cependant, il convient de rester prudent sur les valeurs obtenues au cours de cette phase de calibration. En effet, l'ajustement de plusieurs paramètres influençant une seule et même partie du modèle offre de nombreuses possibilités quant aux valeurs obtenues.

5.4 Conclusion

Nous avons voulu dans ce chapitre à la fois valider le bon comportement du modèle et réaliser, à partir de données expérimentales choisies judicieusement, un ajustement précis des paramètres physiques du modèle. Nous avons démontré, dans un premier temps, que notre modèle relatifs aux agglomérats d'interstitiels permettait de retrouver l'ensemble des caractéristiques observées expérimentalement pour ce type d'amas. Nous avons ainsi pu observer que la population d'amas se formant après une implantation, évoluait selon un schéma compétitif de type maturation d'Ostwald. Le moteur de cette évolution étant relié à la diminution de l'énergie de formation par interstitiel des amas suite à la l'augmentation en taille et aux changements d'ordre cristallographique de ces agglomérats. Dans un second temps, nous avons ajusté l'ensemble des paramètres relatifs à la diffusion, en utilisant les profils de prédépôts. Ces expériences permettent en effet de mettre en évidence les couplages entre les défauts ponctuels et les impuretés dopantes en situation faiblement hors équilibre. Finalement nous avons couplé l'ensemble des trois modèles pour simuler une expérience mettant en évidence la formation de BICs et des recuits après implantation.

Chapitre 6

Conclusion générale

La diffusion des dopants dans le silicium est un sujet de mieux en mieux compris et il existe actuellement de nombreux modèles décrivant plus ou moins bien la physique de ce problème. Cependant, à chaque nouvelle génération de composant, les plus anciens et plus simples de ces modèles ne peuvent plus décrire parfaitement l'ensemble des interactions régissant la diffusion. Pour élaborer notre modèle, nous nous sommes appuyés le plus souvent possible sur la description et la compréhension des phénomènes physiques qui viennent perturber la diffusion du dopant dans le silicium. Cela nécessite en tout premier lieu de faire l'état de l'art de l'ensemble des connaissances acquises depuis plus de vingt ans dans ce domaine, puis pour chaque phénomène perturbateur, d'en décrire avec précision la mécanique afin de la modéliser.

Pour l'élaboration d'un modèle classique de diffusion, nous nous sommes basés sur un modèle complet prenant correctement en compte le couplage des dopants avec les défauts ponctuels lors de leur migration. Nous avons adapté ce modèle, élaboré quelques années auparavant par Mathiot *et al.* [MATH84], aux problèmes spécifiques des recuits rapides. Pour cela, nous avons construit un modèle dynamique prenant en considération les temps caractéristiques des réactions se déroulant au cours d'un recuit. Cependant un tel modèle atteint ses limites pour la simulation de la redistribution à très faible bilan thermique des dopants implantés, en raison de la mauvaise description de l'évolution lors du recuit des défauts générés par l'implantation. On observe en effet, une diffusion accélérée et transitoire fortement influencée par l'évolution des défauts ponctuels et étendus présents. Par conséquent, nous avons décrit et mis en équation l'évolution d'une population d'agglomérats d'interstitiels. Nous avons pu vérifier par nos simulations que notre modèle permettait de retrouver toutes les caractéristiques exposées dans la littérature décrivant

la maturation d'Ostwald. En plus de cette accélération, on observe lors d'implantations à fortes doses de bore, que celui-ci reste bloqué et inactif même en dessous de la solubilité limite. Nous avons modélisé la formation d'agglomérats mixtes de bore et d'interstitiels pour retrouver ces caractéristiques. Finalement, l'ensemble de ces trois modèles a été couplé pour nous permettre de simuler une large variété d'expériences. L'ajustement du modèle se faisant sur des paramètres physiques, nous les avons confrontés avec ceux issus de la littérature. Par cette vérification, nous avons pu valider le bon comportement physique du modèle.

De nombreux phénomènes physiques intervenant dans la diffusion restent à modéliser. Ainsi les effets que peuvent avoir la contrainte, l'encapsulation par un oxyde, les impuretés telles que le carbone ou le fluor, le rôle sans cesse croissant que joue la surface, sont autant de paramètres à prendre en considération pour l'amélioration des modèles. D'autre part, pour permettre de simuler des implantations à très fortes doses, les équations présentées dans cette thèse doivent être couplées à un modèle de solubilité limite. Cependant la complexité sans cesse croissante des modèles engendre des temps de calculs pouvant devenir rédhibitoires. L'amélioration actuelle des simulateurs de procédés de fabrication passe donc aussi par l'optimisation et le durcissement en parallèle des algorithmes de résolution d'équations aux dérivées partielles. D'autre part, afin de prendre en compte un nombre plus important d'expériences, il devient essentiel de mettre en place une méthodologie systématique et robuste de calibrage. Ces méthodes s'appuient sur des techniques statistiques de plans d'expériences et de bases de données expérimentales. Elles permettent de minimiser l'écart entre les résultats expérimentaux et les simulations [ROGE02]. Enfin, l'ajustement des paramètres physiques lors de recuit après implantation nécessite la validation de simulation d'implantation et de diffusion dans son ensemble. Cela passe donc par une phase de couplage entre un simulateur dédié uniquement à l'implantation avec un modèle de diffusion. Ce travail fait actuellement l'objet d'une collaboration étroite avec l'équipe Silvaco aux États-Unis du développement du simulateur BCA d'implantation ionique [CHAK94].

Finalement, le modèle développé au cours de cette thèse est intégré dans le simulateur de procédé ATHENA de Silvaco sous l'appellation modèle PLS (Phase-Leti-Silvaco).

Bibliographie

- [ABDU94] Kh. A. Abdullin and V. N. Mukashev. *Defects in p-Si bombarded at 77 K : energy spectrum and annealing kinetics*. Semiconductors, **28**(10), 1012 (1994).
- [ABDU96] Kh. A. Abdullin, B. N. Mukashev and Yu V. Gorelkinskii. *Metastable oxygen - silicon interstitial complex in crystalline silicon*. Semicond. Sci. Technol., **11**(11), 1696 (1996).
- [AHN87] S. T. Ahn, P. B. Griffin, J. D. Shott, J. D. Plummer and W. A. Tiller. *A study of silicon interstitial kinetics using silicon membranes : Applications to 2D dopant diffusion*. J. Appl. Phys., **62**(12), 4745 (1987).
- [ANDE75] P.W. Anderson. *Model for the electronic structure of amorphous semiconductors*. Phys. Rev. Lett., **34**(15), 953 (1975).
- [ANGE86] R. Angelucci, P. Negrini and S. Solmi. *Transient enhanced diffusion of dopants in silicon induced by implantation damage*. Appl. Phys. Lett., **49**(21), 1468 (1986).
- [ANTO78] D.A. Antoniadis, A.G. Gonzalez and R.W. Dutton. *Boron in near intrinsic <100> and <111> silicon under inert and oxidizing ambients-diffusion and segregation..* J. Electrochem. Soc., **125**, 813 (1978).
- [ANTO82] Antoniadis and Moskowitz. *Diffusion of indium in silicon inert and oxidizing ambients*. J. Appl. Phys., **53**(12), 9214 (1982).
- [ARAI97] N. Arai and S. Takeda. *Self-interstitial clustering in crystalline silicon*. Phys. Rev. Lett., **78**(22), 4265 (1997).
- [ARMS62] J.W. Armstrong. J. Electrochem. Soc., **109**, 1065 (1962).
- [ASEE79] A.L. Aseev, V.M. Astakhov, O.P. Pchelyakov, J. heydenreich, G. Kastner and D. Hoehl. *Electron beam induced changes of the real structure of semiconductors*. Kristall and Technik, **14**(11), 1405 (1979).

