



**HAL**  
open science

# Etude expérimentale de l'interdiffusion Ge-Si à partir de sources solides Germanium sur Silicium. Application à la formation de couches graduelles Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> pour les transistors pMOSFETs

Mathieu Gavelle

## ► To cite this version:

Mathieu Gavelle. Etude expérimentale de l'interdiffusion Ge-Si à partir de sources solides Germanium sur Silicium. Application à la formation de couches graduelles Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> pour les transistors pMOSFETs. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. INSA de Toulouse, 2008. Français. NNT : . tel-00319454

**HAL Id: tel-00319454**

**<https://theses.hal.science/tel-00319454>**

Submitted on 8 Sep 2008

**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.

**Thèse**

n° d'ordre : 932

Présentée au LAAS-CNRS  
le 30 Avril 2008 par  
**Mathieu GAVELLE**  
Ingénieur INSA

EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE  
DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE DELIVRE  
PAR L'INSA DE TOULOUSE

Spécialité : Nano-Physique

---

Etude expérimentale de l'interdiffusion Ge-Si à partir de sources solides  
Germanium sur Silicium. Application à la formation de couches  
graduelles  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  pour les transistors pMOSFETs

---

**Composition du Jury :**

Xavier MARIE	Président	Professeur INSA Toulouse
Fuccio CRISTIANO	Directeur de Thèse	Chargé de recherche CNRS
Aomar HALIMAOU	Directeur de Thèse	Ingénieur STMicroelectronics
Daniel BOUCHIER	Rapporteur	Directeur de recherche CNRS
Jean-Claude DUPUY	Rapporteur	Professeur INSA Lyon
Pascal SCHEIBLIN	Examineur	Ingénieur CEA Grenoble
Emmanuel SCHEID	Invité	Chargé de recherche CNRS

Thèse issue d'une collaboration BDI entre le CNRS et la société STMicroelectronics





## Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier M. Malik Ghallab, ancien directeur du LAAS-CNRS, ainsi que M. Raja Chatila, directeur du LAAS-CNRS, pour m'avoir accueilli dans les locaux de leur laboratoire au cours de ces trois années (et même un peu plus...).

Je remercie également Xavier Marie, Professeur des universités à l'INSA de Toulouse, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de thèse. J'ai été très flatté que M. Daniel Bouchier ainsi que M. Jean-Claude Dupuy aient accepté d'être rapporteur de mon travail. Je leur présente toute ma gratitude pour l'attention et la rigueur qu'ils ont apportées à cette tâche. Je voudrais aussi remercier M. Pascal Scheiblin d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche.

Je ne peux écrire ces lignes sans également penser à mon directeur de thèse, Fuccio Cristiano, bien que l'Italie nous ait injustement battus aux tirs au but lors de la finale de la dernière coupe du monde de football. Malgré ce petit accroc (je sais, il n'y est pour rien, de toute façon c'est la faute à Domenech), je lui serai éternellement reconnaissant de m'avoir aussi bien encadré. Ses compétences, ses conseils, sa chaleur humaine ainsi que sa générosité ont été des atouts supplémentaires pour la réussite de ce travail. Même dans les moments les plus difficiles (et nous savons tous qu'il y en a eu), il a su trouver les mots pour me recadrer et me donner l'envie de persévérer. Pour tout cela, merci Fuccio ! Je n'oublie pas non plus Emmanuel Scheid qui, bien que cela ne fût pas officiel sur le papier, a encadré ce travail au LAAS-CNRS. Son aide a été extrêmement précieuse et plusieurs difficultés technologiques n'auraient pu être résolues sans lui, alors, Emmanuel, un grand merci (même si parfois un caractère de cochon se dégage, ce doit être son côté ariègeois). Tous les quiz à enrichissement culturel vont beaucoup me manquer, tu le sais, je ne suis pas prêt de retrouver un partenaire digne de ce nom.

Je voudrais également remercier Aomar Halimaoui, mon co-directeur de thèse, pour tous ses conseils et l'attention qu'il a apporté à mon travail. J'espère que nous pourrons continuer à travailler ensemble dans le futur.

Toutes mes pensées vont aux personnes ayant participé ou collaboré à mes recherches et sans qui ce travail n'aurait pas été possible. Un grand merci à Yves Campidelli de la société STMicroelectronics pour la réalisation des structures d'étude. Ses qualités, sa disponibilité et sa gentillesse ont permis la réalisation d'un nombre impressionnant de plaques. Je ne peux pas oublier Jean-Michel Hartmann du CEA-LETI pour la qualité des étalons SiGe qu'il nous a fourni, sans cela, les analyses SIMS auraient été extrêmement compliquées, un grand grand merci Jean Michel, j'espère que nos routes se croiseront à nouveau. Je voudrais aussi remercier Silke Paul et Wilfried Lerch de la société Mattson pour avoir effectué « bénévolement » les recuits RTA avec un grand professionnalisme. Bien sûr, il y a aussi Olivier Marcelot qui a réalisé toutes (je pense

que ça reste quand même à être vérifié petit Olivier) les analyses TEM. Ce petit malin n'a pu cependant s'empêcher de vouloir incorporer des bulles à mes échantillons mais je ne lui en veux pas trop, alors merci Olivier. Pier Francesco Fazzini, merci de m'avoir guidé et initié sur les chemins sinueux de Sentauros Process, tu peux être sûr que je ne l'oublierai jamais. El Mehdi Bazizi, ton aide sur les simulations a été d'une importance capitale, si tu n'avais pas été là, je pense que de longs et de grands moments de solitude m'auraient envahi, merci à toi petit Mehdi de Casablanca. Merci aussi à Fabrice Séverac, maintenant tu es le prochain et je te souhaite bon courage pour la rédaction. Un immense merci à l'équipe TEAM du LAAS (je pense notamment à Boubou, Bernard Rousset, Monique Dilhan, Laurent Mazenq, Laurent Jalabert, David Colin, Ludovic Salvagnac, Sébastien Pinault, Hugues Granier et tous ceux que j'oublie...) pour le support technique ainsi que tous les conseils précieux qui m'ont été prodigués. Grâce à eux nous ne verrons plus jamais de fumée en sortie des fours...

Je ne peux pas oublier d'adresser mes sincères remerciements et toute mon affection à Claude Armand, le maître SIMS de l'INSA de Toulouse (du moins domicilié sur ce site). Sa gentillesse, ses compétences, son savoir faire et sa persévérance sur la caractérisation de mes échantillons très particuliers ont assuré la mise au point d'une méthodologie d'analyse fiable. Sans lui, mon travail n'aurait certainement pas été celui que nous avons pu présenter. Merci Claude, j'espère que l'analyse du Germanium ne vous manquera pas trop... Merci également à Françoise Voillot pour son aide précieuse dans les moments critiques.

Je voudrais également présenter ma gratitude à toutes les personnes du CEMES pour l'aide qu'ils m'ont apporté. Je remercie Alain Claverie, son expérience précieuse a permis de faire évoluer positivement mon travail, merci également à Nikolay Cherkashin (as-tu déjà testé la tartine soviétique ?), Caroline Bonafos, Gérard Ben-Assayag...

Maintenant que j'écris ces lignes je me rends compte que je ne peux pas oublier de citer toutes les personnes qui ont rendu ma vie au LAAS des plus agréables : Habib (crois tu que nous retournerons un jour à Lausanne ?), Florence (mine of Persia, possible...), Emmanuel Jordana, Laetitia, Gabz le fou, Cyril, Laurent Rabbia, Thibault du nord, Paul, Thierry (tu nous manques beaucoup dans le bureau D7), Hamida (sa gentillesse et sa patience sont vraiment légendaires), Younes (même s'il n'est plus au laboratoire aujourd'hui), Bertrand, Rémi, Vincent (la panthère rose), Sébastien du FLNC (il se reconnaîtra), et tous les autres...

Je n'oublie pas non plus mes amis ariégeois mais je ne citerai pas de noms par peur de vexer certaines personnes par un oubli malheureux.

Finalement, merci à mes parents, mon frère et Florence de m'avoir soutenu et supporté si longtemps avec autant de cœur et de patience. Je vous dois beaucoup.

---

*A ma grand-mère, mes parents, ma famille et  
toutes les personnes qui me sont chères*

---

**« Une théorie scientifique est bien développée si n'importe quel imbécile peut l'exploiter avec succès »**  
René Thom



## **Table des matières**



<b>Table des matières .....</b>	<b>1</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre 1 :</b>	
<b>Des dispositifs électroniques Silicium vers l'intégration de nouveaux matériaux .....</b>	<b>13</b>
<b>I. Etat de l'art, problématique.....</b>	<b>14</b>
I.1 <u>La loi de Moore, historique et évolution des dispositifs</u> .....	14
I.2 <u>Les jonctions électriques des régions S/D d'un transistor à effet de champ</u> .....	17
I.2.1 Principe de fonctionnement.....	17
I.2.2 Phénomènes parasites du transistor fortement submicronique.....	17
I.2.3 Résistance par carré.....	18
I.3 <u>Les jonctions "ultra-minces" fortement dopées</u> .....	19
I.3.1 Fabrication des jonctions ultra-minces p <sup>+</sup> /n .....	20
I.3.2 Phénomènes physiques limitatifs .....	20
I.4 <u>Et demain ?</u> .....	21
<b>II. Les matériaux SiGe.....</b>	<b>23</b>
II.1 <u>Structures et propriétés cristallines (Silicium, Germanium, SiGe)</u> .....	23
II.1.1 Propriétés structurales .....	23
II.1.2 Paramètres de maille des alliages Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> .....	24
II.1.3 Température de fusion des alliages Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> .....	25
II.2 <u>Croissance de couches SiGe (et Germanium pur)</u> .....	26
II.2.1 Techniques de dépôt.....	26
II.2.2 Accord de maille, contrainte et épaisseur critique de relaxation .....	27
II.3 <u>Exemple de réalisation de couches de SiGe relaxées et sans défauts : les substrats virtuels</u> .....	31
II.4 <u>Effet de la contrainte, "ingénierie" de bandes : effet sur les propriétés structurales et électriques</u> .....	34
II.4.1 Evolution du gap (indirect) .....	34
II.4.2 Contrainte et manipulation de bande.....	36
<b>III. Vers les dispositifs MOS SiGe .....</b>	<b>39</b>
III.1 <u>Exemples d'applications</u> .....	39
III.1.1 Canal SiGe en compression biaxiale .....	39
III.1.2 Canal Silicium en tension biaxiale.....	40
III.1.3 Technologies émergentes d'amélioration de la mobilité .....	42
III.2 <u>Le "procédé INTEL"</u> .....	43
III.3 <u>Méthode de fabrication alternative</u> .....	45
<b>IV. Conclusion du chapitre.....</b>	<b>49</b>

**Chapitre 2 :****Caractérisations par Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire. Développement d'une méthode alternative pour l'analyse de couches (graduelles)  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ )..... 57**

<b>I. Principe de l'analyse et fonctionnement.....</b>	<b>58</b>
I.1 <u>Principe et appareillage.....</u>	58
I.1.1 L'émission secondaire.....	58
I.1.2 L'instrumentation SIMS, traitement des ions secondaires.....	59
I.2 <u>L'analyse SIMS en microélectronique.....</u>	62
<b>II. Problèmes et limites de l'analyse.....</b>	<b>65</b>
II.1 <u>Déformations des profils de concentrations induites par l'analyse.....</u>	65
II.2 <u>Cas des couches SiGe à fortes concentrations et/ou graduelles en Germanium.....</u>	67
<b>III. Etude des effets de matrice lors de l'analyse de matériaux SiGe. Développement d'une méthode alternative : L'analyse SIMS <math>\text{MCs}_2^+</math>.....</b>	<b>72</b>
III.1 <u>Problématique et état de l'art.....</u>	72
III.2 <u>Caractérisation des effets de matrice, développement d'une méthodologie d'analyse alternative pour les matériaux SiGe.....</u>	74
III.2.1 <u>Protocole expérimental.....</u>	75
III.2.1.1 Description des étalons.....	75
III.2.1.2 Conditions expérimentales d'analyses SIMS étudiées.....	77
III.2.2 <u>Variations des intensités secondaires sous bombardement <math>\text{O}_2^+</math> et <math>\text{Cs}^+</math>, effets de matrice.....</u>	77
III.2.2.1 Ions secondaires monoatomiques.....	77
III.2.2.2 Ions secondaires polyatomiques.....	78
III.2.3 <u>Variations de la vitesse d'érosion.....</u>	80
III.2.4 <u>Calibration des profils de concentration : quantification de la teneur en Germanium et estimation de la profondeur.....</u>	81
III.3 <u>Exemple d'analyse de la diffusion du Germanium dans le Silicium.....</u>	85
<b>IV. Conclusion du chapitre.....</b>	<b>87</b>

**Chapitre 3 :****Diffusion dans le Silicium et les alliages Silicium-Germanium et interdiffusion Ge-Si..... 91**

<b>I. Généralités.....</b>	<b>92</b>
I.1 <u>Lois de Fick, coefficient de diffusion et énergie d'activation.....</u>	92
I.2 <u>Les défauts ponctuels d'un matériau cristallin.....</u>	93
I.3 <u>Les mécanismes de diffusion.....</u>	96
I.3.1 <u>Lien défauts diffusion.....</u>	96
I.3.2 <u>Mécanismes lacunaires.....</u>	96
I.3.3 <u>Mécanismes interstitiels.....</u>	97
I.3.4 <u>Fractions d'interstitiels, exemple d'impuretés dans le Silicium.....</u>	98

<b>II. Etude bibliographique de la diffusion dans les alliages <math>\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x</math> (<math>0 \leq x \leq 1</math>) et de l'interdiffusion Ge-Si</b> .....	<b>101</b>
II.1 <u>Exemple du Bore</u> .....	101
II.1.1 Variation de la diffusivité avec la composition des films $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .....	102
II.1.2 Influence de l'état de contrainte des films .....	105
II.1.3 Bilan partiel .....	106
II.2 <u>Diffusion du Germanium dans le Silicium et auto-diffusion dans les alliages <math>\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x</math></u> .....	106
II.2.1 Diffusion dans le Silicium .....	107
II.2.2 Variation de l'autodiffusion avec la composition des films $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .....	109
II.2.3 Influence de l'état de contrainte des films .....	113
II.2.4 Bilan partiel .....	114
II.3 <u>Interdiffusion Germanium-Silicium</u> .....	115
<b>III. Etude expérimentale de l'interdiffusion Ge-Si à partir de sources solides Germanium sur Silicium</b> .....	<b>120</b>
III.1 <u>Mise en place, plan et principe de l'expérience</u> .....	120
III.1.1 Choix, description et fabrication des structures d'étude .....	120
III.1.2 Caractérisations « as-grown » .....	124
III.1.3 Détails expérimentaux .....	126
III.2 <u>Caractérisation et étude de l'interdiffusion Ge-Si</u> .....	129
III.2.1 Couches de Germanium non dopées .....	129
III.2.1.1 Analyses SIMS .....	129
III.2.1.2 Extraction des coefficients d'interdiffusion .....	131
III.2.1.3 Simulations et modélisation .....	140
III.2.1.4 Recuits thermiques rapides .....	143
III.2.2 Influences de phénomènes annexes .....	144
III.2.2.1 Recuits sous atmosphère nitrurée .....	144
III.2.2.2 Effets du dopage et/ou du gradient de Bore à l'interface Ge/Si .....	148
III.2.2.3 Effet de l'épaisseur des films de Germanium .....	151
<b>IV. Conclusion du chapitre</b> .....	<b>153</b>
<b>Chapitre 4 : Etudes structurales, gravure humide sélective et perspectives</b> .....	<b>161</b>
<b>I. Analyses TEM</b> .....	<b>162</b>
I.1 <u>Observations en « cross-section »</u> .....	162
I.2 <u>Observations en vues planes</u> .....	165
I.3 <u>Bilan partiel</u> .....	167
<b>II. Procédé de gravure humide de couches graduelles <math>\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x</math></b> .....	<b>168</b>
II.1 <u>L'attaque chimique sélective de matériaux SiGe</u> .....	168
II.2 <u>Protocole expérimental</u> .....	170
II.3 <u>Variations du taux de gravure, application à l'attaque chimique de couches graduelles SiGe</u> .....	172
II.3.1 Vitesse d'érosion, sélectivité et état de surface .....	172
II.3.2 L'attaque chimique sélective de couches graduelles SiGe .....	174
II.4 <u>Discussion et alternatives</u> .....	177

<b>III. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>182</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>187</b>
<b>Bibliographie générale.....</b>	<b>191</b>
<b>Production scientifique .....</b>	<b>203</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>205</b>



## **Introduction générale**

## Introduction générale

L'invention du transistor par William Shockley, John Bardeen, et Walter Brattain en 1947, qui valut à ces scientifiques l'obtention du prix Nobel de Physique en 1956, a entraîné naturellement l'avènement de la microélectronique. Depuis, l'amélioration des performances, mais aussi la réduction des dimensions des circuits intégrés (association de plusieurs composants sur un même substrat) n'a été qu'incessante. Alors qu'il y a plus de trente ans, les dimensions des transistors MOS à effet de champ (MOSFETs, exprimées par leur longueur de canal) étaient supérieures à plusieurs micromètres, l'amélioration extrême des appareillages et des étapes technologiques des procédés de fabrication assurent désormais la gravure, avec une grande finesse, de ces composants jusqu'à des longueurs de canal inférieures à 65 nm. Ainsi, une puce de 1 cm<sup>2</sup> peut aujourd'hui compter jusqu'à quelques dizaines de millions de transistors pour seulement quelques milliers dans les années 1970.