- [AZIZ01] Michael J. Aziz. *Stress effects on defects and dopant diffusion in Si*. Materials Science in Semiconductor Processing, **4**(5), 397 (2001).
- [BACC95] B. Baccus and E. Vandenbossche. *Modelling high concentration boron diffusion with dynamic clustering : influence of the initial conditions*. Microelectronics Journal, **26**(2-3), 235 (1985).
- [BAIN85] S K Bains and P C Banbury. *A bistable defect in electron-irradiated boron-doped silicon*. J. Phys. C : Solid State Phys., **18**(5), L109 (1985).
- [BARA84] G. Baraff and M. Schlüter. *Migration of interstitials in silicon*. Phys. Rev. B., **30**(6), 3460 (1984).
- [BARY84a] Y. Bar-Yam and J. D. Joannopoulos. *Barrier to migration of the silicon self-interstitial*. Phys. Rev. Lett., **54**(13), 1129 (1984).
- [BARY84b] Y. Bar-Yam and J. D. Joannopoulos. *Silicon self-interstitial migration : Multiple paths and charge states*. Phys. Rev. B., **30**(4), 2216 (1984).
- [BARB67] H.D. Barber. *Effective mass and intrinsic concentration in silicon*. Solid States Electron., **10**(11), 1039 (1967).
- [BEAN72] A. R. Bean, S. R. Morrison, R. C. Newman and R. S. Smith. *Electron irradiation damage in silicon containing high concentrations of boron*. J. Phys. C : Solid State Phys., **5**(4), 379 (1972).
- [BENT97] J. L. Benton, S. Libertino, P. Kringhøj, D. J. Eaglesham, J. M. Poate and S. Coffa. *Evolution from point to extended defects in ion implanted silicon*. J. Appl. Phys., **82**(1), 120 (1997).
- [BENT98] J. L. Benton, K. Halliburton, S. Libertino, D. J. Eaglesham and S. Coffa. *Electrical signatures and thermal stability of interstitial clusters in ion implanted Si*. J. Appl. Phys., **84**(9), 4749 (1998).
- [BERD98] M. A. Berding and A. Sher. *Electronic quasichemical formalism : Application to arsenic deactivation in silicon*. Phys. Rev. B, **58**(7), 3853 (1998).
- [BLOC93] Peter E. Blöchl, Enrico Smargiassi, R. Car, D. B. Laks, W. Andreoni and S. T. Pantelides. *First-principles calculations of self-diffusion constants in silicon*. Phys. Rev. Lett., **70**(16), 2435 (1993).
- [BONA96] C. Bonafos. *Rôle des défauts End-Of-Range dans la diffusion anormale du bore dans le silicium*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (1996).

- [BONA97a] C. Bonafos, M. Omri, B. de Mauduit, G. BenAssayag, A. Claverie, D. Alquier, A. Martinez and D. Mathiot. *Transient enhanced diffusion of boron in presence of end-of-range defects*. J. Appl. Phys., **82**(6), 2855 (1997).
- [BONA97b] C. Bonafos, A. Claverie, D. Alquier, C. Bergaud, A. Martinez, L. Laanab and D. Mathiot. *The effect of the boron doping level on the thermal behavior of end-of-range defects in silicon*. Appl. phys. Lett., **73**(3), 365 (1997).
- [BOUR72] J.C Bourgoïn and J.W. Corbett. *A new mechanism for interstitial migration*. Phys. Lett. A, **38**(2), 135 (1972).
- [BRAC00] H. Bracht. *Diffusion mechanisms and intrinsic point-defect properties in silicon*. MRS Bulletin, **25**(6), 22 (2000).
- [BRAC94] H. Bracht, N.A. Stolwijk and H. Mehrer. *Semiconductor Silicon*. In W. Bergholz H.R. Huff and K.Sumino, editors, *Electrochemical Society, pennington, NJ,1994*, page 593 (1994).
- [BRAC95] H. Bracht, N. A. Stolwijk and H. Mehrer. *Properties of intrinsic point defects in silicon determined by zinc diffusion experiments under nonequilibrium conditions*. Phys. Rev. B, **52**(23), 16542 (95).
- [BRAC98] H. Bracht, E. E. Haller and R. Clark-Phelps. *Silicon self-diffusion in isotope heterostructures*. Phys. Rev. Lett., **81**(2), 393 (1998).
- [BROT82] S.D. Brotherton and P. Bradley. *Defect production and lifetime control in electron and γ -irradiated silicon*. J. Appl. Phys., **53**(8), 5720 (1982).
- [BROW79] Keith L. Brower. *Electron paramagnetic resonance of the aluminum interstitial in silicon*. Phys. Rev. B, **1**(5), 1908 (1970).
- [CACCC96] A. Cacciato, J. G. E. Klappe, N. E. B. Cowern, W. Vandervost, L. P. Biró, J. S. Custer and F. W. Saris. *Dislocation formation and B transient diffusion in C coimplanted Si*. J. Appl. Phys., **79**(5), 2314 (1996).
- [CAR84] Roberto Car, Paul J. Kelly, Atsushi Oshiyama and Sokrates T. Pantelides. *Microscopic theory of atomic diffusion mechanisms in silicon*. Phys. Rev. Lett., **52**(20), 1814 (1984).
- [CHAD92] D. J. Chadi. *Self-interstitial bonding configurations in GaAs and Si*. Phys. Rev. B, **46**(15), 9400 (1992).

- [CHAK94] I. Chakarov and R.P. Webb. *Crystal - binary collision simulation of atomic collisions and dynamic buildup in crystalline silicon*. Radiation Effects and Defects in Solids, **130/131**, 447 (1994).
- [CHAK02] Ivan Chakarov. *Advances in ion implantation modeling for doping of semiconductors*. Technical report, Présentation interne Silvaco Data Systems (2002).
- [CHAK97] S. Chakravarthi and S. T. Dunham. *Point defect properties from metal diffusion experiments - what does the data really tell us ?*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. "Si Front-end processing-physics and technology - Materials processing and modeling", edited by T. Diaz de la Rubia, S. Coffa, P.A. Stolk and C.S. Rafferty, **469**, 47 (1997).
- [CHAO96] H. S. Chao, P. B. Griffin, J. D. Plummer and C. S. Rafferty. *The dose, energy, and time dependence of silicon self-implantation induced transient enhanced diffusion at 750 °C*. Appl. Phys. Lett., **69**(14), 2113 (1996).
- [CHAU97] Samir Chaudhry and Mark E. Law. *The stress assisted evolution of point and extended defects in silicon*. J. Appl. Phys., **82**(3), 1138 (1997).
- [CHIC02] M. P. Chichkine, M. M. De Souza and E. M. Sankara Narayanan. *Growth of precursors in silicon using pseudopotential calculations*. Phys. Rev. Lett., **88**(8), 85501 (2002).
- [CLAR97] S. J. Clark and G. J. Ackland. *Ab initio calculations of the self-interstitial in silicon*. Phys. Rev. B, **56**(1), 47 (1997).
- [CLAV95a] A. Claverie, C. Bonafos, A. Martinez, M.M. Faye, C. Bergaud and D. Mathiot. *Transient enhanced diffusion of dopant in preamorphised Si : the role of EOR defects*. In *Ion Beam Modification and Material 95 (IBMM'95)*, page 13 (1995).
- [CLAV95b] A. Claverie, L.Laanab, C.Bonafos, C.Bergaud, A.Martinez and D.Mathiot. *On the relation between dopant anomalous diffusion in Si and end-of-range defects*. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, **96**(1-2), 202 (1995).
- [CLAV97] A. Claverie, C. Bonafos, M. Omri, F. Cristiano, A. Nejim, P. L. F. Hemment, S. Lombardo, S. U. Campisano, D. Alquier and A. Martinez. *Interstitial trapping efficiency of C⁺ implanted into preamorphised silicon : Control of EOR defects*. Nucl. Instr. Meth. B, **127-128**(1), 22 (1997).

- [CLAV99] A. Claverie, L. F. Giles, M. Omri, B. de Mauduit, G. Ben Assayag and D. Mathiot. *Nucleation, growth and dissolution of extended defects in implanted Si : impact on dopant diffusion*. Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res. B, **147**(1), 1 (1999).
- [CLAV01] A. Claverie, B. Colombeau, F. Christianno, A. Altibelli and C. Bonafos. *Atomistic simulations of extrinsic defects evolution and transient enhanced diffusion in silicon*. In Kevin S. Jones, Martin D. Giles, Peter Stolck, Jiro Matsuo and Erin C. Jones, editors, *Mat. Res. Soc. Symp. vol 669 : Si Front-End Processing-Physics and Technology of Dopant-Defect Interactions III*, pages J9–4 (2001).
- [CLEJ95] I. Clejan and S.T. Dunham. *A reduced moment-based model for precipitant kinetics and application to dopant activation in silicon*. J. Appl. Phys., **78**(12), 7327 (1995).
- [COFF00] Salvatore Coffa, Sebania Libertino and Corrado Spinella. *Transition from small interstitial clusters to extended {311} defects in ion-implanted Si*. Appl. Phys. Lett., **76**(3), 321 (2000).
- [COLO01a] Benjamin Colombeau. *Interactions entre les défauts étendus et anomalies de diffusion des dopants dans le silicium : modèle physique et simulation prédictives*. Thèse de doctorat, Université Paul-Sabatier (Toulouse) (2001).
- [COLO01b] B. Colombeau, F. Cristiano, A. Altibelli, C. Bonafos, G. Ben Assayag and A. Claverie. *Atomistic simulations of extrinsic defects evolution and transient enhanced diffusion in silicon*. Appl. Phys. Lett., **78**(7), 940 (2001).
- [COLO96] L. Colombo, M. Tang, T. Diaz de la Rubia and F. Cargnoni. *Structure, energetics, clustering and migration of point defects in silicon..* Physica Scripta, **66**(-), 207 (1996).
- [COLO99] L. Colombo. *Native defects and their interactions in silicon*. Physica B, **273-274**(-), 458 (1999).
- [COOM99] B. J. Coomer, J. P. Goss, R. Jones, S. Öberg and P. R. Briddon. *Interstitial aggregates and a new model for the I_1/W optical centre in silicon*. Physica B, **273-274**(-), 505 (1999).
- [COOM00] B.J. Coomer. *A first principles study of radiation defects in semiconductors*. Ph.D. thesis, University of Exeter (2000).

- [COOM01] B. J. Coomer, J. P. Goss, R. Jones, S. Öberg and P. R. Briddon. *Identification of the tetra-interstitial in silicon*. J. Phys. : Condens. Matter, **13**(1), L1 (2001).
- [CORB81] J.W. Corbett, J.P. Karins and T.Y. Tan. *Ion-Induced Defects in Semiconductors*. Nucl. Inst. Meth., **182/183**(-), 457 (1981).
- [COWE89] N.E.B. Cowern, H.F.F. Jos and K.T.F. Janssen. *Role of point defects in the transient diffusion and clustering of implanted boron in silicon*. Material Science and Engineering B, **4**(1), 101 (1989).
- [COWE90] N. E. B. Cowern, K. T. F. Janssen and H. F. F. Jos. *Transient diffusion of ion-implanted B in Si : Dose, time, and matrix dependence of atomic and electrical profiles*. J. Appl. Phys., **68**(12), 6191 (1990).
- [COWE91] N.E.B. Cowern, G.F.A. van de Walle, D.J. Gravesteijn and C. J. Vriezema. *Experiments on atomic-scale mechanisms of diffusion*. Phys. Rev. Lett., **67**(2), 212 (1991).
- [COWE92] N.E.B. Cowern, G.F.A. van de Walle, P.C. Zalm and D.J. Oostra. *Reactions of point defects and dopant atoms in silicon*. Phys. Rev. Lett., **69**(1), 116 (1992).
- [COWE96] N. E. B. Cowern, A. Cacciato, J. S. Custer, F. W. Saris and W. Vandervorst. *Role of C and B clusters in transient diffusion of B in silicon*. Appl. Phys. Lett., **68**(8), 1150 (1996).
- [COWE99a] N.E.B. Cowern, G. Mannino, P. A. Stolk, F. Roozeboom, H. G. A. Huizing, J. G. M. van Berkum, F. Cristiano, A. Claverie and M. Jaraíz. *Energetics of Self-Interstitial Clusters in Si*. Phys. Rev. Lett., **82**(22), 4460 (1999).
- [COWE99b] N.E.B. Cowern, D. Alquier, M. omri, A. claverie and A. Nejim. *Transient enhanced diffusion in preamorphized silicon : the role of the surface*. Nucl. inst. Meth. Phys. Res. B, **148**(1-4), 257 (1999).
- [CRIS00] F. Cristiano, J. Grisolia, B. Colombeau, M. Omri, B. de Mauduit, A. Claverie, L. F. Giles and N.E.B. Cowern. *Formation energies and relative stability of perfect and faulted dislocation loops in silicon*. J. Appl. Phys., **87**(12), 8420 (2000).

- [CSEP75] L. Csepregi, J.W. Mayer and T.W. Sigmon. *Channeling effect measurements of recrystallization of amorphous Si layer on crystal Si*. Appl. Phys. Lett. A, **54**, 322 (1975).
- [DANN86] S. Dannefaer, P. Mascher and D. Kerr. *Monovacancy Formation Enthalpy in Silicon*. Phys. Rev.Lett., **56**(20), 2195 (1986).
- [DAVI87] G Davies, E C Lightowers and Z E Ciechanowska. *The 1018 meV (W or I_1) vibronic band in silicon*. J. Phys. C, **20**(2), 191 (1987).
- [DEMO83] F.J. Demond, S. Kalbitzer, H. Mannsperger and H. Damjantschitsch. *Study of Si self-diffusion by nuclear techniques*. Phys. Lett. A, **93**, 503 (1983).
- [DOWN97] D. F. Downey, C. M. Osburn, J. J. Cummings, S. Daryanani and S. W. Falk. *Dose-rate effects on the formation of ultra-shallow junctions with low-energy B^+ and BF_2^+ ion implants*. Thin Solid Films, **308-309**, 562 (1997).
- [DREV88] P. J. Drevinsky, C. E. Caefer, S. P. Tobin, J. C. Mikkelsen Jr. and L. C. Kimerling. *Influence of oxygen and boron defect production in irradiated silicon*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. "Defects in Electronic Materials", edited by M. Stavola, S. J., **104**(-), 167 (1988).
- [DUNH90] S.T. Dunham and R.A. Meade. *Point Defect Models for High Concentration Phosphorus Diffusion*. in Process Physics and Modeling in Semiconductor Technology Edited by G. R. Srinivasan, J. D. Plummer, and S. T. Pantelides (Electrochem. Soc. Proc. 91-4, Pennington, NJ), page 287 (1990).
- [DUNH95] S.T. Dunham. *Modeling of the Kinetics of Dopant Precipitation in Silicon*. J. Electrochem. Soc., **142**,, 2823 (1995).
- [DUNH97] Scott T. Dunham, Iuval Clejan and Alp H. Gencer. *Accurate and Efficient Modeling of Nucleation and Growth Processes*. Mat. Sci. Eng. A, **238**, 152 (1997).
- [EAGL94] D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, H.-J. Gossmann and J. M. Poate. *Implantation and transient B diffusion in Si : The source of the interstitials*. J. Appl. Phys., **65**(18), 2305 (1994).
- [EBER01] T. A. G. Eberlein, N. Pinho, R. Jones, B. J. Coomera, J. P. Goss, P. R. Briddon and S. Öberg. *Self-interstitial clusters in silicon*. Physica B : Condensed Matter, **308-310**, 454 (2001).

- [ELKI68] E. L. Elkin and G. D. Watkins. *Defects in irradiated silicon : electron paramagnetic resonance and electron-nuclear double resonance of the arsenic- and antimony-vacancy pairs*. Phys. Rev., **174**(3), 881 (1968).
- [ESTR00] S.K. Estreicher. *Structure and dynamics of point defects in crystalline silicon*. Phys. Stat. Sol. (b), **217**(-), 513 (2000).
- [ESTR01] S. K. Estreicher, M. Gharaibeh, P. A. Fedders and Pablo Ordejón. *Unexpected dynamics for self-interstitial clusters in silicon*. Phys. Rev. B., **86**(7), 1247 (2001).
- [FAHE89] P. M. Fahey, P. B. Griffin and J. D. Plummer. *Point defects and dopant diffusion in silicon*. Rev. Mod. Phys., **61**(2), 289 (1989).
- [FAIR77] R.B. Fair and J.C.C. Tsai. *A quantitative model for the diffusion of phosphorus in silicon and the emitter dip effect..* J.Electrochem.Soc, **124**(7), 1107 (1977).
- [FAIR81] R.B. Fair. *Impurity doping*. edited by F.F.Y Wang (North-holland, Amsterdam) (1981).
- [FALS00] R. Falster, V.V. Voronkov and F. Quast. *On the properties of the intrinsic point defects in silicon : a perspective from crystal growth and wafer processing..* Phys. Stat. Sol. B, **222**, 219 (2000).
- [FAST02] Pavel Fastenko. *Modeling and simulation of arsenic activation and diffusion in silicon*. Ph.D. thesis, University of Washington (2002).
- [FEIC99] H. Feick and E.R. Weber. *Annealing of the photoluminescence W-center in proton-irradiated silicon*. Physica B, **273**, 497 (1999).
- [FERR76] C.A. Ferreira-Lima and A. Howie. *Defects in electron-irradiated germanium*. Phil. Mag., **34**(6), 1057 (1976).
- [FIRS59] O.B. Firsov. *A qualitative interpretation of the mean electron excitation energy in atomic collision*. Journal of experimental and theoretical physics, **36**, 1517 (1959).
- [FRIE67] J. Friedel. *Dislocation*. Pergamon student edition (1967).
- [FULL56] C. S. Fuller and J. A Ditzenberger. *Diffusion of donor and acceptor element in silicon*. J. Appl. Phys., **27**, 544 (1956).