Bien que le tout premier transistor ait été fabriqué à partir de Germanium, le Silicium est actuellement le matériau semiconducteur prépondérant (plus de 90 %) dans la fabrication des composants de la microélectronique et, plus exactement aujourd'hui, de la nanoélectronique. Même si cet élément n'est pas le semiconducteur présentant les meilleures performances, notamment en terme de conduction électrique, plusieurs raisons expliquent son importante utilisation pour la fabrication de microprocesseurs par des fabricants tels qu'INTEL, IBM, AMD ou encore STMicroelectronics. L'une d'entre elles est l'abondance et la pureté de ce matériau qui permettent de réduire les coûts de fabrication, notamment des substrats massifs, à la différence des autres semiconducteurs. Mais, la plus importante est probablement la stabilité à haute température ainsi que les excellentes propriétés d'isolation électrique de l'oxyde de Silicium (SiO<sub>2</sub>) contrairement au cas du Germanium, matériau pour lequel l'oxydation de la surface peut induire une exodiffusion partielle en raison de l'instabilité thermique de son oxyde. De plus, le parfait contrôle et la maîtrise des procédés d'oxydation du Silicium rendent incontournable le couple Si/SiO<sub>2</sub> dans les architectures de type MOS complémentaire (CMOS).

Cependant, au fur et à mesure de la réduction des dimensions des composants de la microélectronique, permettant l'augmentation de leurs performances, les limites du Silicium sont progressivement atteintes et il devient de plus en plus difficile pour les fabricants de répondre aux exigences imposées par l'ITRS (« International Technology Roadmap for Semiconductors ») en utilisant ce matériau seul. Par exemple, les jonctions électriques des régions Source et Drain doivent être de plus en plus fines (jonctions « ultra-minces ») et de plus en plus dopées. Or, des phénomènes parasites peuvent rendre extrêmement difficile le contrôle de la profondeur de jonction. C'est le cas des transistors pMOS pour lesquels l'étape indispensable d'implantation ionique du Bore, accompagnée éventuellement d'une préamorphisation du substrat, induit une

diffusion accélérée et transitoire (TED) de ce dopant au cours des recuits d'activation électrique en raison de la création de hautes concentrations de défauts ponctuels interstitiels lors de l'étape d'implantation. La maîtrise de la diffusion de cette impureté et donc, des profondeurs de jonctions électriques  $p^+/n$  n'en est alors que plus délicate. Un autre point critique concerne l'oxyde de grille  $\text{SiO}_2$ . En effet, la réduction en taille des composants nécessite la diminution de son épaisseur, dont les valeurs ultimes atteintes aujourd'hui limitent ce matériau dans son rôle d'isolant électrique. Des courants de fuite (courants tunnels) peuvent alors apparaître, entraînant donc la dégradation des performances des dispositifs électroniques.

Afin d'assurer la continuation de la réduction en taille des composants de la microélectronique, tout en maintenant l'amélioration de leurs performances, plusieurs solutions ont été proposées. L'une d'entre elles consiste à intégrer de nouveaux matériaux compatibles avec le Silicium en conservant cet élément comme matériau de référence. Les composés issus de l'association d'éléments de la colonne 3 et 5 du tableau périodique des éléments (alliages binaires III-V tels que l'Arséniure de Gallium GaAs) présentent des propriétés bien plus performantes que le Silicium pur et sont fréquemment utilisés en photonique en raison, notamment, de leur gap direct. Cependant, leur coût important, mais aussi leur faible compatibilité avec le Silicium rendent leur utilisation relativement complexe en microélectronique. Ainsi, il existe actuellement peu de matériaux pouvant être « facilement » intégrés dans les technologies MOS sur Silicium standards.

En revanche, le Germanium possède la même structure cristalline que le Silicium et ses propriétés de transport de charge sont bien meilleures que ce dernier élément, avec également une énergie de bande interdite indirecte bien moins importante. De plus, ces deux matériaux présentent un désaccord de maille (misfit) voisin de 4,17 % rendant ainsi possible la formation d'alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  dans la gamme complète de concentrations en Germanium (i.e.  $0 < x < 1$ ). Ainsi, la grande compatibilité du Silicium et du Germanium, mais aussi les efforts effectués au cours des trente dernières années sur les procédés de dépôt de matériaux SiGe sur substrats Silicium, assurent aujourd'hui la réalisation d'hétérostructures de type SiGe/Si de haute pureté cristalline, stables thermiquement et dont les propriétés électriques sont nettement plus importantes que celles du Silicium massif tout en limitant les coûts de production. A titre d'exemple, ces matériaux ont progressivement été introduits au cours des années 1990 dans les transistors à hétérojonctions (HBT) et ont permis une augmentation extrême des performances de ces composants usuels de la microélectronique. Une autre propriété remarquable de ces matériaux est la possibilité de pouvoir contrôler la contrainte, naturellement induite jusqu'à une certaine épaisseur des films (épaisseur critique), pour former des structures à forte mobilité en raison de la modification des structures de bande des couches par rapport aux mêmes matériaux relaxés.

Actuellement, l'ingénierie de contrainte à partir de l'intégration de matériaux SiGe, est de plus en plus répandue dans les dispositifs de type CMOS. Récemment, INTEL a pu fabriquer des



transistors pMOS dont les régions Source et Drain, constituées de couches SiGe contraintes, permettent d'exercer une compression uniaxiale sur le canal de conduction Silicium. Cette propriété permet une forte augmentation de la mobilité des trous par rapport aux « transistors pMOS classiques », ceci quelque soit l'intensité du champ électrique vertical. Récemment, la société STMicroelectronics a proposé une méthode de fabrication alternative de telles structures à partir de sources solides sacrificielles de Germanium et représente le point de départ de ce travail.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans le contexte de l'introduction de matériaux SiGe pour la continuation de l'amélioration des performances des dispositifs CMOS, tout en suivant la réduction de leur dimension. Plus exactement, nous présentons dans ce manuscrit les résultats que nous avons obtenus sur l'étude et l'analyse du phénomène d'interdiffusion Ge-Si qui fut le cœur de nos expérimentations. Nos résultats pourront ainsi servir à la réalisation de transistors pMOS dont les parties Source et Drain seront formées de couches graduelles SiGe. L'ensemble de nos travaux a été effectué en collaboration étroite entre le LAAS-CNRS, la société STMicroelectronics et le CEA-LETI.

Dans un premier chapitre, après avoir exposé brièvement l'évolution des technologies de la microélectronique, nous présenterons les difficultés rencontrées aujourd'hui pour assurer l'amélioration des performances des composants ainsi que les solutions actuellement envisagées dont fait partie l'intégration des matériaux SiGe. Nous détaillerons ensuite les propriétés structurales et électriques des alliages SiGe ainsi que leur évolution en fonction de la composition et de l'état de contrainte des couches. Finalement, nous donnerons quelques exemples de « dispositifs SiGe » émergents et présenterons le contexte et les objectifs de notre étude.

Le deuxième chapitre sera orienté sur la méthodologie de caractérisation chimique par Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS). En raison d'importants effets de matrice, l'analyse de matériaux SiGe nécessite le développement d'une méthode SIMS spécifique. Dans ce sens, nous présenterons la méthodologie alternative que nous avons développée à partir de la détection d'ions secondaires polyatomiques. Des exemples de résultats seront également exposés.

Au cours du troisième chapitre, nous donnerons tout d'abord les éléments de théorie nécessaires à la compression de la diffusion dans les solides, ainsi que le rôle fondamental que jouent les défauts ponctuels sur la migration des espèces atomiques dans un matériau cristallin et en particulier dans le Silicium. Nous présenterons, en suivant une étude bibliographique détaillée, les modifications relativement importantes des mécanismes de diffusion lorsque le Silicium est remplacé par des alliages SiGe. Les effets de la composition et de l'état de contrainte des couches seront exposés. Une telle étude est d'une importance capitale pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Finalement, nous présenterons les résultats obtenus à partir de traitements physico-chimiques de structures Ge/Si fabriquées à partir de dépôts en phase vapeur (CVD) de

couches monocristallines de Germanium. En se basant sur nos résultats, nous proposerons un modèle physique permettant de reproduire le phénomène d'interdiffusion Ge-Si et dans lequel seront intégrés divers effets pouvant avoir un rôle majeur sur ce processus de migration atomique. L'influence du dopage Bore sera également étudiée.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous effectuerons une étude structurale, à partir d'analyses en microscopie électronique à transmission (TEM), des couches graduelles SiGe formées au cours des recuits thermiques. Nous montrerons une importante évolution des défauts structuraux. Dans un second temps, nous présenterons le procédé de gravure de matériaux SiGe que nous avons développé au LAAS-CNRS ainsi que les résultats obtenus lors du traitement chimique d'échantillons spécifiques. Nous terminerons ce chapitre en exposant le bilan de nos travaux ainsi que les alternatives envisagées, notamment l'utilisation de couches polycristallines de Germanium à la place du même matériau monocristallin.



## **Chapitre 1 :**

# **Des dispositifs électroniques Silicium vers l'intégration de nouveaux matériaux**

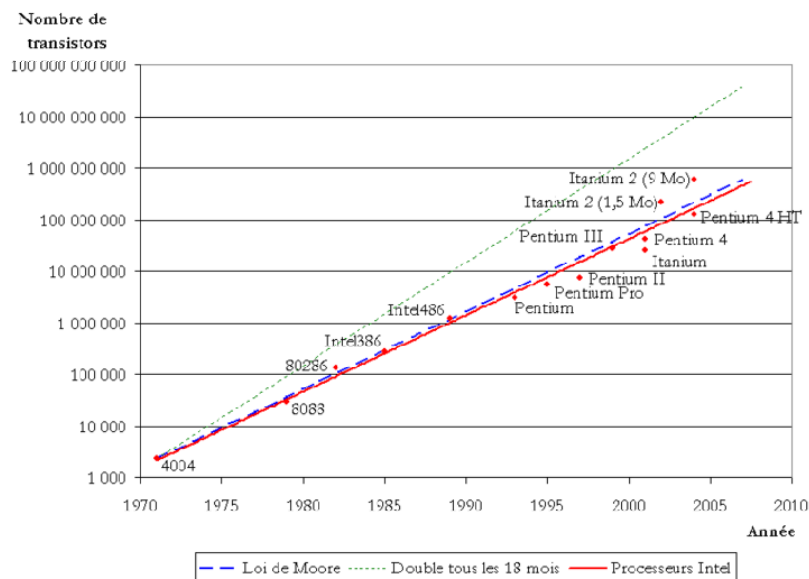
# Chapitre 1 : Des dispositifs électroniques Silicium vers l'intégration de nouveaux matériaux

## I. Etat de l'art, problématique

L'intégration de nouveaux matériaux dans les technologies CMOS devient aujourd'hui indispensable afin de repousser les limites actuellement atteintes dans le cas des dispositifs standards Silicium. A partir d'un rappel sur l'évolution et les propriétés des composants MOS, nous présenterons brièvement dans cette partie l'importance et les avantages que peuvent avoir les alliages SiGe sur la continuation de l'amélioration des performances des technologies de la microélectronique.

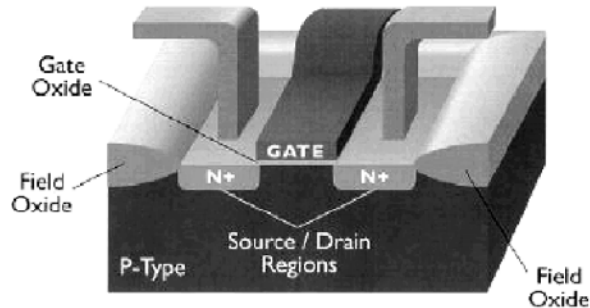
### I.1 La loi de Moore, historique et évolution des dispositifs

L'abondance, la pureté, la stabilité thermique mais également et surtout la maîtrise et le contrôle de son oxydation ont fait du Silicium le matériau fondamental pour la fabrication des dispositifs électroniques et microélectroniques. Au cours des quarante dernières années, la réduction en taille des composants issus des technologies MOS (« Metal Oxide Semiconductor ») a été orientée principalement en suivant une loi empirique afin d'augmenter la productivité, améliorer les performances et réduire les coûts de fabrication des dispositifs électroniques qui sont par exemple aujourd'hui les éléments essentiels des micro-ordinateurs. Cette loi prédictive, établie en 1965 par Gordon Moore, est plus connue sous le nom de Première Loi de Moore [MOOR65].



**Figure 1.1** : Loi de Moore et évolution de la technologie Silicium dans le cadre des processeurs Intel.

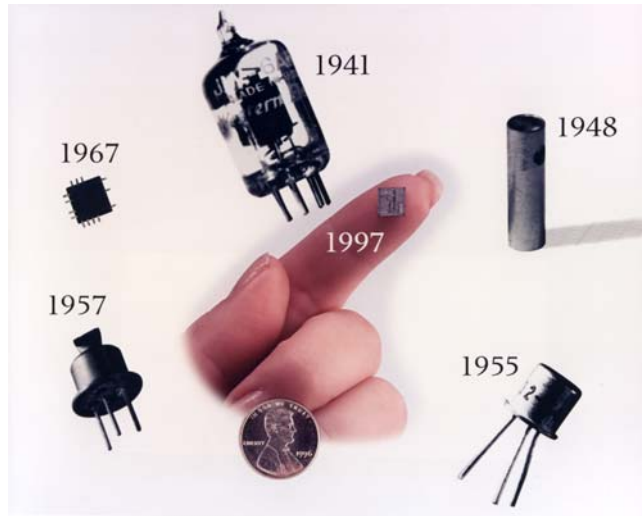
La première hypothèse de Gordon Moore a été réévaluée par le même auteur en 1975 [INT05] en posant comme prédiction que le nombre de transistors des microprocesseurs fabriqués sur une puce de Silicium doublait tous les deux ans. Cette correction, la (seconde) loi de Moore proprement dite (Figure 1.1, courbe bleue), a su prédire avec une incroyable justesse les évolutions de la technologie Silicium en microélectronique et est devenue de fait le « guide de route » de sociétés telles qu'IBM ou INTEL et reste, de nos jours, un objectif à atteindre.