- [GAID99] P. Gaiduk, J. Fage-Pedersen, J. Lundsgaard Hansen and A. Nylandsted Larsen. *Sb-precipitation-induced injection of Si self-interstitials in Si*. Phys. rev. B, **59**(11), 7278 (1999).
- [GILE89] M.D. Giles. *Defect-coupled diffusion at high concentrations*. IEEE transactions on computer-aided design, **8**(05), 460 (1989).
- [GIRI01] P. K. Giri, S. Coffa and E. Rimini. *Evidence for small interstitial clusters as the origin of photoluminescence W band in ion-implanted silicon*. Appl. Phys. Lett., **78**(3), 291 (2001).
- [GOSE79] U. Gösele and H. Strunk. *High-Temperature diffusion of phosphorus and boron in silicon via vacancies or via self-interstitials ?*. Applied Physics, **20**, 265 (1979).
- [GOSE80] U. Gösele, W. Frank and A. Seeger. *Mechanism and kinetics of diffusion of gold in silicon*. Applied Physics, **23**, 361 (1980).
- [GOSE83] U. Gösele and T.Y. Tan. *Defects in Semiconductors II*. S. Mahajan and J.W. Corbett (North-Holland, New York), page 45 (1983).
- [GOSS97] H.-J. Gossmann, T. E. Haynes, P. A. Stolk, D. C. Jacobson, G. H. Gilmer, J. M. Poate, H. S. Luftman, T. K. Mogi and M. O. Thompson. *The interstitial fraction of diffusivity of common dopants in Si*. Appl. Phys. Lett., **71**(26), 3862 (1997).
- [GRIF93] P.B. Griffin, R.F. Lever, R.Y.S. Huang, H.W.Kennel, P.A. Packan and J. D. Plummer. *Species, dose and energy dependence of implant induced transient enhanced diffusion*. In *IEDM Techn. Digest*, page 295 (1993).
- [HADD00] Yaser M. Haddara, Brennan T. Folmer, Mark E. Law and Temel Buyuklimanli. *Accurate measurements of the intrinsic diffusivities of boron and phosphorus in silicon*. Appl. Phys. Lett., **77**(13), 1976 (2000).
- [HANE91] M. Hane and H. Matsumoto. *A model for boron short time diffusion after ion implantation*. In *IEDM Techn. Digest*, page 701 (1991).
- [HARR82] R. D. Harris, J. L. Newton and G. D. Watkins. *Negative-U Properties for Interstitial Boron in Silicon*. Phys. Rev. Lett., **48**(18), 1271 (1982).
- [HARR87] R. D. Harris, J. L. Newton and G. D. Watkins. *Negative-U defect : Interstitial boron in silicon*. Phys. rev. B, **36**(2), 1094 (1987).

- [HAYN96] T. E. Haynes, D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, H.-J. Gossmann, D. C. Jacobson and J. M. Poate. *Interactions of ion-implantation-induced interstitials with boron at high concentrations in silicon*. Appl. Phys. Lett., **69**(10), 1376 (1996).
- [HERN00] J. M. Hernandez-Mangas. *Simulacion de la Implantacion ionica en semiconductores*. Ph.D. thesis, Universidad de Valladolid Departamento de Electricidad y Electronica (2000).
- [HIRA69] M. Hirata, M. Hirata and H. Saito. Journal of the physical society of japan, **27**, 405 (1969).
- [HIRT92] J.P. Hirth and J. Lothe. *Theory of dislocations*. Second edition (Krieger Publishing, Malabar Florida 1982) (1992).
- [HIRV79] J. Hirvonen and A. Anttila. *Self diffusion in silicon as probed by (p,γ) resonance broadening method*. Appl. Phys. Lett., **35**, 703 (1979).
- [HOBL91] G. Hobler, P. Pichler and K. Wimmer. *PROMIS 1.6 User's guide*. Technical University Vienna, (1991).
- [HOBL97] G. Hobler, C. S.Rafferty and S. Senkader. *A model of $\{311\}$ defect evolution based on nucleation theory*. SISPAD'97 Proceedings, page 73 (1997).
- [HOBL99] G. Hobler and C.S. Rafferty. *Modeling of $\{311\}$ Defects*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. "Si Front-End Processing-Physics and Technology of Dopant-Defect Interactions", edited by H.J. Gossmann, T. Haynes, A. N. Larsen, M. Law and S. Odanaka, **568**, 123 (1999).
- [HOFK73] W.K. Hofker, H.W. Werner, D.P. Oosthoek and H.A.M. de Grefte. *Influence of annealing on the concentration profiles of boron implantations in silicon*. Applied-Physics, **2**(5), 265 (1973).
- [HOFK74] W.K. Hofker, H. W. Werner, D. P. Oosthoek and N.J. Koeman. *Boron implantations in silicon : A comparison of charge carrier and boron concentration profiles*. Appl. Phys., **4**(2), 125 (1974).
- [HU74] S.M. Hu. *Formation of stacking faults and enhanced diffusion in the oxidation of silicon*. J. Appl. Phys., **45**(-), 1567 (1974).
- [HU75] S. M. Hu. *Anomalous temperature effect of oxidation stacking faults in silicon*. Appl. Phys. Lett., **27**(4), 165 (1975).

- [HUIZ96] H. G. A. Huizing, C. C. G. Visser, N. E. B. Cowern, P. A. Stolck and R. C. M. de Kruijff. *Ultrafast interstitial injection during transient enhanced diffusion of boron in silicon*. Appl. Phys. Lett., **69**(9), 1211 (1996).
- [KALI79] L. Kalinowski and R. Seguin. *Self diffusion in intrinsic silicon*. Appl. Phys. Lett., **35**(1), 211 (1979).
- [KASN01] Mahmood Reza Kasnavi. *Dopant pile-up at the silicon/silicon dioxide interface and its impact on scaling shallow junctions*. Ph.D. thesis, Stanford University (2001).
- [KELL92] P. J. Kelly and R. Car. *Green's-matrix calculation of total energies of point defects in silicon*. Phys. Rev. B, **45**(12), 6543 (1992).
- [KEYS01] Patrick Henry Keys. *Phosphorus-defect interactions during thermal annealing of ion implanted silicon*. Ph.D. thesis, University of Florida (2001).
- [KHAN01] Aurangzeb Khan, Masafumi Yamaguchi, Y. Ohshita, N. Dharmarasuand K. Araki, Takao Abe, Hisayoshi Itoh, M. Imaizumi T. Ohshima and S. Matsuda. *Role of the impurities in production rates of radiation-induced defects in silicon materials and solar cells*. J. Appl. Phys., **90**(3), 1170 (2001).
- [KIM99] J. Kim, F. Kirchoff, W.G.Aulbur, F.S. Khan and G. Kresse. *Thermally Activated Reorientation of Di-interstitial Defects in Silicon*. Phys. Rev. Lett., **83**(10), 1990 (1999).
- [KIM00] Jeongnim Kim, Florian Kirchoff, John W. Wilkins and Furrukh S. Khan. *Stability of Si-Interstitial Defects : From Point to Extended Defects*. Phys. Rev. Lett., **84**(3), 503 (2000).
- [KIM01] J. Kim, S. Birner, J.W. Wilkins D.A. Richie and A.F. Voter. *Thermodynamic Processes of Si-interstitial Clusters*. In *Technical Proceedings of the ICCN 2001 International Conference on Computational Nanoscience.*, page 117 (2001).
- [KIMM77] L.C. Kimmerling. *in Radiation effects in semiconductors 1976*. N.B. Urli and J.W. Corbett (Inst. Phys. Bristol) p221 (1977).
- [KIMM75] L.C. Kimmerling, H.M. DeAngelis and J.W. Diebold. *Solid State Communication*, **16**, 171 (1975).
- [KINC55] G.H. Kinchin and R.S. Pease. *The displacement of atoms in solids by radiation*. Reports on progress in physics, **18**, 1 (1955).

- [KIRK77] C.G. Kirkpatrick, D.R. Myers and B.G. Streetman. *Radition Eff.*, **31**, 175 (1977).
- [KRAU02] O. Kraus, H. Ryssel and P. Pichler. *Determination of aluminum diffusion parameters in silicon*. *J. Appl. Phys.*, **91**(9), 5645 (2002).
- [LAIT75] K Laithwaite, R C Newman and D H J Totterdell. *Interstitial defects involving boron in irradiated silicon*. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **8**(2), 236 (1975).
- [LAAN93] L.Laanab, C.Bergaud, M.M.Faye, J.Faure, A.Martinez and A.Claverie. *A model to explain the variations of "end-of-range" defect densities with ion implantation parameters*. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **279**, 381 (1993).
- [LANN81] M. Lannoo and J. Bourgoin. *Point defects in semiconductors I : Theoretical Aspects*. *Spinger Serie in Solid-State Sciences n°22* (Springer, New-York) (1981).
- [LARS93] A. Nylandsted Larsen, K. Kylesbech Larsen, P. E. Andersen and B. G. Svensson. *Heavy doping effects in the diffusion of group IV and V impurities in silicon*. *J. Appl. phys.*, **73**(2), 691 (1993).
- [LAU80] S.S. Lau, J.W. Mayer and W. Tseng. *Chapter 8 : Solid Phase Epitaxial Growth of Si and Ge*. *Handbook of semiconductor vol3* edited by S.P. Keller, page 531 (1980).
- [LAUT85] P. Lautenschlager, P. B. Allen and M. Cardona. *Temperature dependence of band gaps in Si and Ge*. *Phys. Rev. B*, **31**(4), 2165 (1985).
- [LEE76] Y.H. Lee, N.N. gerasimenko and J.W. corbett. *EPR study of neutron-irradiated silicon : A positive charge state of the <100> split di-interstitial*. *Phys. Rev. B*, **14**(10), 4506 (1976).
- [LEE98a] Won-Chang Lee, Sun-Ghil Lee and K J Chang. *First-principles study of the self-interstitial diffusion mechanism in silicon*. *J. Phys. : Condens. Matter*, **10**(5), 995 (1998).
- [LEE98b] Young Hoon Lee. *Silicon di-interstitial in ion-implanted silicon*. *Appl. Phys. Lett.*, **73**(8), 1119 (1998).
- [LENO00] Thomas J. Lenosky, Babak Sadigh, Silva K. Theiss, Maria-Jose Caturla and Tomas Diaz de la Rubia. *Ab initio energetics of boron-interstitial clusters in crystalline Si*. *Appl. Phys. Lett.*, **77**(12), 1834 (2000).

- [LI99] J. Li, J. Chen, P.H. Keys, M.E. Law and K.S. Jones. *Transient Enhanced diffusion of phosphorus and defect evolution in P⁺ implanted Si*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. "Si Front-End Processing-Physics and Technology of Dopant-Defect Interactions", edited by H.J. Gossmann, T. Haynes, A. N. Larsen, M. Law and S. Odanaka, **568**(LI99), 175 (**1999**).
- [LIBE98] S. Libertino, J.L. Benton, S. Coffa and D.J.Eaglesham. *Defect evolution in ion-implanted Si : From point to extended defects*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **504**, p3 ((**1998**)).
- [LIBE01] Sebania Libertino, Salvatore Coffa and Janet L. Benton. *Formation, evolution, and annihilation of interstitial clusters in ion-implanted Si*. Phys. Rev. B, **63**(19), 195206 (**2001**).
- [LILA99] A. D. Lilak, S. K. Earles, M. E. Law and K. S. Jones. *Evolution of {311} type defects in boron-doped structures : Experimental evidence of boron-interstitial cluster formation*. Appl. Phys. Lett., **74**(14), 2038 (**1999**).
- [LIM95] D. R. Lim, C. S. Rafferty and F. P. Klemens. *The role of the surface in transient enhanced diffusion*. Appl. Phys. Lett., **67**(16), 2302 (**1995**).
- [LIN81] A.M. Lin, D.A. Antoniadis and R.W. Dutton. *Growth of oxidation stacking faults and the point defect generation at Si-SiO₂ interface during thermal oxidation of silicon*. J. Electrochem. Soc., **128**, 1121 (**1981**).
- [LIND61] J. Lindhard and M. Scharff. *Energy Dissipation by Ions in the kev Region*. Phys. Rev., **124**(1), 128 (**1961**).
- [LIND63] J. Lindhard, M. Scharff and H.E. Schiott. *Range concepts and heavy ion ranges*. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., **33**(14), 1 (**1963**).
- [LIND64] J. Lindhard and A. Winther. *Stopping Power of electron gas and equipartition rule*. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk, **34**(4), 1 (**1964**).
- [LIU97] J. Liu. Ph.D. thesis, University of Florida, Gainesville, (**1997**).
- [LOUA82] S. Loualiche, C. Lucas, P. Baruchi, J.P. Gailliard and J.C. Pfister. *Theoretical model for radiation enhanced diffusion and redistribution of impurities*. Phys. Stat. Sol. A, **69**, 663 (**1982**).
- [LUO98a] W. Luo, P. B. Rasband, P. Clancy and B. W. Roberts. *Tight-binding studies of the tendency for boron to cluster in c-Si. I. Development of an improved boron-boron model*. J. Appl. Phys., **84**(5), 2471 (**1998**).

- [LUO98b] W. Luo, Paul B. Rasband, Paulette Clancy, and Bruce W. Roberts. *Tight-binding studies of the tendency for boron to cluster in c-Si. II. Interaction of dopants and defects in boron-doped Si*. J. Appl. Phys., **84**(5), 2476 (1998).
- [LUO00] W. Luo. *Simulation and experimental study of boron clustering in crystalline silicon*. Ph.D. thesis, Cornell University (2000).
- [MACF57] G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington and V. Roberts. *Fine Structure in the Absorption-Edge Spectrum of Ge*. Phys. Rev., **108**(6), 1377 (1957).
- [MACF58] G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington and V. Roberts. *Fine Structure in the Absorption-Edge Spectrum of Si*. Phys. Rev., **111**(5), 1245 (1958).
- [MADD72] P.K. Madden and S.M. Davidson. *The Nature of rod-like defects observed in boron irradiated silicon*. Radiat. Effects, **14**, 271 (1972).
- [MARO92] D. Maroudas. *Dynamics of point and line defects in single semiconductor crystals grown from the melt*. Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology (1992).
- [MARO93] Dimitris Maroudas and Robert A. Brown. *Calculation of thermodynamic and transport properties of intrinsic point defects in silicon*. Phys. Rev. B, **47**, 15562 (1993).
- [MASE76] G. Masetti, S. Solmi and G. Soncini. *Temperature dependence of boron diffusion in (111), (110) and (100) silicon*. Solid-State Electron., **19**, 545 (1976).
- [MATH01] Henry Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Dunod editor (2001).
- [MATH82a] D. Mathiot and J.C. Pfister. *Influence of the nonequilibrium vacancies on the diffusion of phosphorus into silicon*. J. Appl. Phys., **53**(4), 3053 (1982).
- [MATH82b] D. Mathiot and J.C. Pfister. *High concentration diffusion of P in Si : a percolation problem ?*. J. Physique Lettres, **43**, 453 (1982).
- [MATH84] D. Mathiot and J.C. Pfister. *Dopant diffusion in silicon : A consistent view involving nonequilibrium defects*. J. Appl. Phys., **55**(10), 3518 (1984).

- [MATS76] S. Matsumoto and T. Niimi. *Phosphorus diffusion into silicon under the condition of controlled surface concentration*. Jpn J. Appl. Phys., **15**(11), 2077 (1976).
- [MATT73] M.D. Matthews and S.J. Ashby. *The dynamic observation of the formation of defects in silicon under electron and proton irradiation*. Phil. Mag., **27**(6), 1313 (1973).
- [MAUD94] B.De Mauduit, L. Laanab, C. Bergaud, M.M. Faye, A. Martinez and A.Claverie. *Identification of EOR defects due to the regrowth of amorphous layers created by ion bombardment*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **84**(2), 190 (1994).
- [MAYE77] H.J. Mayer, H. Mehrer and K. Maier. *Radiation effects in semiconductors*. Technical report, Institut of physics conference Serie number 31, London, p186 (1977).
- [MICH87] A. E. Michel, W. Rausch, P. A. Ronsheim and R. H. Kastl. *Rapid annealing and the anomalous diffusion of ion implanted boron into silicon*. Appl. Phys. Lett., **50**(7), 416 (1987).
- [MIRA02] S. Mirabella, S. Scalese, A. Terrasi, F. Priolo, A. Coati, D. De Salvador, E. Napolitani, and M. Berti. *Self-Interstitials and Substitutional C in Silicon : Interstitial-Trapping and C-Clustering*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. "Silicon Front-End Junction Formation Technologies", edited by D.F. Downey, M.E. Law, A.P., Claverie, M.J. Rendon, **717**, C5 (2002).
- [MIYA88] Masayasu Miyake and Shinji Aoyama. *Transient enhanced diffusion of ion-implanted boron in Si during rapid thermal annealing*. J. Appl. Phys., **63**(5), 1754 (1988).
- [MIZU81] S. Mizuo and H. Higuchi. *Retardation of Sb diffusion in Si during oxidation*. Jpn. J. Appl. phys., **20**, 739 (1981).
- [MIZU93] I. Mizushima, M. Watanabe, A. Murakoshi, M. Hotta, M. Kashiwagi and M. Yoshiki. *Hole generation by icosahedral B12 in high-dose boron as-implanted silicon*. Appl. phys. Lett., **63**(3), 373 (1993).
- [MOKH02] Ali Mokhberi, Reza Kasnavi, Peter B. Griffin, and James D. Plummer. *Fluorine interaction with point defects, boron, and arsenic in ion-implanted Si*. Appl. Phys. Lett., **80**(19), 3530 (2002).