**Figure 1.2 :** Schéma de principe d'un transistor MOS de type n.

Lors des quarante dernières années, l'industrie des semiconducteurs s'est orientée à augmenter le nombre de dispositifs sur une puce électronique et à améliorer les performances des transistors principalement en réduisant simplement la longueur du canal, l'épaisseur de l'oxyde de grille et les profondeurs de jonction électrique des régions Source et Drain des composants de type MOSFET (Figure 1.2) [BUSS05]. A titre d'exemple, la longueur de canal, qui était de l'ordre de quelques micromètres au cours des années 70, est devenue voisine de quelques centaines de nanomètres lors des années 90 pour atteindre aujourd'hui des dimensions de 65 nm voire 45 nm en production.

Ces évolutions en taille, guidées par l'ITRS (« International Technology Roadmap for Semiconductors »), permettent aujourd'hui la fabrication de puces électroniques sur substrat Silicium de quelques centimètres carrés de surface et dans lesquelles sont gravés quelques centaines de millions de composants électroniques (transistors en particulier, Figure 1.3). Le Pentium 4 Prescott d'INTEL contenait par exemple en 2004 environ 125 millions de transistors.



**Figure 1.3 :** Illustration de la réduction en taille des composants microélectroniques au cours des 60 dernières années. De nos jours, un microprocesseur compte plusieurs millions voire centaines de millions de transistors.

Cependant, la miniaturisation représente actuellement un défi difficile pour la communauté scientifique, le Silicium atteignant aujourd'hui ses limites physiques. Des effets quantiques, parasites (effet de canal court, courant de fuite de grille ou des jonctions électriques...) perturbent de plus en plus le bon fonctionnement des dispositifs électroniques. Une des solutions proposées pour repousser les limites du Silicium consiste à lui intégrer de nouveaux matériaux. C'est le cas par exemple des diélectriques « High k » qui de part leur haute permittivité diélectrique permettent la réalisation d'oxydes de grille beaucoup plus épais que ceux en  $\text{SiO}_2$  et assurent donc la limitation des courants de fuite de grille. Cependant, des instabilités thermiques et d'interface avec le Silicium demeurent, mais ces matériaux devraient être intégrés dans les prochaines générations de transistors [VELO07], puisqu' en raison de la diminution permanente des dimensions, l'oxyde de grille atteint aujourd'hui des épaisseurs tellement fines que des effets tunnels sont inévitables et provoquent des courants de fuite trop importants. D'autres matériaux tels que les alliages SiGe (voire le Germanium pur), déjà étudiés depuis les années 80 et dont les propriétés cristallines permettent d'exercer des forces mécaniques sur le Silicium, sont de plus en plus intégrés dans les nouveaux dispositifs électroniques. En effet, après avoir été utilisé pour la réalisation du premier transistor par l'équipe de William Bradford Shockley [SHOC64], le Germanium a été rapidement abandonné en raison notamment de la relative instabilité thermique (et en solution aqueuse) de son oxyde et également de son coût élevé. Son regain actuel d'intérêt réside principalement dans la supériorité de la mobilité des électrons et des trous par rapport au Silicium, mais également dans la possibilité d'induire des contraintes en l'associant avec le Silicium pour former des alliages de type  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  et donc de pouvoir contrôler (augmenter) la mobilité des porteurs de charge et ainsi améliorer les propriétés de transport électrique des dispositifs électroniques [HALL06], [LEE05]. Une étude détaillée de

ce type de matériau sera présentée par la suite.

Comme nous le verrons par la suite, l'utilisation de matériaux SiGe dans les régions Source et Drain de transistors MOSFET peut permettre l'amélioration des performances de ces composants et fait l'objet de nos investigations au cours de ce travail de thèse. Il nous paraît donc nécessaire de présenter les propriétés des jonctions électriques ainsi que les limites atteintes par les jonctions ultra-minces Silicium.

## I.2 Les jonctions électriques des régions S/D d'un transistor à effet de champ

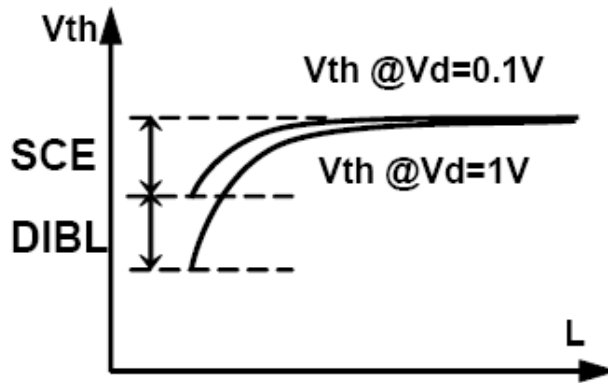
### **I.2.1 Principe de fonctionnement**

Les jonctions électriques p/n ou n/p sont des parties essentielles des transistors MOSFET. Elles représentent le réservoir de porteurs de charge (trous ou électrons confinés dans chacune des zones) du composant et sont séparées par le canal qui représente ainsi une barrière de potentiel contrôlée par l'électrode de grille. Lorsque une tension seuil  $V_{th}$  est atteinte au niveau de la grille (principe de fonctionnement d'une capacité MOS), une couche d'inversion se forme au niveau du canal de conduction (i.e. entre les régions Source et Drain) permettant le passage des porteurs d'un réservoir à l'autre lorsque le Drain est polarisé par rapport à la Source (polarisation de Drain, généralement la Source et le substrat sont reliés à la masse).

### **I.2.2 Phénomènes parasites du transistor fortement submicronique**

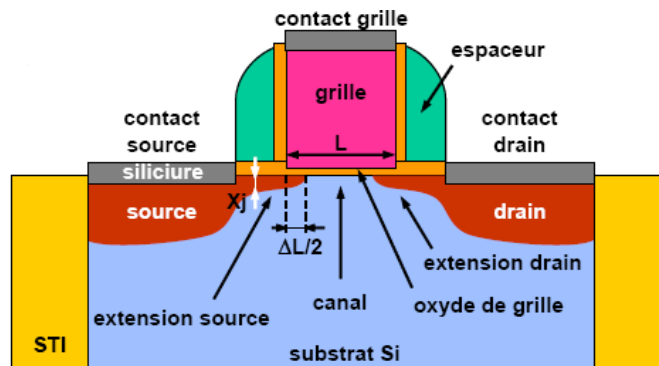
Dans un transistor à canal long ( $L > 1 \mu\text{m}$ ), le profil du potentiel en surface est pratiquement plat sur l'ensemble de la longueur de grille. En réduisant cette dimension, il peut être complètement perturbé par les zones de charge d'espace des jonctions électriques Source/Substrat et Substrat/Drain [SKOT00]. Ces zones se rapprochent de plus en plus jusqu'à se recouvrir en partie et la charge de déplétion dans le canal est alors en grande partie contrôlée par les jonctions et non par la grille. L'inversion sera donc atteinte plus rapidement puisque la déplétion sera déjà induite par les jonctions. On parle d'effet canal court (SCE ou « Short Channel Effect », Figure 1.4) qui se traduit par une diminution de la tension seuil lorsque la longueur de grille est réduite. Bien qu'indépendant de la polarisation du Drain  $V_d$ , cet effet est amplifié lorsque  $V_d$  augmente. Il s'agit alors de l'effet Drain (DIBL ou « Drain Induced Barrier Lowering ») qui résulte d'un abaissement supplémentaire de la tension seuil (Figure 1.4). Ces effets se traduisent généralement par une augmentation du courant de fuite ( $I_{off}$ ).





**Figure 1.4 :** Evolution de la tension seuil pour des longueurs de canal submicroniques. Représentation des effets canal court (SCE) et drain (DIBL) [CHANE05].

Afin de minimiser l'influence des régions Source et Drain sur le contrôle exercé par l'électrode de grille il faut réduire au maximum la profondeur des ces jonctions électriques [MATH87]. Cependant, cela n'est pas suffisant pour éviter l'apparition d'autres effets parasites, comme la génération des « porteurs chauds ». Pour y remédier, des jonctions intermédiaires entre le canal et les régions Source et Drain sont créées. Il s'agit des extensions des parties Source et Drain caractérisées par leur profondeur de jonction électrique  $x_j$  (Figure 1.5).



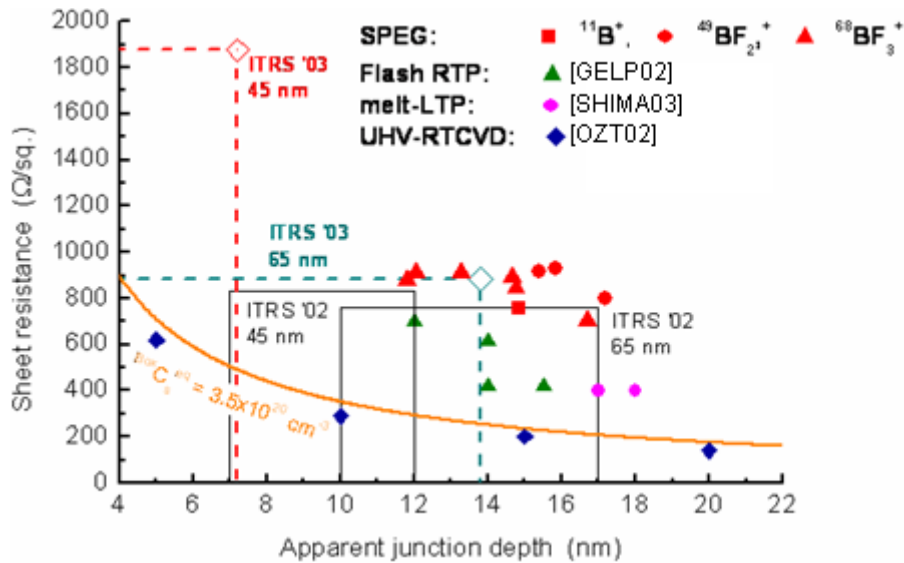
**Figure 1.5 :** Schéma d'un transistor MOS submicronique conventionnel. Les extensions Source et Drain sont les plus petites jonctions électriques de la structure [CHANE05].

### I.2.3 Résistance par carré

La qualité d'une jonction électrique issue de la technologie CMOS peut être donnée par sa résistance carrée exprimée en Ohms/carré (ou Ohms/square, équation 1.1 dans le cas d'une jonction parfaitement rectangulaire) où,  $q$ ,  $N$ ,  $\mu$  et  $x_j$  sont respectivement la charge élémentaire ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C), la concentration d'atomes dopants ( $N_A$  dans le cas d'accepteurs et  $N_D$  pour les donneurs), la mobilité des porteurs de charge (trous ou électrons) et la profondeur de jonction électrique des extensions Source et Drain.

$$R_s = \frac{1}{|q \cdot N \cdot \mu \cdot x_j|} \quad \text{(Equation 1.1)}$$

Les objectifs imposés par l'ITRS tendent vers des profondeurs de jonctions de plus en plus fines, tout en conservant des valeurs de résistance carrée acceptables. En effet, la diminution imposée de  $x_j$  entraîne une augmentation des valeurs de  $R_s$ . Ainsi, afin d'évaluer la qualité d'une jonction électrique, il faut donc optimiser simultanément ces deux paramètres. Finalement, la « figure de mérite » la plus couramment utilisée pour juger de la qualité d'une jonction est donnée par le diagramme  $R_s$  en fonction de  $x_j$  (Figure 1.6).



**Figure 1.6 :** Diagramme  $R_s(x_j)$ . Comparaison entre les valeurs imposées par l'ITRS en 2002 et 2003 pour les technologies 65 et 45 nm et des données issues de la littérature dans le cadre de jonctions p+/n avec le Bore comme dopant.

Afin de respecter les avancées technologiques, la tendance s'oriente donc vers la réalisation de jonctions électriques de plus en plus minces, comme nous l'avons précisé précédemment, mais également de plus en plus dopées afin de satisfaire aux exigences de l'ITRS.

### I.3 Les jonctions "ultra-minces" fortement dopées

Comme nous l'avons vu, la réduction en taille nécessite de former des extensions Source et Drain de plus en plus fines et fortement dopées. On parle alors de jonctions ultra-minces (USJ ou « Ultra Shallow Junctions »). En suivant ces directives, la réalisation de jonctions ultra-minces n<sup>+</sup>/p est à la portée des moyens technologiques d'aujourd'hui. Il existe en effet plusieurs dopants de type n (atomes issus de la colonne 5 de la classification périodique des éléments) ayant une solubilité limite relativement importante dans le Silicium. C'est le cas par exemple de l'Arsenic qui, en plus de sa masse atomique importante (facilitant l'implantation ionique à des énergies

supérieures généralement à 1 keV) et de sa faible diffusivité au cours des recuits d'activation électrique post-implantation, permet d'atteindre de forts niveaux de dopage [PARK92]. En revanche, dans le cas de la fabrication de jonctions ultra-minces  $p^+/n$ , seul le Bore permet d'atteindre des concentrations de dopants électriquement actifs acceptables. Les autres dopants de type p (issus de la colonne 3) ne sont pas suffisamment solubles dans le Silicium. C'est donc naturellement qu'au cours des dernières années les recherches et avancées technologiques se sont orientées vers l'étude et la formation de ce type de jonctions électriques.

### **I.3.1 Fabrication des jonctions ultra-minces $p^+/n$**

Généralement, les jonctions électriques ultra-fines  $p^+/n$  sont fabriquées par implantation ionique du Bore suivi d'un recuit thermique d'activation électrique (passage de l'atome dopant en site substitutionnel) le plus souvent par RTA (« Rapid Thermal Annealing »). En raison de sa faible masse atomique, le Bore doit cependant être implanté à de très basses énergies, le plus souvent inférieures à 1 keV. De plus, afin de limiter, voire d'éliminer des effets de canalisation des atomes implantés le long des directions de bas indice, une étape technologique supplémentaire peut devenir nécessaire. Il s'agit de la préamorphisation du substrat par bombardement d'ions lourds, électriquement neutres, généralement  $Ge^+$ . D'autres techniques de fabrication telles que le dopage par plasma ou laser et la diffusion à partir d'une source solide existent, mais ne seront pas détaillées ici [HEB03].