- [MOON77] P.M. Mooney, L. J. Cheng, M. Süli, J.D.Gerson and J. W. Corbett. *Defect energy levels in boron-doped silicon irradiated with 1-MeV electrons*. Phys. Rev. B, **15**(8), 3836 (1977).
- [MORE86] F. F. Morehead and R. F. Lever. *Enhanced "tail" diffusion of phosphorus and boron in silicon : Self-interstitial phenomena*. Appl. Phys. Lett., **48**(2), 151 (1986).
- [MORI54] F. J. Morin and J. P. Maita. *Electrical properties of silicon containing arsenic and boron*. Phys. rev., **96**(1), 28 (1954).
- [MORR96] S.J. Morris, B. Obradovic, S.-H. Yang and A.F. Tasch. *Modeling of boron, phosphorous, and arsenic implants into single-crystal silicon over a wide energy range (Few keV to Several MeV)*. In *IEDM Technical Digest 96, San Francisco CA*, page 721 (1996).
- [MUKA82] B.N. Mukashev, A.V. Spitsyn, N. Fukuoka and H. Saito. Jpn. J. Appl. Phys., **21**, 399 (1982).
- [MUKA98] B.N. Mukashev, Kh.A. Abdullin and Yu.V. Gorelkinskii. *Self-Interstitials in Silicon Irradiated with Light Ions*. physica status solidi (a), **168**(1), 73 (1998).
- [MUKA99] B. N. Mukashev, Kh. A. Abdullin, Yu. V. Gorelkinskii and S. Zh. Tokmoldin. *Self-interstitial related reactions in silicon irradiated by light ions*. Materials Science and Engineering B, **58**(1-2), 171 (1999).
- [MULV90] B. J. Mulvaney and W. B. Richardson. *The effect of concentration-dependent defect recombination reactions on phosphorus diffusion in silicon*. J. Appl. Phys., **67**(6), 3197 (1990).
- [MURO79] J. Murota, E. Arai, K. Kobayashi and K. Kudo. *Arsenic diffusion in silicon from doped polycrystalline silicon*. Japan. J. Appl. Phys., **17**(2), 457 (1978).
- [NEED99] R. J. Needs. *First Principles calculations of self-interstitials defect structures and diffusion paths in silicon..* J. Phys. : Condensed Matter, **11**(-), 10437 (1999).
- [NES71] E. Nes and J. Washburn. *Radiation-induced precipitation in silicon during hight-voltage electron microscope observation*. J. Appl. Phys., **42**(9), 3559 (1971).

- [NEWM67] R.C. Newman and R. S. Smith. *Local mode absorption from boron pairs in silicon*. Phys. Lett., **24A**(12), 671 (1967).
- [NICH89] C. S. Nichols, C. G. Van de Walle and S. T. Pantelides. *Mechanisms of dopant impurity diffusion in silicon*. Phys. Rev. B, **40**(8), 5484 (1989).
- [NOBI89] D. Nobili, R. Angelucci, A. Armigliato, E. Landi and S. Solmi. *Equilibrium carrier density and solubility of antimony in silicon*. J. electrochem. Soc., **136**(6), 1142 (1989).
- [NOBI94] D. Nobili, S. Solmi, A. Parisini, M. Derdour, A. Armigliato and L. Moro. *Precipitation, aggregation, and diffusion in heavily arsenic-doped silicon*. Phys. Rev. B, **49**(4), 2477 (1994).
- [OMRI99] M. Omri. *Diffusion accélérée et transitoire du bore dans le silicium : influence des défauts étendus et de la surface de la plaquette*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse (1999).
- [ORLO88] M. Orlowski. *Unified model for impurity diffusion in silicon*. Appl. Phys. Lett., **53**(14), 1323 (1988).
- [ORR88] W.A. Orr Arienzo, R. Glang, R. F. Lever, R. K. Lewis and F. F Morehead. *Boron diffusion in silicon at high concentrations*. J. Appl. Phys, **63**(1), 116 (1988).
- [ORTI01] C.J. Ortiz and D. Mathiot. *A new kinetic model for the nucleation and growth of self-interstitial clusters in silicon*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. "Si Front-end processing-physics and technology of dopant defect interactions III", edited by E.C.Jones, K.S. Jones, M.D. Giles, P.Stolk, J.Matsuo, **669**(-), J5 (2001).
- [OSTW00] W. Ostwald. *Über die vermeintliche isomerie des roten und gelben Quicksiberoxyds und die oberflächenspannung festen Körper*. Z. phys., **34**, 495 (1900).
- [PACK90] P. A. Packan and J. D. Plummer. *Transient diffusion of low-concentration B in Si due to ^{29}Si implantation damage*. Appl. Phys. Lett., **56**(18), 1787 (1990).
- [PAND86] K. Pandey. *Defects in semiconductors*. Material Science Forum, **10-12**, 121 (1986).

- [PAND88] K. C. Pandey, A. Erbil, G. S. Cargill, R. F. Boehme and David Vanderbilt. *Annealing of Heavily Arsenic-Doped Silicon : Electrical Deactivation and a New Defect Complex*. Phys. Rev. Lett., **61**(11), 1282 (1988).
- [PARI93] A. Parisini and A. Bourret. *Diamond hexagonal silicon phase and {113} defects Energy calculations and new defect models*. Phil. Mag. A, **67**(3), 605 (1993).
- [PARK92] Heemyong Park and Mark E. Law. *Point defect based modeling of low dose silicon implant damage and oxidation effects on phosphorus and boron diffusion in silicon*. J. Appl. Phys., **72**(8), 3431 (1992).
- [PELA97a] L. Pelaz, M. Jaraiz, G. H. Gilmer, H.-J. Gossmann, C. S. Rafferty, D. J. Eaglesham and J. M. Poate. *B diffusion and clustering in ion implanted Si : The role of B cluster precursors*. J. Appl. Phys., **70**(17), 2285 (1997).
- [PELA97b] L. Pelaz, M. Jaraiz, G.H. Gilmer, H.J. Gossmann, C.S. Rafferty, D.J. Eaglesham and J. M. Poate. *B diffusion and clustering in ion implanted Si : The role of B cluster precursors*. Appl. Phys. Lett., **70**(17), 2285 (1997).
- [PELA99] Lourdes Pelaz, G. H. Gilmer, H.-J. Gossmann, C. S. Rafferty, M. Jaraiz and J. Barbolla. *B cluster formation and dissolution in Si : A scenario based on atomistic modeling*. J. Appl. Phys., **74**(24), 3657 (1999).
- [PICH85] P. Pichler, W. Jüngling, S. Selberherr, E. Guerrero and H. Pötzl. *Simulation of critical IC-fabrication Steps*. IEEE Transactions on computer-aided design, **4**(4), 384 (1985).
- [PICH02a] P. Pichler. *Properties of Vacancies in Silicon Determined from Laser-Annealing Experiments*. In *Proceedings of the 32nd European Solid-State Device Research Conference* (2002).
- [PICH02b] P. Pichler. *Current Understanding and Modeling of Boron Interstitial Clusters*. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. "Silicon Front-End Junction Formation Technologies"*, edited by D.F. Downey, M.E. Law, A.P., Claverie, M.J. Rendon, pages C3-1 (2002).
- [RAMA96] Madhavan Ramamoorthy and Sokrates T. Pantelides. *Complex Dynamical Phenomena in Heavily Arsenic Doped Silicon*. Phys. Rev. Lett., **76**(25), 4753 (1996).

- [RASB96] Paul B. Rasband, Paulette Clancy and Michael O. Thompson. *Equilibrium concentrations of defects in pure and B-doped silicon*. J. Appl. Phys., **79**(12), 8998 (1996).
- [ROBI74] M.T. Robinson and I.M. Torrens. *Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation..* Physical Review B, **9**(12), 5008 (1974).
- [ROGE02] F. Roger. *Méthodologie de calibrage de simulateurs utilisés en microélectronique - application à l'implantation ionique et à la mobilité des porteurs*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2002).
- [ROUS98] P. M. Rousseau, P. B. Griffin, W. T. Fang and J. D. Plummer. *Arsenic deactivation enhanced diffusion : A time, temperature, and concentration study*. J. Appl. Phys., **84**(7), 3593 (1997).
- [RUBI95] T.D. Rubia, M. J. Caturla and G. H. Gilmer. *Disordering and defect production in silicon by keV ion irradiation studied by molecular dynamics*. Nucl. Instrum. Methods. phys. Res. B, **1006**(1-4), 1 (1995).
- [SAIH85] G.A. Sai-Halasz, K.T. Short and J.S. Williams. *Antimony and arsenic segregation at Si-SiO₂ interface*. IEEE Electron Device Lett., **6**, 285 (1985).
- [SALI79] I.G. Salisbury and M.H. Lorentto. *{113} Loops in electron-irradiated silicon*. Phil. Mag. A, **39**(3), 317 (1979).
- [SCHA69] H. L. Scharfetter and H. K. Gummel. *Large signal analysis of a silicon read diode oscillator*. IEEE Trans. Electron Devices, **16**,64 (1969).
- [SCHI00a] F. Schiettekatte, S. Roorda, R. Poirier, M. O. Fortin, S. Chazal and R. Héliou. *Direct evidence for 8-interstitial-controlled nucleation of extended defects in c-Si*. Appl. Phys. Lett., **77**(26), 4322 (2000).
- [SCHU92] Peter J. Schultz, T. D. Thompson and R. G. Elliman. *Activation energy for the photoluminescence W center in silicon*. J. Appl. Phys., **60**(1), 52 (1992).
- [SCHW81] S.A. Schwarz, R.W. Barton, C.P. Ho and C.R. Helms. *Studies of phosphorus pile-up at the Si-SiO₂ interface using Auger sputter profiling*. J. Electrochem. Soc., **128**, 1101 (1981).
- [SCHW74] F.N. Schwettmann. *Characterization of incomplete activation of high-dose boron implants in silicon*. J. Appl. phys., **45**(4), 1918 (1974).