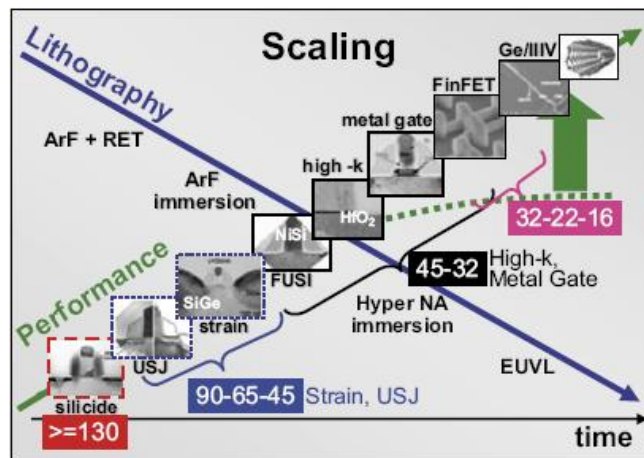
### **I.3.2 Phénomènes physiques limitatifs**

Les étapes de préamorphisation ou d'implantation ionique ne sont pas sans dommage pour le substrat mais surtout pour le contrôle de la formation des jonctions ultra-minces. En effet, elles peuvent entraîner une sursaturation des défauts ponctuels (interstitiels et lacunes) du cristal et donc la formation de défauts étendus (défauts  $\{113\}$ , boucles de dislocations, clusters...) au cours des recuits thermiques d'activation [CLAV03], [CRIS06], [BONI07]. En plus de possibles altérations sur les performances des jonctions élaborées, ces défauts peuvent introduire des phénomènes physiques hors équilibre rendant le contrôle de la profondeur de jonction très difficile à réaliser. Par exemple, les étapes technologiques de préamorphisation du substrat et d'implantation ionique induisent une sursaturation de défauts interstitiels, provoquant alors une accélération anormale de la diffusion du Bore (TED ou « Transient Enhanced Diffusion ») au cours des recuits d'activation. En effet, la diffusion de ce dopant est directement liée à la concentration de ce type de défaut. Ce phénomène physique est l'un des principaux problèmes que rencontre aujourd'hui la communauté scientifique pour la réalisation de jonctions ultra-minces  $p^+/n$  et a fait l'objet de nombreuses études au cours des quinze dernières années. Des solutions pour limiter la TED du Bore ont été cependant proposées, comme par exemple la co-implantation du Fluor qui permet de piéger indirectement les atomes interstitiels et donc de diminuer la diffusivité du Bore [PAUL06], ou encore l'incorporation de cavités par implantation d'Hélium qui auront pour rôle de capturer les défauts interstitiels introduits par la

préamorphisation et l'implantation ionique et ainsi ralentir la diffusion du Bore [MARC07]. Cependant, ces phénomènes ne sont pas les seuls effets limitatifs, en effet, afin de répondre aux exigences de l'ITRS, il est nécessaire d'activer électriquement le Bore au-delà de sa solubilité limite dans le Silicium. Une possibilité peut être d'effectuer des recuits « spike » ou « flash » [Lerch05]. Ainsi, nous pouvons cependant voir qu'en raison des problèmes énoncés et la nécessité des avancées technologiques, le Silicium en est probablement à « ses dernières heures ».

#### I.4 Et demain ?

Le Silicium atteignant aujourd'hui ses limites physiques notamment sur la fabrication des jonctions ultra-minces  $p^+/n$ , industriels et chercheurs s'intéressent de plus en plus, comme nous l'avons vu précédemment, à incorporer de nouveaux matériaux soit par exemple pour palier aux problèmes de courant de fuite de grille (diélectriques à haute permittivité) mais également, et c'est ce qui nous intéresse dans ce travail, à combiner le Silicium et le Germanium pour former des alliages de type SiGe. La Figure 1.7 présente les possibles avancées pour les futures technologies CMOS. L'incorporation d'alliages SiGe, pour une utilisation en ingénierie de contrainte, est une option clairement envisagée d'un point de vue industriel pour les technologies 65, 45 voire 32 nm. La fabrication des jonctions ultra-minces devrait probablement être remise en question pour les futures générations.



**Figure 1.7:** Options technologiques de réduction en taille et d'amélioration des performances pour la technologie CMOS. L'introduction de matériaux SiGe (par exemple dans les régions Source et Drain) succède à la formation de jonctions électriques ultra-minces [VELO07].

Lors des cinquante dernières années, la miniaturisation des composants s'effectuait traditionnellement « partie par partie » (étude des jonctions électriques Source et drain, du canal, de la grille, de l'oxyde de grille...). L'utilisation de matériaux SiGe peut pour la première avoir un double rôle. En effet, l'introduction de ce type d'alliage dans les parties Source et Drain des

transistors MOS de type p peut permettre à la fois de s'affranchir des problèmes de solubilité limite (la mobilité des porteurs est beaucoup plus grande dans ces matériaux que dans le Silicium pur, les valeurs de résistance carrée en sont donc limitées) mais également, du fait du désaccord de maille, d'améliorer les propriétés de transport électrique dans le canal (ingénierie de bande).

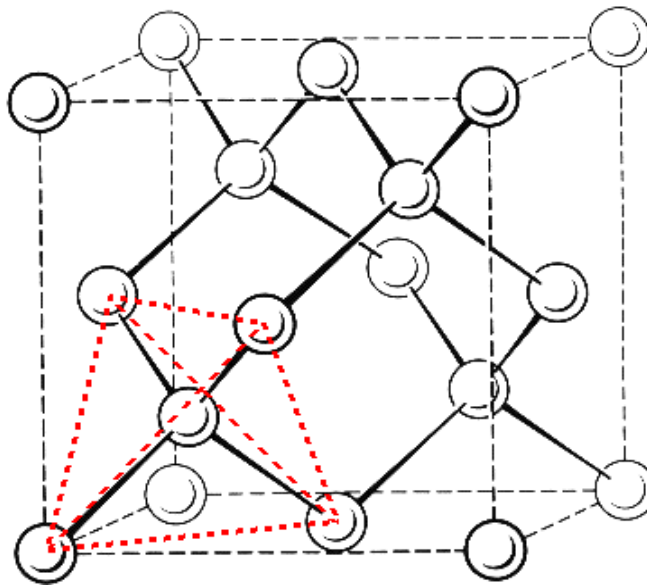
## II. Les matériaux SiGe

Du fait de sa grande compatibilité avec le Silicium (les deux éléments sont intégralement miscibles), de son désaccord de maille permettant des effets de contrainte des alliages SiGe sur les structures de bande, mais également des plus grandes mobilités des porteurs de charge électrique (trous et électrons) et de son plus faible gap, le Germanium est peu à peu (ré)introduit dans les technologies CMOS afin de repousser les barrières technologiques que rencontrent aujourd'hui les dispositifs Silicium. Nous présenterons dans cette partie les différentes propriétés (d'un point de vue structural et électrique) des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ainsi que les procédés de croissance industriels (essentiellement les dépôts en phase vapeur) avec comme exemple la fabrication de structures particulières.

### II.1 Structures et propriétés cristallines (Silicium, Germanium, SiGe)

#### II.1.1 Propriétés structurales

Le Silicium et le Germanium sont tous deux issus de la colonne 4 du tableau périodique des éléments et cristallisent suivant une structure diamant (réseau de Bravais Cubique à Faces Centrées, Figure 1.8).



**Figure 1.8 :** Schéma de la structure cristal diamant. Chaque atome est lié à ses 4 plus proches voisins (à une distance de  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ , avec  $a$  comme paramètre de maille) par des liaisons covalentes sur un tétraèdre. Tous les électrons de valence participent à la liaison (propriété de l'isolant, cas du Silicium et du Germanium).

Ces deux éléments sont intégralement solubles l'un dans l'autre rendant possible la formation

d'alliages de type  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) cristallisant suivant la même structure tout en restant extrêmement stables en température (pas de formation de précipités ni de changement de phase au cours de traitements thermiques). Le Tableau 1.1 présente les principales propriétés structurales du Silicium et du Germanium à température ambiante.

	Silicium	Germanium
Paramètre de maille (nm)	0,5431	0,56575
Densité (Atomes. $\text{cm}^{-3}$ )	$5 \cdot 10^{22}$	$4,42 \cdot 10^{22}$
Rayon atomique (Å)	0,117	0,122
Structure cristalline	Diamant (CFC)	Diamant (CFC)
Gap indirect (eV)	1,1	0,66
Mobilité des électrons ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	1500	3900
Mobilités des trous ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	450	1900

**Tableau 1.1 :** Principales propriétés structurales et électriques du Silicium et du Germanium à température ambiante. Les deux espèces atomiques présentent un désaccord de maille (misfit) de l'ordre de 4,17 % (les valeurs de gap et des mobilités sont respectivement issues de [BRAUN58] et [HALL06]).

### II.1.2 Paramètres de maille des alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

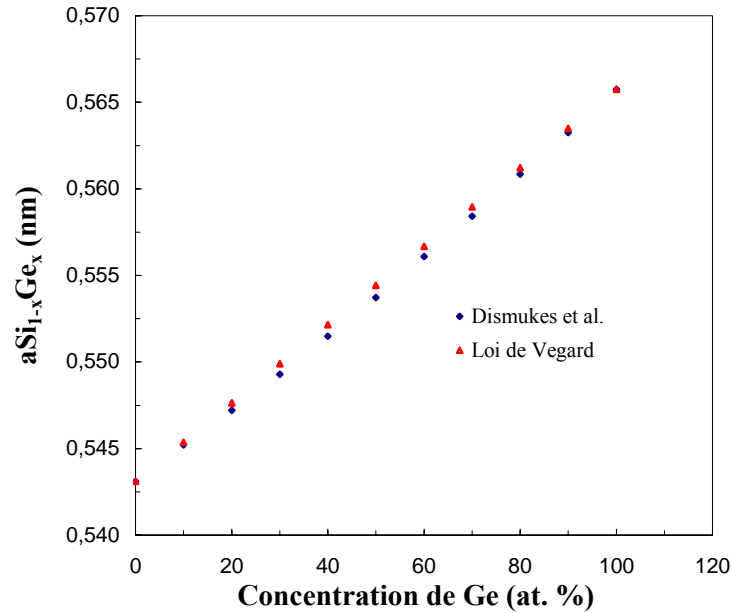
Le faible écart de maille entre le Germanium et le Silicium permet de combiner ces deux éléments afin d'obtenir des alliages dont l'exploitation des propriétés peut aboutir à l'amélioration des performances des dispositifs électroniques. Variant linéairement avec la teneur en Germanium [LOGAN64], le paramètre de maille des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  peut être approximé par une loi de Vegard (équation 1.2).

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = a_{\text{Si}} \cdot (1 - x) + a_{\text{Ge}} \cdot x \quad \text{(Equation 1.2)}$$

Les données les plus complètes concernant la mesure du paramètre de maille des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  sont issues des travaux de Dismukes et al. dans lesquels de faibles déviations par rapport à la loi de Vegard sont mises en évidence (Figure 1.9) [DISM64]. En utilisant les données expérimentales issues de Dismukes et al., une relation parabolique peut être déterminée pour évaluer avec une grande précision le paramètre des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (équation 1.3) [HERZ99].

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = 0.002733 \cdot x^2 + 0.01992 \cdot x + 0.5431(\text{nm}) \quad \text{(Equation 1.3)}$$

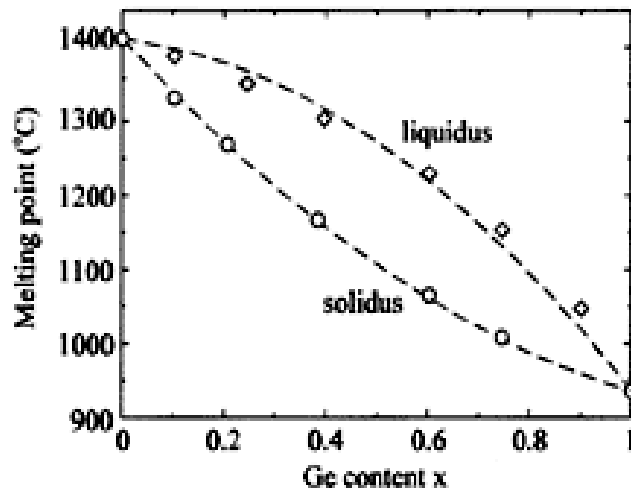
Cependant, au vu des faibles écarts relevés (Figure 1.9), nous considérerons dans la suite de ce travail que les valeurs du paramètre de maille du système SiGe issues de la loi de Vegard sont de très bonnes approximations. Le lecteur intéressé pourra se reporter aux informations supplémentaires sur cet aspect (essentiellement du point de vue de l'arrangement atomique local et de la composition des alliages SiGe), disponibles dans la littérature [HERZ99].



**Figure 1.9** : Illustration graphique des écarts des valeurs des paramètres de maille des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  déterminées par Dismukes et al. et calculées par la loi de Vegard (équation 1.2).

### II.1.3 Température de fusion des alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Les températures de fusion du Silicium et du Germanium sont respectivement voisines de 1412 °C et 937 °C (il est possible de trouver d'autres valeurs dans la littérature, par exemple 1414 °C et 938,3 °C [HERZ99]).



**Figure 1.10** : Evolution de la température de fusion (courbes « liquidus-solidus ») des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  en fonction de la teneur en Germanium [STOHR39].

La température de fusion des composés  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  peut être évaluée à partir d'une interpolation



parabolique de la courbe solidus (équation 1.4) [STOHR39].

$$T_s \approx 1412 - 738.x + 263.x^2 (\text{°C}) \quad \text{(Equation 1.4)}$$

Nous pouvons constater que pour des alliages SiGe à forte teneur en Germanium (i.e. > 60 at.%), les traitements thermiques à très haute température (> 1000 °C) ne pourront être réalisés en raison d'un possible changement de phase.

## II.2 Croissance de couches SiGe (et Germanium pur)

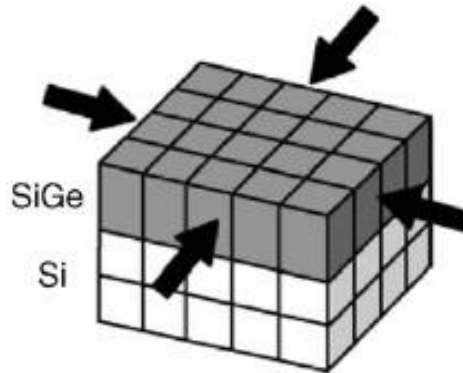
### II.2.1 Techniques de dépôt

Les procédés de dépôt sur un substrat monocristallin (dans notre cas Silicium orienté (001)) permettent la fabrication de couches (nous nous intéresserons dans ce travail au Germanium pur et aux couches SiGe) cristallines d'épaisseurs pouvant varier de quelques nanomètres à quelques micromètres. Plusieurs techniques de déposition existent, mais les deux principalement utilisées sont aujourd'hui l'épitaxie par jet moléculaire (MBE ou « Molecular Beam Epitaxy ») et les dépôts en phase vapeur (CVD ou « Chemical Vapor Deposition »). Les étapes de dépôt restent cependant des opérations complexes, par exemple, les premières couches SiGe avec une haute qualité cristalline furent seulement obtenues en 1975 par épitaxie par jet moléculaire [KASP75]. Les contraintes emmagasinées par les couches épitaxiées peuvent conduire à la formation de films inhomogènes (croissance 2D-3D, ondulations de surface, génération de dislocations...) et donc non exploitables d'un point de vue industriel.