- [SHAR02] Ian D. Sharp, Hartmut A. Bracht, Hughes H. Silvestri, Samuel P. Nicols, Jeffrey W. Beeman, John L. Hansen, Arne Nylandsted Larsen and Eugene E. Haller. *Self- and Dopant Diffusion in Extrinsic Boron Doped Isotopically Controlled Silicon Multilayer Structures*. In H. Ashok, J. Chevallier, N.M. Johnson, B.L. Sopori and H. Okushi, editors, *Mat. Res. Soc. Symp. vol 719 : Defect and impurity engineered semiconductors and devices III*, paper F13.11 (2002).
- [SHOC57] W. Shockley and J. T. Last. *Statistics of the charge distribution for a localized flaw in a semiconductor*. *Phys. Rev.*, **107**(2), 392 (1957).
- [SIMM60] R.O. Simmons and R.W. Ballafi. *Measurements of equilibrium vacancy concentrations in aluminum*. *Physics Review*, **117**(1), 52 (1960).
- [SINN96] Talid Sinno, Z. Kurt Jiang and Robert A. Brown. *Atomistic simulation of point defects in silicon at high temperature*. *Appl. Phys. Lett.*, **68**(21), 3028 (1996).
- [SINN97] Talid Sinno, Robert A. Brown, Wilfried von Ammon and Erich Dornberger. *On the dynamics of the oxidation-induced stacking-fault ring in as-grown Czochralski silicon crystals*. *Appl. Phys. Lett.*, **70**(17), 2250 (1997).
- [SINN98] T.R. Sinno. *Defects in crystalline silicon : integrated atomistic and continuum modeling*. Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology (1998).
- [SOLM91] S. Solmi, F. Baruffaldi and R. Canteri. *Diffusion of boron in silicon during post-implantation annealing*. *J. Appl. Phys.*, **69**(4), 2135 (1991).
- [SOLM00] S. Solmi, M. Bersani, M. Sbeti, J. Lundsgaard Hansen and A. Nylandsted Larsen. *Boron-interstitial silicon clusters and their effects on transient enhanced diffusion of boron in silicon*. *J. Appl. Phys.*, **88**(8), 4547 (2000).
- [SOLM90] S. Solmi, E. Landi and F. Bruffaldi. *High-Concentration Boron Diffusion in Silicon : Simulation of the Precipitation Phenomena*. *J. Appl. Phys.*, **68**(7), 3250 (1990).
- [SOLM96] S. Solmi, A. Parisini, R. Angelucci, A. Armigliato, D. Nobili and L. Moro. *Dopant and carrier concentration in Si in equilibrium with monoclinic SiP precipitates*. *Phys. Rev. B*, **53**(12), 7836 (1996).
- [SOUL01] D. Soulalioux. *Optimizer User's manual*. Technical report, Silvaco Data System (2001).

- [SPRE85] M. Sprenger, R. Van Kemp, E.G. Sieverts and C.A. Ammerlaan. in Proc. 13th Int. Conf. Defects in Semiconductors (Coronado) 1984, p 814, ed. L.C. Kimmerling and J.M. Parkey Jr (Warrendale : AIME) (**1985**).
- [STAU79] D. Stauffer. *Scaling theory of percolation clusters*. Phys. Rep., **54**(1), 1 (**1979**).
- [STIE01] D. Stiebel, P. Pichler and N. E. B. Cowern. *A reduced approach for modeling the influence of nanoclusters and {113} defects on transient enhanced diffusion*. Appl. Phys. Lett., **79**(16), 6454 (**2001**).
- [STOL95a] P. A. Stolk, H.-J. Gossmann, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, J. M. Poate and H. S. Luftman. *Trap-limited interstitial diffusion and enhanced boron clustering in silicon*. Appl. Phys. Lett., **66**(5), 568 (**1995**).
- [STOL97] P. A. Stolk, H.-J. Gossmann, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, C. S. Rafferty, G. H. Gilmer, M. Jaraíz, J. M. Poate, H. S. Luftman and T. E. Haynes. *Physical mechanisms of transient enhanced dopant diffusion in ion-implanted silicon*. J. Appl. Phys., **81**(9), 6031 (**1997**).
- [STRO97] M. Strobel, S. Reiss, K.H. Heinig and W. Moller. *Computer simulation of precipitate coarsening : a unified treatment of diffusion and reaction controlled Ostwald ripening*. Radiation Effects and Defects in Solids, **141**(1-4), 99 (**1997**).
- [SWAL62] R.A. Swalin. in *Thermodynamics of solids*. edited by Wiley (New-York), second edition 1972 (**1962**).
- [SWAN89] M.L. Swanson. *Lattice location of solute atoms by channeling*. Vacuum, **39**(2), 87 (**1989**).
- [TAKE97] S. Takeda, N. Arai and J. Yamasaki. *Modeling of self-interstitials clusters and their formation mechanism in Si*. Materials sciences Forum, **258**(-), 535 (**1997**).
- [TAKE91a] S. Takeda, M. Kohyama and K. Ibe. *Interstitial defects on {113} in Si and Ge line defect configuration incorporated with a self-interstitial atom chain*. Phil. Mag. A., **70**(2), 287 (**1991**).
- [TAKE91b] Seiji Takeda. *An Atomic model of electron-irradiation-induced defects on {311} in Si*. Jpn. J. Appl. Phys., **30**(4A), 639 (**1991**).

- [TAKE94] S. Takeda, M. Kohyama and K. Ibe. *Interstitial defects on {113} in Si and Ge Line defect configuration incorporated with a self-interstitial atom chain*. Philos. Mag. A, **70**(2), 287 (1994).
- [TAN81] T. Y. Tan, H. Föll and W. Krakow. In A. G. Cullis and D. C. Joy, editors, *Inst. Phys. Conf. Ser. : Microscopy of Semiconducting Materials*, page 1 (1981).
- [TANG97] Meijie Tang, L. Colombo, Jing Zhu and T. Diaz de la Rubia. *Intrinsic point defects in crystalline silicon : Tight-binding molecular dynamics studies of self-diffusion, interstitial-vacancy recombination, and formation volumes*. Phys. Rev. B, **55**(21), 14279 (1997).
- [TARN92] E. Tarnow. *Theory of two boron neutral pair defects in silicon*. J. Phys. : Condens. Matter, **4**(24), 5405 (1992).
- [THEI00] Silva K. Theiss, M. J. Caturla, M. D. Johnson, J. Zhu, T. Lenosky, B. Sadigh and T. Diaz de la Rubia. *Atomic scale models of ion implantation and dopant diffusion in silicon*. Thin Solid films, **365**(2), 219 (2000).
- [THOM63] D.J.D. Thomas. *Surface damage and copper precipitation in silicon*. Phys. Status Solidi, **3**(-), 2261 (1963).
- [THOM71] W. Thomson. *On the equilibrium of vapor at a curved surface of liquid*. Phil. Mag, **42**(448) (1871).
- [THON85] K. Thonke, N. Bürger, G. D. Watkins and R. Sauer. *Isotope effects in the PL spectra of the 0.79 eV (C)-, 1.080eV (I₂)- and 0.875 eV (Gal)-defect in irradiated silicon and implications*. in Proc. 13th Int. Conf. Defects in Semiconductors (Coronado) 1984, p 823, ed. L.C. Kimmerling and J.M. Parkey Jr (Warrendale : AIME) (1985).
- [THUR75] C.D. Thurmond. *The standard thermodynamic functions for the formation of electrons and holes in Ge, Si, GaAs and GaP*. J. Electrochem. Soc., **122**(8), 1133 (1975).
- [TIPP87] A K Tipping and R C Newman. *An infrared study of the production, diffusion and complexing of interstitial boron in electron-irradiated silicon*. Semicond. Sci. Technol., **2**(7), 389 (1987).