La technique CVD est aujourd'hui la plus couramment utilisée dans les technologies CMOS et bipolaires. Elle permet l'obtention de couches  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  de très bonne qualité structurale [DPAUL99]. Les gaz sources employés sont généralement le Silane ( $\text{SiH}_4$ ) et le Germane ( $\text{GeH}_4$ ). D'autres gaz tels le Disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ), le Dichlorosilane ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ), le Dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) ou encore l'acide chlorhydrique (HCl) peuvent également être employés pour améliorer les cinétiques de croissance, la sélectivité ou encore limiter la rugosité. Le dopage des couches peut s'effectuer par implantation ionique ou lors de la croissance (dopage in-situ) en utilisant le Diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) pour l'obtention de films de type p, et l'Arsine ( $\text{AsH}_3$ ) ou la Phosphine ( $\text{PH}_3$ ) pour les couches de type n. La croissance peut avoir lieu sous des pressions variant de quelques  $10^{-5}$  Torr jusqu'à la pression atmosphérique. Ainsi, plusieurs techniques de dépôt en phase vapeur sont différenciées par la pression utilisée (par exemple : « Ultra High Vacuum CVD », « Low Pressure CVD » ou encore Reduced Pressure CVD ». La température de croissance dépend non seulement de la pression, mais aussi de la teneur en Germanium des couches déposées afin de limiter les phénomènes de rugosité d'interface ou encore de croissance 3D [PIDD92]. Il est également important de préciser que des phénomènes d'interdiffusion Ge-Si peuvent avoir lieu, limitant alors la formation d'hétérostructures SiGe/Si ayant une interface parfaitement abrupte.

## II.2.2 Accord de maille, contrainte et épaisseur critique de relaxation

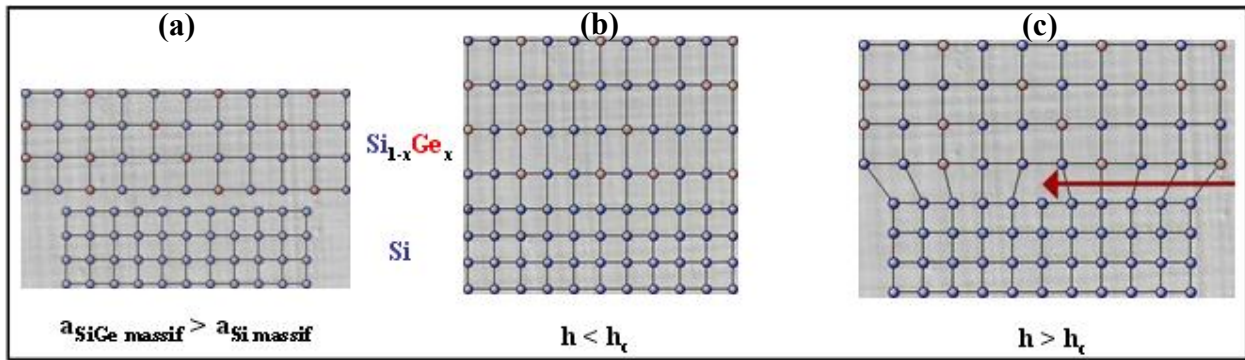
Le Germanium et le Silicium présentent un désaccord de maille de l'ordre de 4,17 % ( $a_{\text{Ge}} > a_{\text{SiGe}} > a_{\text{Si}}$ ). La croissance de matériaux  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  sur un substrat Silicium monocristallin ne peut donc se faire sans que la couche déposée subisse un certain nombre de déformations (parallèles ou perpendiculaires) et emmagasine une quantité croissante d'énergie élastique. En effet, le matériau déposé doit adapter son paramètre de maille à celui du substrat.



**Figure 1.11 :** Représentation schématique d'une couche SiGe en compression biaxiale obtenue par croissance pseudomorphique sur un substrat Silicium monocristallin [SHIR05].

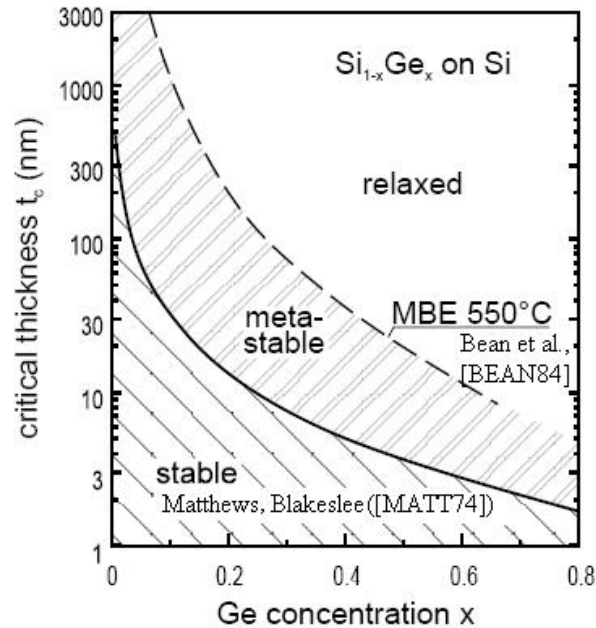
Dans le cas de la croissance d'alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , le matériau en cours de croissance subira donc une contrainte en compression dans le plan de la couche ( $a_{//} < a_{\text{SiGe massif}}$ ) et une dilatation du paramètre de maille dans le plan parallèle à la direction de croissance ( $a_{\perp} > a_{\text{SiGe massif}}$ ) (Figure 1.11) en raison de la déformation du réseau cristallin.

Lorsqu'une couche de SiGe croît en adaptant son paramètre de maille à celui du substrat et en subissant donc des déformations par contrainte, on parle de croissance pseudomorphique. Une telle croissance n'est cependant possible que si l'épaisseur du film déposé reste inférieure à une épaisseur  $h_c$  dite critique. Lorsque l'épaisseur du film devient supérieure à l'épaisseur critique, l'énergie accumulée par le système devient trop importante et celui-ci tend à minimiser son énergie totale par relaxation de la contrainte induite. Des défauts structuraux sont ainsi susceptibles d'apparaître (Figure 1.12). L'épaisseur critique représente donc en quelque sorte la limite maximale d'énergie que peut emmagasiner le système lors de la croissance en s'adaptant au réseau cristallin imposé par le substrat, avant de subir des déformations structurales réversibles ou irréversibles.



**Figure 1.12** : Dépôt d'un film SiGe de paramètre de maille massif supérieur à celui du Silicium (a). Le film déposé est en contrainte biaxiale suivant le plan de la couche lorsque son épaisseur est inférieure à l'épaisseur critique  $h_c$  (b). Lorsque l'épaisseur du dépôt devient supérieure à l'épaisseur critique, le film SiGe « reprend » (en partie) son paramètre de maille massif (relaxation de la contrainte) en générant par exemple des dislocations de misfit à l'interface de l'hétérostructure (c).

Outre la relaxation élastique (réversible) conduisant à des ondulations de surface (croissance 2D-3D, transition « Stranski-Krastanov ») qui peut être contrôlée afin de former des nanostructures (boîtes ou îlots quantiques par exemple) en surface de la couche épitaxiée, une relaxation plastique (irréversible) peut également apparaître. Dans ce cas, et pour des épaisseurs supérieures à l'épaisseur critique, la couche épitaxiée tend à relaxer la contrainte en générant des défauts structuraux tels les dislocations de misfit à l'interface de l'hétérostructure afin de reprendre (complètement ou en partie suivant le pourcentage de relaxation de la couche) son paramètre de maille massif (Figure 1.12) [VANDER72], [MATT74]. Les couches épitaxiées d'épaisseur inférieure à l'épaisseur critique seront dites stables. Elles ne pourront pas relaxer la contrainte lors de traitements thermiques. En effet, l'énergie élastique ainsi accumulée demeure plus faible que l'énergie associée à la distorsion locale induite par une dislocation de misfit. Pour des épaisseurs supérieures à l'épaisseur critique, la génération de dislocations de misfit devient énergétiquement plus favorable entraînant la relaxation partielle des couches déposées. Le taux de relaxation augmentant avec l'épaisseur du dépôt [SCHAF97]. Cependant, sous des conditions hors équilibre, une croissance métastable peut avoir lieu, pour laquelle il peut exister une épaisseur critique métastable, supérieure à l'épaisseur critique réelle (i.e. à l'équilibre thermodynamique). Dans ce cas, la nucléation et la propagation des dislocations sont alors cinétiquement supprimées. Cette épaisseur critique apparente dépend fortement de la température de croissance. Ainsi, les techniques de dépôts conventionnelles (MBE, CVD) peuvent favoriser la croissance de couches SiGe parfaitement contraintes, libres de défauts structuraux et d'épaisseur supérieure à l'épaisseur critique à l'équilibre thermodynamique comme l'ont montré les travaux de Bean et al. [BEAN84] et dans lesquels les auteurs ont réalisé la croissance de couches SiGe métastables par MBE à 550 °C (Figure 1.13).



**Figure 1.13 :** Epaisseur critique (stable et métastable) en fonction de la teneur en Germanium d'alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  déposés sur un substrat Silicium [SCHAF97]. Trois domaines épaisseur-relaxation peuvent être mis en évidence. Bean et al. [Bean 84] ont montré (courbe en pointillés) que la croissance de couches SiGe d'épaisseur supérieure à l'épaisseur critique définie par Matthews et Blakeslee [MATT74] (courbe continue) est réalisable mais dans un état métastable.

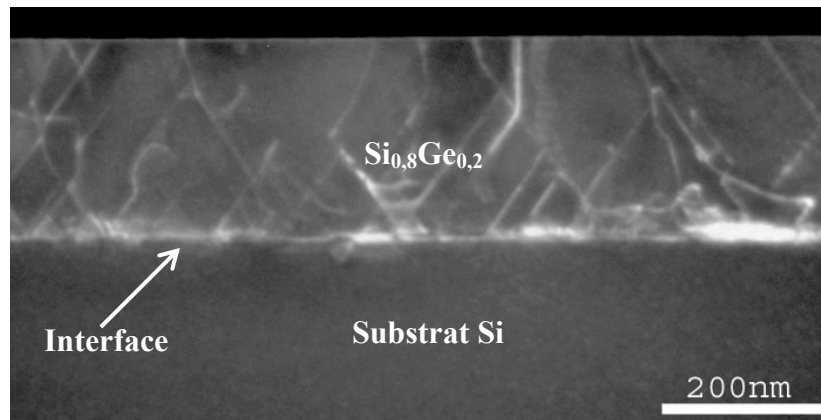
Bien que libres de défauts en fin de croissance, les couches métastables peuvent cependant (partiellement) relaxer la contrainte induite au cours de traitements thermiques supplémentaires, le plus souvent indispensables à la fabrication des dispositifs microélectroniques.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 1.13, il existe donc trois domaines d'état de contrainte des couches épitaxiées définissant les limites d'utilisation des matériaux SiGe pour leur application en ingénierie de contrainte :

- **Stable** : La couche est contrainte en fin de croissance et ne relaxera pas au cours des traitements physico-chimiques post dépôt.
- **Métastable** : La couche est contrainte en fin d'épitaxie, mais des dislocations pourront être générées et se propager au cours de futurs traitements thermiques.
- **Relaxé** : La couche a partiellement relaxée la contrainte en fin de dépôt et tend à reprendre son paramètre de maille massif en générant des défauts structuraux d'adaptation du réseau. La relaxation peut être totale si l'épaisseur du film ou sa teneur en Germanium

sont trop importantes, ou lors de traitements thermiques supplémentaires.

Dans tous les cas, lorsque la couche relaxe la contrainte induite, des dislocations sont générées et peuvent se propager. Dans les cristaux de type diamant tels le Silicium, le Germanium ou les alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , les dislocations se propagent préférentiellement selon les plans de type  $\{111\}$  [HULL99]. Les dislocations traversant la couche relaxée sont plus communément nommées dislocations traversantes. Les dislocations de misfit sont généralement situées à l'interface de l'hétérostructure et se terminent le plus souvent par une connexion avec une dislocation traversante. La Figure 1.14 présente un exemple de couche SiGe partiellement relaxée.



**Figure 1.14** : Image TEM (« Transmission Electron Microscope ») en « cross-section » (cliché CEMES, champ sombre faisceau faible, WBDF, [400]) d'une hétérostructure  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}/\text{Si}$ . La couche de SiGe est partiellement relaxée et présente des fautes d'empilement (dislocations traversantes orientées en « V » suivant les plans (111)), nettement visibles dans ces conditions d'imagerie, et des dislocations de misfit au voisinage de l'interface des deux matériaux.

La présence de dislocations dans les couches SiGe rendra leur utilisation difficile d'un point de vu industriel (i.e. pour la fabrication des composants). En effet, il est primordial, voire indispensable, d'obtenir des couches dont la qualité cristalline est irréprochable et pouvant résister aux divers traitements physico-chimiques qu'elles subiront après leur croissance.

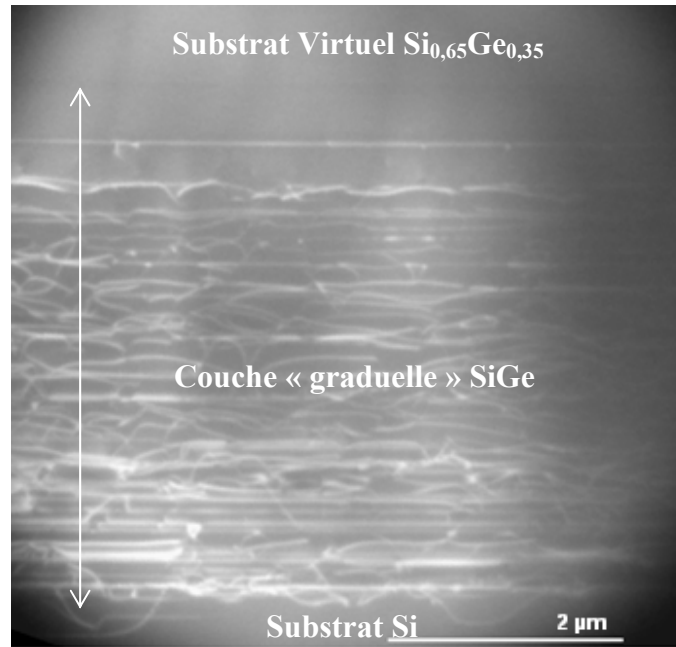
Les dislocations perturbent généralement la conduction électrique d'un matériau. Elles peuvent être à la fois des zones d'agglomération des porteurs de charge, des centres de recombinaison mais aussi des chemins privilégiés de transport électrique pouvant provoquer l'augmentation des courants de fuite ou former localement des court-circuits entraînant une dégradation des performances des dispositifs électroniques. En plus de nuire aux charges électriques du cristal, les dislocations peuvent avoir un effet parasite sur la diffusion des espèces atomiques. C'est ce qui nous intéresse plus particulièrement dans ce travail. Comme nous le verrons par la suite (chapitre 3), la diffusion d'une espèce atomique dans un cristal est directement liée à la concentration de défauts ponctuels, concentration qui peut être perturbée

localement par la présence de dislocations entraînant donc des modifications de la diffusivité des dopants par exemple. Dans une publication récente, Christensen et al. [CHRIS06] ont pu montrer une nette augmentation de la diffusion du Phosphore dans des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  relaxés ( $x = 0,1$  et  $0,2$ ) possédant une grande densité de dislocations traversantes par rapport à la diffusion de cette même espèce dans des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  équivalents, mais présentant une faible densité de dislocations traversantes. Il est donc primordial de limiter au maximum le nombre de dislocations pour les études de diffusion afin d'éviter tout phénomène physique hors équilibre supplémentaire. Cependant, cela sera très difficile dans le cas d'hétérostructures Ge/Si puisque l'épaisseur de relaxation du Germanium n'est seulement que de quelques nanomètres ; ce qui est totalement insuffisant pour utiliser le Germanium comme une source solide de diffusion.

### II.3 Exemple de réalisation de couches de SiGe relaxées et sans défauts : les substrats virtuels

Comme nous venons de le voir, il existe deux types possibles de couches SiGe : pseudomorphiques (contraintes) ou (partiellement) relaxées. En vue d'une application industrielle, il est indispensable que ces couches soient libres de défauts structuraux. Actuellement, l'utilisation d'alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  relaxés (avec un paramètre de maille supérieure à celui du Silicium) présente un regain d'intérêt important en vue d'applications technologiques. En effet, en raison du désaccord de maille avec le Silicium massif, l'utilisation de telles couches permet de moduler les effets de contraintes (ingénierie de contrainte ou de bande) afin d'améliorer les propriétés de transport dans les dispositifs électroniques. C'est le cas par exemple des applications dites « strained Silicon » (croissance d'une fine couche de Silicium en tension biaxiale sur un film  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  relaxé) ou encore plus récemment sSOI [GHYS05] (« strained Silicon On Insulator ») comme nous le verrons par la suite. Cependant, la croissance « directe » d'une couche de SiGe au-delà de son épaisseur critique sur un substrat Silicium conduit à la relaxation du film et à la formation d'une densité de dislocation relativement importante, de l'ordre de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  [LEGO91].

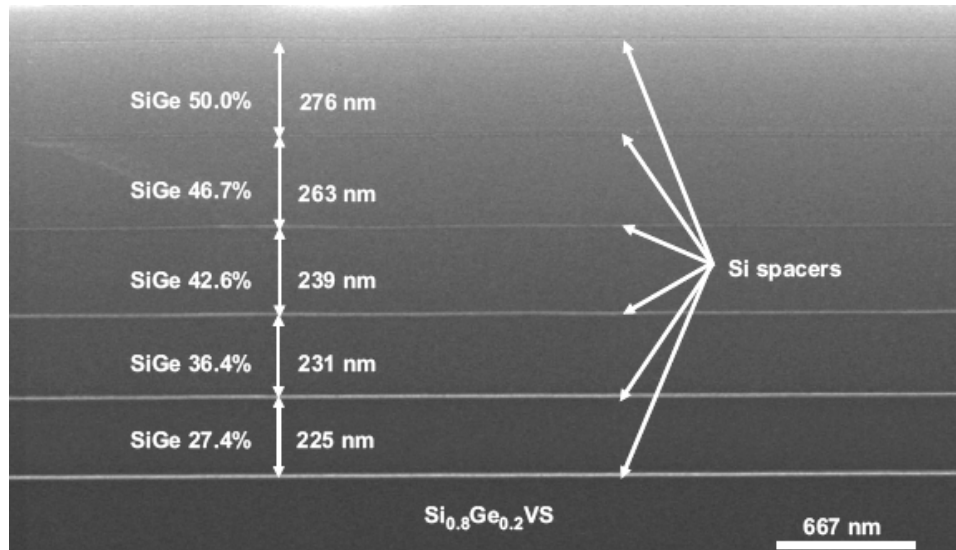
L'utilisation d'une couche intermédiaire à teneur graduelle en Germanium permet d'aboutir à la réalisation de substrats virtuels SiGe avec de faibles densités de dislocations traversantes ( $10^5$  à  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  [SHIR05]). Ainsi, les substrats virtuels SiGe sont des couches de SiGe relaxées, à teneur constante en Germanium et avec de faibles concentrations de défauts structuraux. Ils sont fabriqués en « relaxant linéairement » la contrainte par génération progressive de dislocations d'accommodation au réseau à travers une couche graduelle SiGe (Figure 1.15).



**Figure 1.15 :** Image TEM en « cross-section » (cliché CEMES, champ sombre faisceau faible, WBDF) d'un substrat virtuel  $\text{Si}_{0,65}\text{Ge}_{0,35}$  fabriqué par « Reduced Pressure CVD » au CEA-LETI. L'accommodation du désaccord de maille entre le substrat Silicium et le substrat virtuel est réalisée à travers une couche graduelle SiGe à teneur linéaire en Germanium sur plusieurs micromètres, afin de contenir les dislocations de misfit (traits blancs) dans cette couche. Le substrat virtuel est libre de dislocations de misfit et est complètement relaxé puisque la relaxation de la contrainte a été effectuée progressivement dans le graduel SiGe.

Cependant, l'obtention de substrats virtuels SiGe avec de très faibles densités de dislocations traversantes est essentiellement dépendante des conditions expérimentales de dépôt (i.e. taux du graduel Germanium, température(s) de croissance, concentration finale de la couche relaxée...). La minimisation de la densité de dislocations traversantes peut être améliorée par l'obtention de longs segments de misfit puisqu'en effet, les dislocations de misfit se terminent généralement par une connexion avec une dislocation traversante. La formation de courts segments de misfit augmente donc de manière significative la probabilité d'obtenir de fortes densités de dislocations traversantes dans les couches relaxées [SCHAF97]. Ainsi, la température de croissance doit être suffisamment importante pour permettre une propagation rapide (grande vitesse de glissement) des dislocations de misfit, tout en minimisant les taux de nucléation et de multiplication (il est préférable que les énergies d'activation de nucléation et de multiplication soient supérieures à celle de la propagation afin de limiter l'introduction de courts segments de misfit). Ce dernier point peut être obtenu en augmentant très progressivement le taux de Germanium dans le graduel SiGe, la relaxation se faisant ainsi sur plusieurs micromètres (Figure 1.15), assurant une bonne qualité cristalline du substrat virtuel réalisé [LEE05]. Les procédés de fabrication de telles

structures peuvent conduire à la formation d'ondulations de surface et donc à des rugosités pouvant être supérieures à plusieurs nanomètres (voire quelques dizaines de nanomètres). Une solution pour limiter cet effet consiste à effectuer un polissage mécano-chimique (CMP ou « Chemical Mechanical Planarization ») en cours ou en fin de croissance. Actuellement, la fabrication de substrats virtuels  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  peut être réalisée dans la gamme complète de concentrations (i.e.  $0 \leq x \leq 1$ ) avec de faibles densités de dislocations ( $< 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ) même pour les teneurs en Germanium les plus extrêmes. Bien que le plus souvent utilisés pour des applications technologiques à ingénierie de contrainte à partir de la croissance directe d'une fine couche de Silicium, les substrats virtuels peuvent également être employés pour la réalisation de structure à multicouches  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}/\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y/\dots/\text{Substrat Si}$  ( $x > y$ ) dans lesquelles les couches de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  sont relaxées, présentent de faibles densités de dislocations et sont séparées par de très fines couches de Silicium (Figure 1.16).



**Figure 1.16 :** Image FEG-SEM (« Field Emission Gun Scanning Electron Microscope ») en « cross-section » d'une hétérostructure  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}/\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y/\dots/\text{Substrat Si}$  fabriquée par RPCVD à 600 °C au CEA-LETI à partir d'un substrat virtuel  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  [HART07]. Les différentes couches relaxées de SiGe sont séparées par de fins espaceurs Silicium (traits blancs). Il est à noter que les conditions d'imagerie ne permettent pas d'observer les défauts structuraux.

Comme nous le verrons par la suite (chapitre 2), nous nous sommes intéressés à l'utilisation du type d'hétérostructure présenté par la Figure 1.16 comme étalon spécifique pour les études d'analyses chimiques de matériaux SiGe et plus particulièrement au développement d'une méthode alternative d'analyse par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS ou « Secondary Ion Mass Spectrometry ») permettant la caractérisation de couches  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) et la diffusion du Germanium dans le Silicium de manière fiable et reproductible.



## II.4 Effet de la contrainte, "ingénierie" de bandes : effet sur les propriétés structurales et électriques

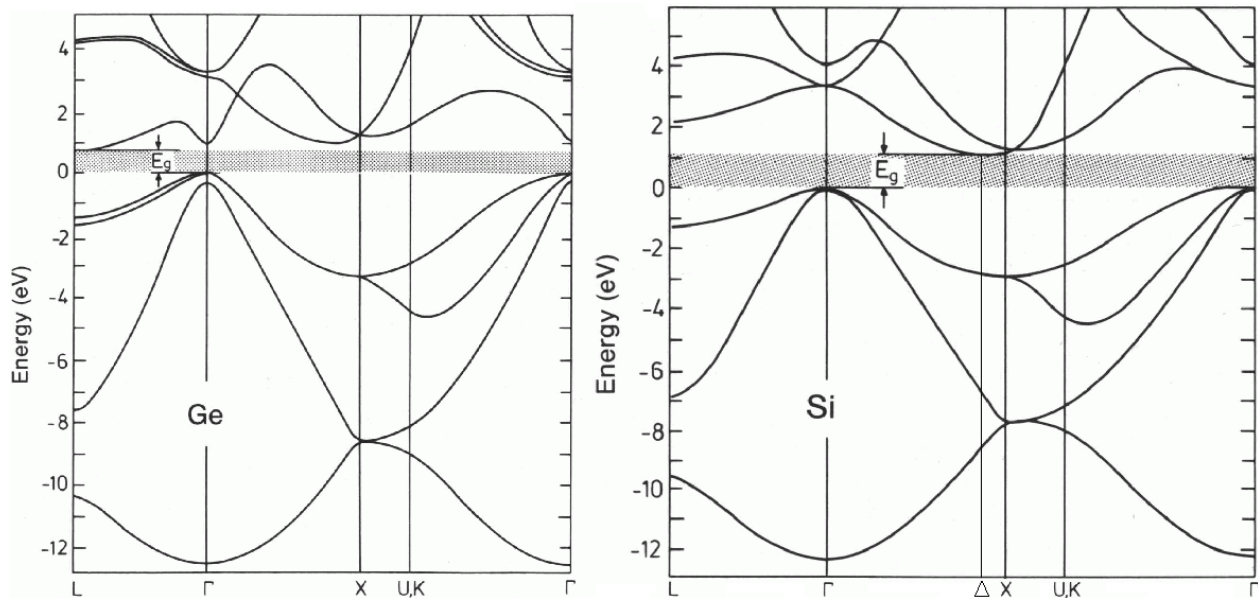
La complète miscibilité du Silicium et du Germanium permet la réalisation d'alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  extrêmement stables thermiquement et dont les propriétés structurales et électriques peuvent être modulées, voire contrôlées, en fonction de la teneur en Germanium, afin d'améliorer les performances des dispositifs. En effet, les différences structurales et électriques (misfit de 4,17 %, le plus faible gap et la plus grande mobilité des porteurs de charge dans le Germanium par rapport au Silicium, cf. Tableau 1.1) de ces deux éléments et leur association assurent l'accès à divers états de contrainte et donc de contrôle des propriétés et des performances des matériaux lors de la réalisation d'hétérostructures. Ainsi, « en jouant » sur la teneur en Germanium des films  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  synthétisés, leur état de contrainte (et donc leur épaisseur), il sera possible de réaliser des structures à fort paramètre de maille et/ou à haute mobilité, relaxées ou non.

### **II.4.1 Evolution du gap (indirect)**

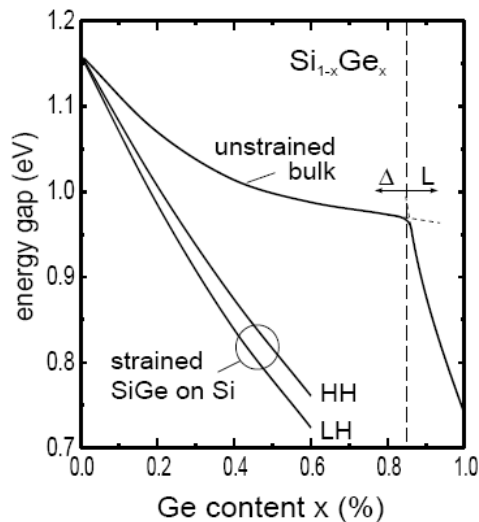
Le Silicium et le Germanium sont des semiconducteurs à gap indirect (Figure 1.17), propriété restant également vraie pour les alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  quelque soit leur teneur en Germanium. Dans le cas du Silicium, les minima des bandes de conduction sont dégénérés 6 fois à proximité de la vallée X (vallée  $\Delta$ , Figure 1.17) et 8 fois pour le Germanium le long des directions de type  $\langle 111 \rangle$  (vallée L, Figure 1.17) [SCHAF97]. Pour les deux matériaux, les maxima des bandes de valence sont dégénérés deux fois (bandes des « trous lourds » et des « trous légers ») suivant la vallée  $\Gamma$ . La variation du gap des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  avec leur teneur en Germanium a été mise en évidence pour la première fois par Braunstein et al. [BRAUN58] grâce à des mesures d'absorption.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 1.18, l'énergie de bande interdite des composés  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  décroît de manière continue avec la teneur en Germanium, avec une accélération de la décroissance pour des concentrations atomiques en Germanium des alliages massifs non contraints supérieures à 85 %. Ce point correspondant au passage du minimum de la bande de conduction du composé de la vallée  $\Delta$  à la vallée L comme dans le cas du Germanium pur. Un autre point important est l'évolution du gap avec la contrainte induite dans les alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . A partir de mesures photo-courant à 90 K faites sur des couches  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  pseudomorphiques déposées sur substrat Silicium (001) (structures diode pin), Lang et al. [LANG85] ont pu mettre en évidence une décroissance significative du gap indirect des alliages contraints par rapport aux composés massifs de mêmes concentrations atomiques en Germanium mais relaxés comme illustré sur la Figure 1.18. Nous pouvons également observer l'existence de deux courbes qui peut être expliquée par une levée de la dégénérescence du maximum de la bande de valence comme nous le verrons par la suite (« séparation » de la bande des trous lourds et des trous légers). Finalement, nous pouvons conclure que l'énergie de bande indirecte décroît avec la contrainte en compression des couches SiGe et la teneur en Germanium de ces mêmes

couches.



**Figure 1.17** : Structures de bandes du Germanium et du Silicium. Les deux composés présentent un gap (minimum d'énergie de la bande de conduction – maximum d'énergie de la bande de valence) indirect.



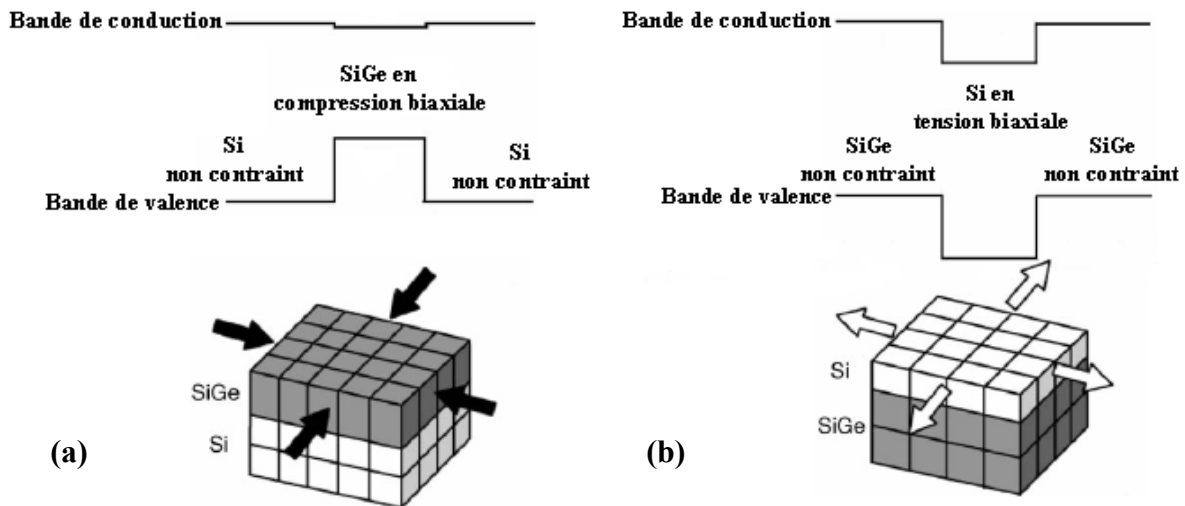
**Figure 1.18** : Evolution à 90 K de l'énergie de bande interdite (gap indirect) des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  contraints et non contraints avec la concentration atomique en Germanium. La teneur en Germanium et la contrainte réduisent toutes deux les valeurs du gap [LANG85].