- [TROX79] J. R. Troxell, A. P. Chatterjee, G. D. Watkins and L. C. Kimerling. *Recombination-enhanced migration of interstitial aluminum in silicon*. Phys. Rev. B, **19**(10), 5336 (1979).
- [TROX80] J. R. Troxell and G. D. Watkins. *Interstitial boron in silicon : A negative-U system*. Phys. Rev. B, **22**(2), 921 (1980).
- [TSAM98] C. Tsamis and D. Tsoukalas. *Model for the recombination velocity of silicon interstitial at nonoxidizing interfaces*. J. Appl. Phys., **84**(12), 6650 (1998).
- [TSVE67] V. Tsvetov, W. Allred and W.G. Spitzer. *Localized vibrational modes in silicon : B-P pair bands*. Appl. Phys. Lett., **10**(11), 326 (1967).
- [UEMA98] Masashi Uematsu. *Simulation of clustering and transient enhanced diffusion of boron in silicon*. J. Appl. Phys., **84**(9), 4781 (1998).
- [UEMA99] Masashi Uematsu. *Influence of Ostwald Ripening of End-of-Range Defects on Transient Enhanced Diffusion in Silicon*. Jpn. J. Appl. Phys., **38**(11A), L1213 (1999).
- [URAL99] Ant Ural, Peter B. Griffin and James D. Plummer. *Fractional contributions of microscopic diffusion mechanisms for common dopants and self-diffusion in silicon*. J. Appl. Phys., **85**(9), 6440 (1999).
- [URAL01b] Ant Ural. *Atomis-scale mechanisms of dopant and self diffusion in silicon*. Ph.D. thesis, Standford university (2001).
- [VAIL99] A. Vailionis, G. Glass, P. Desjardins, David G. Cahill and J. E. Greene. *Electrically Active and Inactive B Lattice Sites in Ultrahighly B Doped Si(001) : An X-Ray Near-Edge Absorption Fine-Structure and High-Resolution Diffraction Study*. Phys. Rev. Lett., **82**(22), 4464 (1999).
- [VARS67] K.P. Varshni. *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*. Physica B, **34**, 149 (1967).
- [VUON96] H. H. Vuong, C.S. Rafferty, S.A. Eshraghi, J.L. Lentz, P.M. Zeitzoff and M.R. Pinto and S.J. Hillenius. *Effects of oxide interface traps and transient enhanced diffusion on the process modeling of PMOS devices*. IEEE Transactions on Electron Devices, **43**(7), 1144 (1996).
- [WAIT57] T.R. Waite. *Theoretical treatment of kinetic of diffusion-limited reactions*. Phys. Rev, **107**(2), 463 (1957).

- [WANG91] C.Z. Wang, C.T. Chang and K.M. Ho. *Tight-binding molecular dynamics study of defets in silicon*. Phys. Rev. Lett., **66**(1), 189 (1991).
- [WATK64] G.D. Watkins and J.W. Corbett. *Defect in irradiated Silicon : Electron Paramagnetic Ressonce and Electron-Nuclear Double Resonance of Si-E Center*. Phys. Rev., **134**(5A), 1359 (1964).
- [WATK65] G. D. Watkins. *A review of EPR studies in irradiated silicon*. in Radiation damage in semiconductor, p 97, Edited by P. baruch (Paris-Dunod) (1965).
- [WATK75] G. D. Watkins. *Defects in irradiated silicon : EPR and electron-nuclear double resonance of interstitial boron*. Phys. Rev. B, **12**(12), 5824 (1975).
- [WATK76] G. D. Watkins. *EPR of a trapped vacancy in boron-doped silicon*. Phys. rev. B., **13**(6), 2511 (1976).
- [WATK80] G. D. Watkins and J. R. Troxell. *Negative-U properties for point defects in Silicon*. Phys. Rev. Lett., **44**(9), 593 (1980).
- [WATK84] G. D. Watkins. *Festkörperprobleme*. 5th Gen. Conf. of the Condensed Matter Division of the EPS, Berlin 1985 (Advances in Solid State Physics) edited by P. Grosse (Pergamon, New York), Vol. XV, page 163 (1985).
- [WATK86] George D. Watkins. *Deep centers in semiconductors*, chapter The lattice vacancy in silicon, page 147. ed. by S. T. Pantelides (Gordon and Breach, New York, 1985) (1986).
- [WATK97] G. D. Watkins. *Native defects and their interactions with impurities in silicon*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **469**, 139 (1997).
- [WATK00] G.D. Watkins. *Intrinsic defects in silicon*. Materials science in semiconductor processing, **3**(4), 227 (2000).
- [WILL69] G. N. Wills. *The orientation dependent diffusion of boron in silicon under oxidizing conditions*. Solid State Electron., **12**, 133 (1969).
- [WILS86] R. G. Wilson. *The regrowth of implantation damage in silicon studied via silver depth profiling*. J. Appl. Phys., **60**(8), 2810 (1986).
- [WIND99] W. Windl, R. Stumpf, M.P. Masquelier, M. Bunea and S. C. Dunham. *Ab-initio pseudopotential calculations of boron diffusion in silicon*. In *Technical proceedings of the 1999 International Conference on modeling and simulation of Microsystems, MSM99* (1999).

- [WU77] W.K. Wu and J. Washburn. *On the shrinkage of rod-shaped defects in boron-implanted silicon*. J. Appl. Phys., **48**(9), 3742 (1977).
- [XIE99] J. Xie and S.P. Chen. *Interaction potentials for vacancy-assisted As diffusion in silicon*. J. Phys. : Condens. Matter., **11**(38), 7219 (1999).
- [YAMA83] N. Yamamoto and, P.M. Petroff and J.R. Patel. *Rod-like defects in oxygen-rich Czochralski grown silicon*. J. Appl. Phys., **54**(6), 3475 (1983).
- [YOSH74] M. Yoshida, E. Arai, H. Nakamura and Y. Terunuma. *Excess vacancy generation mechanism at phosphorus diffusion into silicon*. J. Appl. Phys., **45**(4), 1498 (1974).
- [ZELE01] Stefan Zelenka. *Stress-related problems in process simulation*. Ph.D. thesis, Swiss Federal Institute of Technology of Zurich (2001).
- [ZHAN95] L. H. Zhang, K. S. Jones, P. H. Chi and D. S. Simons. *Transient enhanced diffusion without {311} defects in low energy B⁺-implanted silicon*. Appl. Phys. Lett., **67**(14), 2025 (1995).
- [ZHU95] J. Zhu, L.H. Yang, C. Mailhot, T. Diaz de la Rubia and G.H. Gilmer. *Ab-initio pseudopotential calculations of point defects and boron impurity in silicon*. Nuclear Instrum. and Methods Phys. Res. B, **102**(1-4), 29 (1995).
- [ZIEG92] J.F. Ziegler. *Handbook of Ion Implantation Technology*, chapter Ion implantation physics, page 1. North-Holland (1992).
- [ZIMM92] H. Zimmermann and H. Ryssel. *The Modeling of Platinum Diffusion in Silicon under Nonequilibrium Conditions*. J. Electrochem. Soc., **139**(1), 256 (1992).

MODELISATION DE LA DIFFUSION DES DOPANTS DANS LE SILICIUM POUR LA REALISATION DE JONCTIONS FINES

Le sujet de recherche de ce mémoire de thèse est consacré à la modélisation d'une étape particulière des procédés de fabrication mis en oeuvre en microélectronique : la diffusion des dopants. Le premier volet de ce travail est dédié à la compréhension et la réadaptation des modèles classiques de diffusion. En effet, ceux-ci atteignent actuellement leurs limites en raison de la mauvaise description au cours des recuits de l'évolution des défauts créés par l'implantation ionique. La seconde partie de ce travail a donc été de comprendre le rôle des défauts étendus (petits amas, défauts $\{113\}$, boucles de dislocation) dans la diffusion accélérée et transitoire du bore. Ces travaux ont consisté à modéliser la croissance compétitive de type maturation d'Ostwald que se livrent ces agglomérats au cours du recuit et à le coupler à la diffusion du dopant. De plus, on a pu observer lors d'implantations à forte dose, la formation d'agglomérats de bore engendrant une immobilisation et une inactivation du dopant. Pour intégrer la formation de ces agglomérats, nous avons considéré la formation d'amas mixte de bore et d'interstitiels de type BnIm. A partir de récents calculs ab-initio tirés de la littérature, nous avons pu extraire les énergies de formation ainsi que les différents états de charges de ces amas mixtes de bore et d'interstitiels. Ce dernier modèle, couplé aux deux autres, a été validé à partir de divers résultats expérimentaux.

MOTS CLÉS : Silicium - Bore - Défaut ponctuel - Diffusion - Dopage - Agglomérat - Jonction ultra-fine

DOPANT DIFFUSION MODELLING IN SILICON FOR SHALLOW JUNCTIONS PROCESSING

The research topic of this dissertation deals with the modelling of a particular step of process in microelectronics: the dopant diffusion. The first part of this work is dedicated to the understanding and the readjustment of the classical model for dopant diffusion and its activation. However, those models reach their limits for simulations at very low thermal budget because of the bad description of the defect evolution created by the implant step during the annealing. The second part of this work is devoted to the understanding of the existing link between the extended defects (small clusters, $\{311\}$ defects, dislocation loops) and the boron transient enhanced diffusion. This work consists in modeling the competitive growth of those clusters during the annealing step by using the Ostwald ripening concept in order to couple it with the dopant diffusion model. Moreover, in the case of high dose boron implantation, a new type of defects involving boron and interstitial induces an immobilization and an inactivation of the boron. In order to model the formation of those clusters, we have considered some BnIm type of clusters. Using recent ab-initio calculations from literature, we have extracted their formation energy and various charge states. This last model, coupled with the two others, has been validated using various experimental results.

KEY WORDS : Silicon - Point defect - Diffusion - Doping - Cluster - Boron - Ultra Shallow Junction