Un autre point, que nous ne développerons pas, est l'influence de la température. En effet les valeurs du gap indirect données dans le Tableau 1.1 et issues de mesures effectuées à température ambiante diffèrent de celles que l'on peut extraire de la Figure 1.18 (mesures faites

à 90 K) mais les différences de gap (aux même températures) des alliages SiGe par rapport au Silicium restent cependant peu inchangées. Ce point, ainsi qu'une étude plus détaillée de l'évolution du gap (direct et indirect) des structures SiGe, sont clairement exposés par Penn et al. [PENN99].

### II.4.2 Contrainte et manipulation de bande

La contrainte a une influence non négligeable sur le gap indirect des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  et donc également sur les structures de bandes des matériaux. Par exemple, la réalisation d'hétérostructures de type Si/SiGe/Si ou SiGe/Si/SiGe dans lesquelles les couches de SiGe et de Si « en sandwich » sont respectivement en compression et en tension biaxiale présentent une discontinuité de la structure de bande aux niveaux des interfaces du fait de la modification du gap indirect (Figure 1.19a et 1.19b). Nous obtenons ainsi des structures à haute mobilité pour les trous (Figure 1.19a) et pour les électrons (Figure 1.19b). En effet, comme nous allons le voir, la contrainte entraîne une modification de la structure de bande et donc une variation des paramètres fondamentaux des matériaux ayant par exemple une influence prépondérante sur les performances des dispositifs, comme c'est le cas notamment pour la mobilité des porteurs de charge.

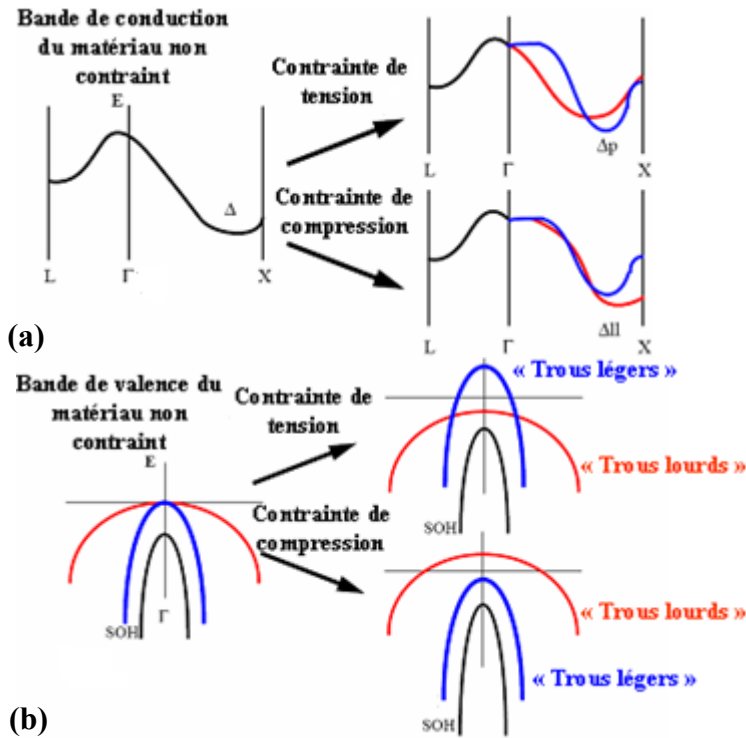


**Figure 1.19** : Illustration de la structure de bande d'hétérostructures Si/SiGe/Si et SiGe/Si/SiGe dans lesquelles les porteurs de charge, soumis à une barrière de potentiel, sont confinés dans les couches de SiGe et de Si respectivement en compression (a) et en tension biaxiale (b) [SHIR05].

Dans le cas des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  présentant une concentration atomique en Germanium inférieure à 50 at.%, l'application d'une contrainte (biaxiale dans le plan (001)) induit une levée partielle de la dégénérescence du minimum de la bande de conduction suivant les vallées  $\Delta$  en deux groupes de bande, l'un dégénéré 2 fois, l'autre 4 fois [SHIR05].

Suivant, le signe de la contrainte (tension ou compression), l'un des deux groupes sera

énergétiquement plus favorable (comme suggéré par Figure 1.20) mais dans les deux cas, l'énergie du minimum de la bande de conduction diminue avec la contrainte [PAKF03]. Dans le cas des bandes de valence, la contrainte, qu'elle soit tensile ou compressive, entraîne une levée de la dégénérescence provoquant une séparation des bandes des « trous lourds » et des « trous légers » dont le maximum d'énergie est supérieur à celui du matériau non contraint [PAKF03] (Figure 1.20).



**Figure 1.20 :** Evolution des bandes de conduction (a) et de valence (b) des matériaux Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> ( $x \leq 0,5$ ) sous l'effet d'une contrainte biaxiale suivant le plan (100) [PAKF03] d'après [VILLA00].  $\Delta_p$  et  $\Delta_{l1}$  représentent les minima (respectivement 2 et 4) issus de la levée partielle de la dégénérescence de la bande de conduction.

Ainsi, les modifications des structures de bandes des composés SiGe vont entraîner une variation des propriétés de transport des électrons et des trous dans ces couches. En effet, la mobilité des porteurs de charge électrique est intimement liée à leur masse effective dans le matériau considéré par l'équation 1.5 où,  $q$ ,  $\tau$  et  $m^*$  sont respectivement la charge élémentaire ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C), le temps de relaxation et la masse effective des électrons ou des trous (généralement exprimée par rapport à la masse de l'électron dans le vide  $m_0 = 0,910956 \cdot 10^{-30}$  kg).

$$\mu = \left| \frac{q \cdot \tau}{m^*} \right| \quad \text{(Equation 1.5)}$$

Or, la masse effective des électrons et des trous est inversement proportionnelle à la courbure des bandes d'énergie au voisinage des extremums des bandes de conduction et de valence [MATH04]. Au vue de la Figure 1.20a, lorsqu'une contrainte de compression s'applique sur le matériau, les bandes  $\Delta_{l1}$  sont énergétiquement plus favorables et la conduction des électrons se

fait avec une mobilité plus faible que lors de l'application d'une contrainte en tension puisque la courbure des bandes  $\Delta_{11}$  demeure moins importante que celles des bandes  $\Delta_p$ . De même, la conduction par « trous légers » est favorisée lorsqu'une contrainte en tension est exercée sur le matériau. C'est le cas par exemple des applications dites « strained Silicon ». Une étude détaillée sur l'effet de la contrainte dans le Silicium et les alliages SiGe, reprise en partie et complétée par Ardechir Pakfar [PAKF03], est également disponible [VILLA00].

Enfin, La modulation de la contrainte pourra ainsi permettre d'améliorer les propriétés de transport des dispositifs microélectroniques. Son contrôle (ingénierie de bande) constitue en quelque sorte un robinet de performances.

### III. Vers les dispositifs MOS SiGe

La formation d'hétérostructures SiGe/Si et la modulation des effets de contraintes peut permettre la réalisation de dispositifs microélectroniques dont les performances de transport peuvent être améliorées. La grande compatibilité des alliages SiGe avec le Silicium peut donc être un atout dans le défi et les limites de la réduction en taille que les scientifiques rencontrent aujourd'hui avec les technologies Silicium standards. Les matériaux SiGe ont déjà été incorporés à grande échelle dans les transistors de type bipolaires (HBT ou « Heterojunction Bipolar Transistor ») et plus particulièrement dans les dispositifs npn afin de repousser les limitations atteintes par le Silicium pour ce type de composant (un compromis épaisseur/dopage est à déterminer et peut être limité par l'utilisation d'alliages SiGe au niveau de la base, notamment en raison du plus faible gap indirect de ce type de matériau par rapport au Silicium) [PAKF03]. Jusqu'au début des années 2000, les matériaux SiGe n'ont été que peu utilisés dans les dispositifs MOS. En effet, les avancées technologiques concentrées sur l'amélioration des performances des composants MOSFET sur Silicium permettaient de satisfaire aux exigences imposées par l'ITRS. Cependant, les limites physiques (décrites précédemment, par exemple dans le cadre des jonctions ultra-minces) atteintes par le Silicium rendent aujourd'hui incontournable l'intégration de nouveaux matériaux tels les alliages SiGe. Bien que les procédés de synthèse de ces matériaux soient coûteux, leur utilisation dans un futur proche pourra permettre de repousser un peu plus les barrières technologiques qui cependant, demeureront un jour infranchissables.

#### III.1 Exemples d'applications

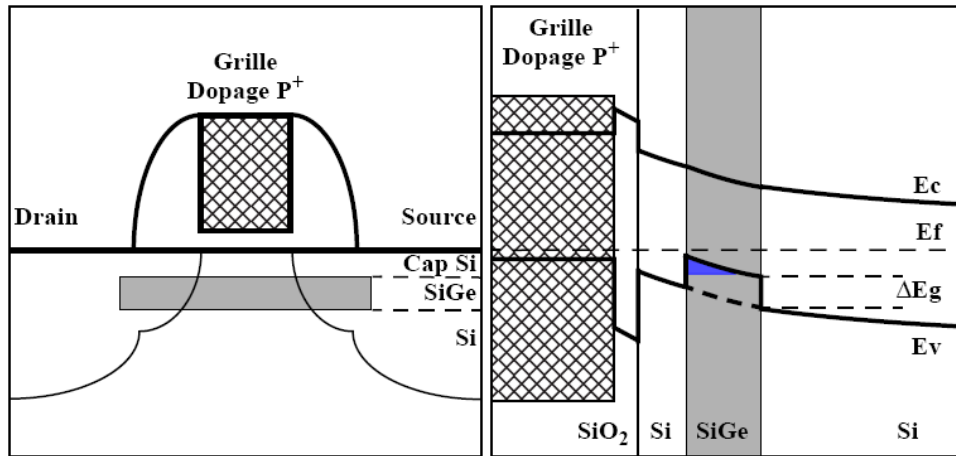
Bien qu'il existe aujourd'hui un grand nombre de dispositifs MOS intégrant des couches SiGe, nous ne reprendrons dans cette partie que les applications fréquemment étudiées ou destinées à être utilisées dans des procédés de type industriel.

La caractéristique fondamentale d'un transistor est représentée par la rapidité de transport des charges électriques des régions Source et Drain à travers le canal de conduction contrôlé par la grille. Cette vitesse de transport, symbolisée par la mobilité des électrons et des trous comme nous l'avons vu précédemment (équation 1.5), peut être améliorée par l'utilisation d'alliages SiGe contraints et/ou relaxés en raison notamment des modifications des structures de bandes (Figure 1.18, Figure 1.19 et Figure 1.20).

##### III.1.1 Canal SiGe en compression biaxiale

La mobilité des trous est nettement plus importante dans les films SiGe que dans le Silicium massif (Tableau 1.1). La formation d'hétérostructures Si/SiGe/Si (couche de SiGe en compression biaxiale) permet également de confiner les porteurs dans le film SiGe. Ils sont en effet soumis à une barrière de potentiel (Figure 1.19). Ces propriétés assurent ainsi la réalisation de transistors pMOS dans lesquels la conduction électrique se fait dans la couche de SiGe et donc

avec une plus grande mobilité que dans un canal Silicium classique (Figure 1.21). La réalisation de telles structures conduit à l'obtention de transistors pMOS dont les caractéristiques électriques sont proches de celles des transistors nMOS Silicium. Néanmoins, de nombreux problèmes demeurent et rendent la réalisation de ce type de structure à grande échelle difficile à réaliser [PAKF03]. Notamment, la conduction se faisant « à une certaine distance » de l'interface grille/oxyde de grille, la formation d'un cap Silicium le plus fin possible est indispensable afin de ne pas perturber le contrôle qu'exerce la grille dans ce type de composant microélectronique.



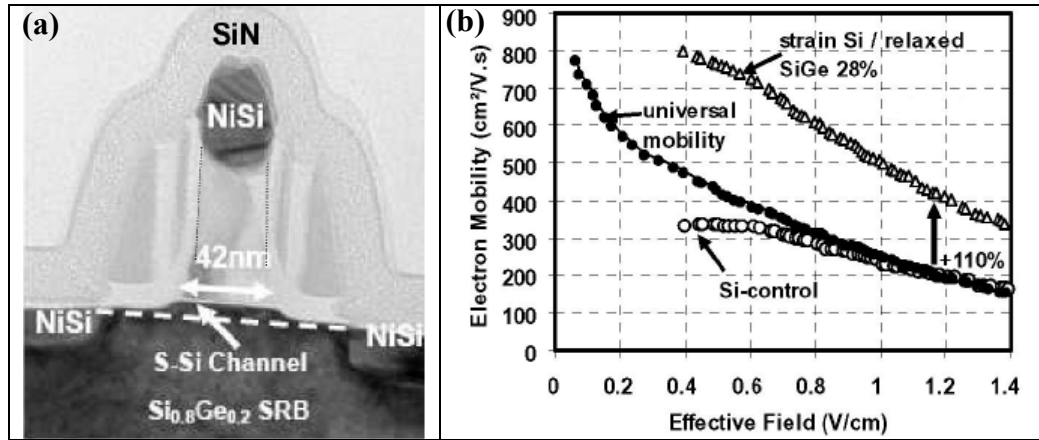
**Figure 1.21** : Schéma de principe d'un transistor pMOS à canal SiGe en compression biaxiale et structure de bandes correspondante. Les trous sont confinés dans la couche de SiGe [PAKF03].

De plus, la couche de SiGe ne doit pas être exposée à des étapes d'oxydation pouvant entraîner une ségrégation du Germanium à l'interface. Le coût élevé de fabrication est également un élément négatif non négligeable, tout comme les problèmes de reproductibilité et d'homogénéité des étapes de dépôt [PAKF03].

### III.1.2 Canal Silicium en tension biaxiale

La fabrication par dépôt en phase vapeur de couches de SiGe relaxées à faibles densités de dislocations traversantes et leur utilisation comme substrats virtuels peut conduire à des applications dites « strained Silicon », permettant la réalisation de transistors nMOS à canal Silicium contraint et à haute mobilité des électrons.

En effet, la croissance d'une fine couche de Silicium en tension biaxiale sur un substrat virtuel SiGe conduit à une modification de la structure de bandes de la couche contrainte (Figure 1.20a) de telle sorte que les électrons confinés tendent à avoir une masse effective plus faible que dans le Silicium massif non contraint et donc une mobilité plus élevée. Cet effet a pu être mis en évidence par divers groupes de recherche avec des augmentations significatives de la mobilité des électrons dans le canal comme le montre la Figure 1.22.

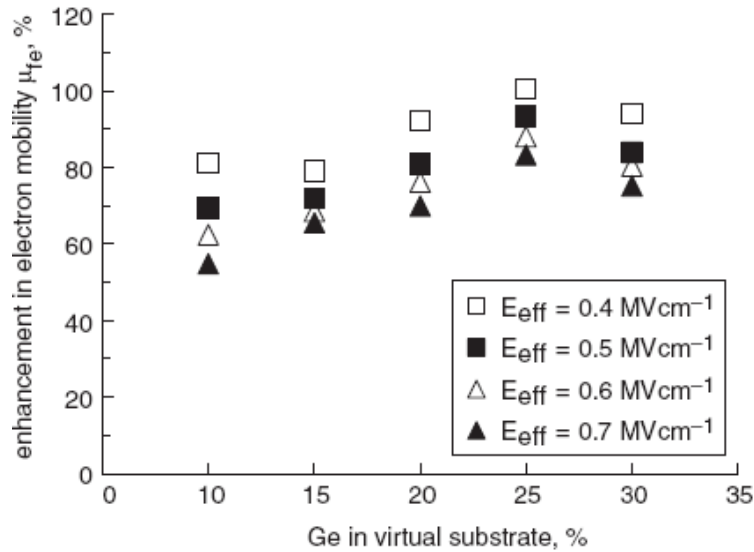


**Figure 1.22 :** Image TEM en « cross-section » d'un transistor nMOS avec canal Silicium en tension biaxiale [BOEUF04] (a) et évolution de la mobilité effective des électrons en fonction du champ effectif pour une couche de Si contrainte sur un substrat virtuel Si<sub>0,72</sub>Ge<sub>0,28</sub>. Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs standards de mobilité [RIM02] (b).

Le gain en performances électriques permis par de telles structures est indiscutable mais comme dans le cas des transistors pMOS à canal SiGe contraint, de nombreux problèmes perdurent comme la diffusion des dopants dans le SiGe, la maîtrise parfaite de l'épitaxie du substrat virtuel ou encore la stabilité thermique des couches épitaxiées qui reste un des points critiques [PAKF03], [OLSEN04]. En effet, les couches contraintes métastables doivent pouvoir subir divers traitements thermiques sans relaxer (même partiellement) la contrainte. Le cas contraire entraînerait une dégradation irréversible des performances des dispositifs. L'augmentation de la mobilité des électrons mais également la stabilité des couches contraintes Silicium dépendent fortement de la teneur en Germanium des substrats virtuels utilisés comme le montre la Figure 1.23.

Il est possible de constater une dégradation de la mobilité au-delà d'une teneur en Germanium supérieure à 25 at.% dans les substrats virtuels. Cette dégradation est probablement due à un début de relaxation de la couche de Silicium au cours des divers traitements thermiques de fabrication des composants [OLSEN04]. Il est donc indispensable de déterminer un compromis entre teneur en Germanium et épaisseurs des couches épitaxiées tout en sachant que la qualité et la reproductibilité de couches épitaxiées ultra-fines (quelques nanomètres) est très délicate à obtenir à grande échelle.



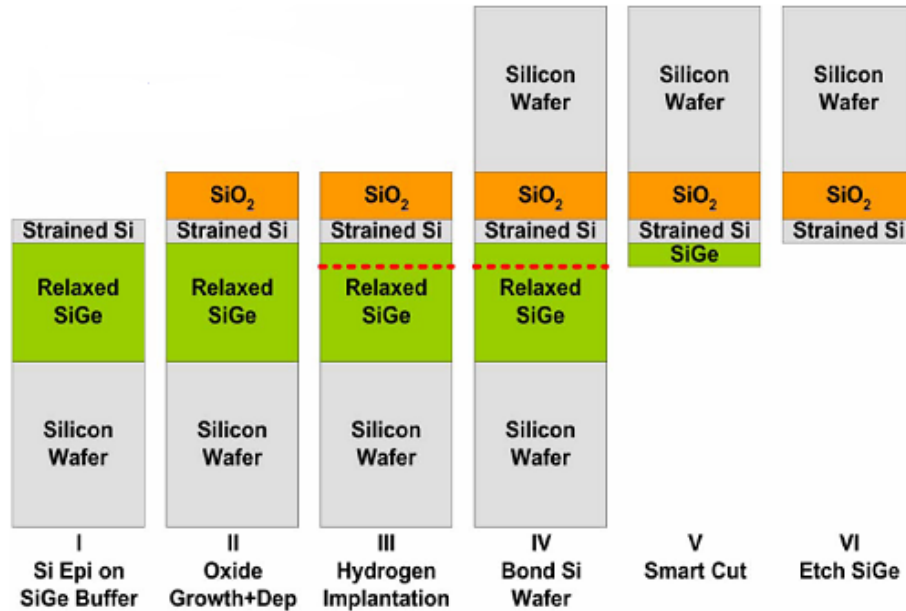


**Figure 1.23 :** Augmentation de la mobilité effective des électrons, par rapport au Silicium massif non contraint, pour différents champs effectifs en fonction de la concentration atomique du Germanium dans les substrats virtuels [OLSEN04].

### III.1.3 Technologies émergentes d'amélioration de la mobilité

L'intégration de plus en plus importante de substrats SOI (« Silicon On Insulator ») à la place des substrats Silicium massifs rend également attractive l'utilisation de fines couches contraintes de Silicium pour la fabrication des dispositifs des futures générations. En effet, ils combinent à la fois les avantages des empilements SOI et l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge induite par l'état de contrainte (tension biaxiale) de la couche de Silicium. Les deux types de structure les plus fréquemment employées et permettant d'utiliser les propriétés des contraintes sont généralement le SGOI (« Silicon Germanium On Insulator ») et le sSOI (« strained Silicon On Insulator ») [GHYS05]. Généralement, leur fabrication inclut l'utilisation d'un substrat virtuel SiGe au cours du procédé « smart-cut ». Les substrats SGOI sont des couches de SiGe relaxées à faible densité de défauts structuraux sur lesquelles une fine couche de Silicium en tension biaxiale pourra être déposée, ces couches ont la même application que les substrats virtuels SiGe (Figure 1.15 et Figure 1.22a). Les structures sSOI présentent quant à elles un film de Silicium contraint directement sur l'oxyde enterré. A titre d'exemple nous présentons sur la Figure 1.24 le procédé de fabrication de ces substrats.

Les gains en mobilité effective peuvent aller jusqu'à 42 % pour les trous (si la densité de trous demeure cependant limitée) et 125 % pour les électrons par rapport aux structures SOI standards [OZT05].



**Figure 1.24 :** Principe de fabrication des structures sSDOI [OZT05]. Après la gravure sélective de la couche intermédiaire de SiGe, le film Silicium « garde en mémoire » son état de contrainte.

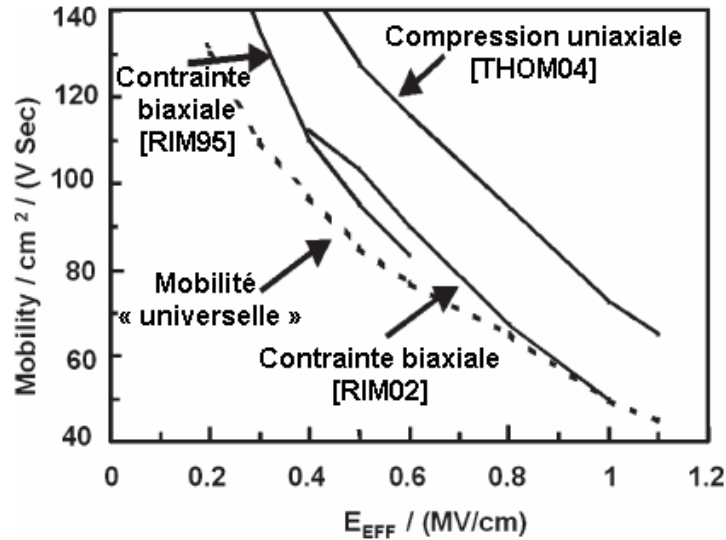
Une autre technique (que nous ne développerons pas ici) pour améliorer les propriétés de transport n'utilise pas les propriétés de contrainte, mais consiste à fabriquer les transistors MOS de type p et n respectivement sur Silicium orienté (110) et (001). Il s'agit de la technologie HOT (« Hybrid Orientation Technology ») dont le principe est basé sur l'utilisation de substrats Silicium à orientation de surface mixte. Cette technique permet d'améliorer la mobilité des trous sans dégrader celle des électrons [HARP06].

En conclusion, un certain nombre de procédés et de solutions pour améliorer les propriétés de transport dans les dispositifs microélectroniques existe. L'intégration des alliages SiGe, bien que coûteuse et présentant des inconvénients comme les problèmes de relaxation des couches, est prometteuse pour repousser les limites physiques du Silicium et ainsi répondre aux exigences de l'ITRS. Cependant, le bénéfice apporté par l'application de contrainte en tension biaxiale reste prépondérant pour l'amélioration de la mobilité des électrons, mais limité dans le cas des trous.

### III.2 Le "procédé INTEL"

A fort champ électrique vertical effectif, l'augmentation de la mobilité des trous des transistors pMOS, dont la couche active est en contrainte biaxiale, par rapport aux composants non contraints devient pratiquement nulle [MONF06]. En revanche, l'application d'une compression uniaxiale conduit systématiquement à une amélioration des propriétés de transport des trous dans le canal de conduction comme nous pouvons le constater sur la Figure 1.25

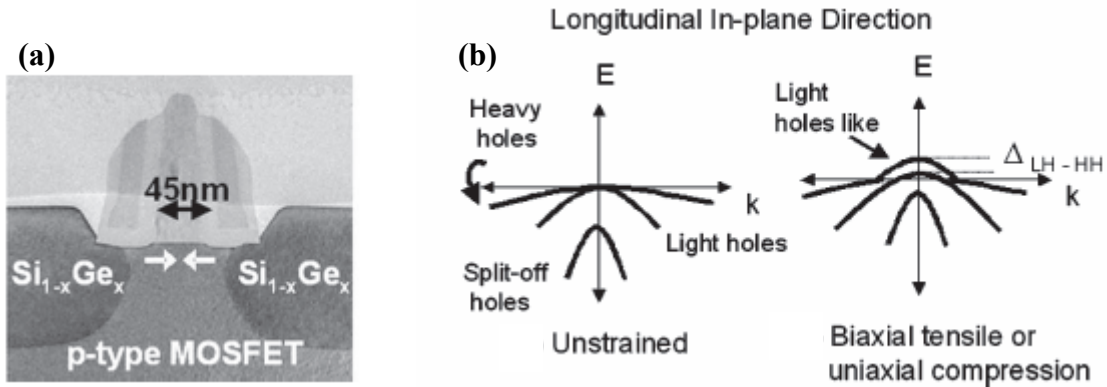
[THOM04].



**Figure 1.25 :** Evolution de la mobilité des trous en fonction du champ effectif pour des couches de Silicium soumises à une contrainte biaxiale ou uniaxiale. Pour toute valeur du champ électrique, une contrainte de compression uniaxiale assure l'augmentation de la mobilité des trous [THOM04].

L'utilisation d'alliages SiGe dans les régions Source et Drain des transistors pMOS permet d'exercer une contrainte de compression uniaxiale sur le canal de conduction Silicium. Le procédé de fabrication consiste à effectuer une gravure des parties Source et Drain et un dépôt sélectif par CVD de couches de SiGe dans les régions gravées. La différence de paramètre de maille entre les couches de SiGe et le Silicium induit naturellement une contrainte de compression uniaxiale parallèle à la direction du transport des charges électriques dans le canal (Figure 1.26a). Comme nous l'avons vu précédemment et comme présenté par la Figure 1.26b, une contrainte de tension biaxiale conduit à une séparation des bandes des « trous lourds » et des « trous légers » qui devient alors plus favorable énergétiquement. Le même phénomène est également observé lorsque le matériau est soumis à une compression uniaxiale (Figure 1.26b) entraînant donc une augmentation de la mobilité des trous dans le canal contraint.

Cependant, cet effet tend à s'annuler dans le cas du matériau en contrainte biaxiale soumis à un fort champ électrique vertical comme nous venons de le voir (Figure 1.25). Dans ces conditions, le potentiel de surface entraîne une diminution de la séparation des bandes d'énergie et donc de la mobilité des trous dans le canal [THOM03]. Ce phénomène n'a pas lieu dans le cas d'une compression uniaxiale. L'augmentation de la mobilité des trous n'étant pas affectée, l'intérêt pratique que présente ce type de composant n'en est que plus évident.



**Figure 1.26 :** Image TEM en « cross-section » d'un transistor pMOS dont les régions Source et Drain en SiGe exercent une compression uniaxiale sur le canal de conduction Silicium [THOM04] (a) et évolution simplifiée de la structure de bandes de valence sous l'effet d'une contrainte biaxiale ou uniaxiale (b). Dans les deux cas, la contrainte provoque une levée de la dégénérescence favorisant la conduction par trous légers et donc avec une plus grande mobilité qu'en l'absence de contrainte.

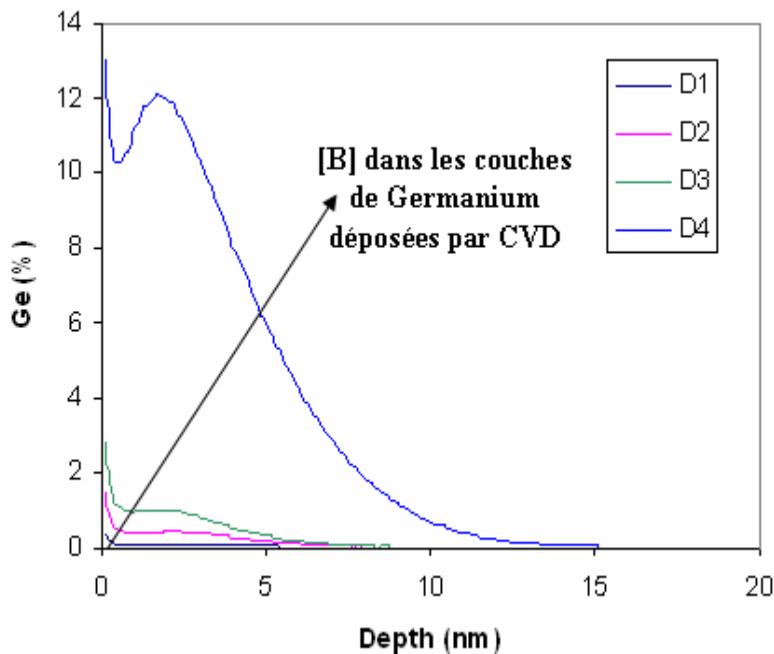
L'utilisation d'alliages SiGe dans les régions Source et Drain des transistors pMOS présente en outre de nombreux autres intérêts. En effet, l'amélioration des performances des transistors MOS de type p et n peut être effectuée séparément (dans le cas de transistors de type n, le dépôt d'un cap en nitrure de Silicium permet d'induire une tension biaxiale au niveau du canal [THOM04]) ce qui ne peut être possible dans les dispositifs utilisant par exemple des substrats virtuels SiGe, de plus, dans ce cas, l'augmentation de la mobilité des électrons sera plus importante que celle des trous [HARP06]. Le dopage peut également se faire in-situ lors de l'étape de déposition avec une forte activation du Bore et la formation de jonctions électriques p<sup>+</sup>/n abruptes aux niveaux des régions Source et Drain [OZT05].

Ainsi, ce type de composant présente un intérêt important pour continuer à améliorer les performances des dispositifs microélectroniques et est déjà employé en production de manière significative par des sociétés telles qu'INTEL.

### III.3 Méthode de fabrication alternative

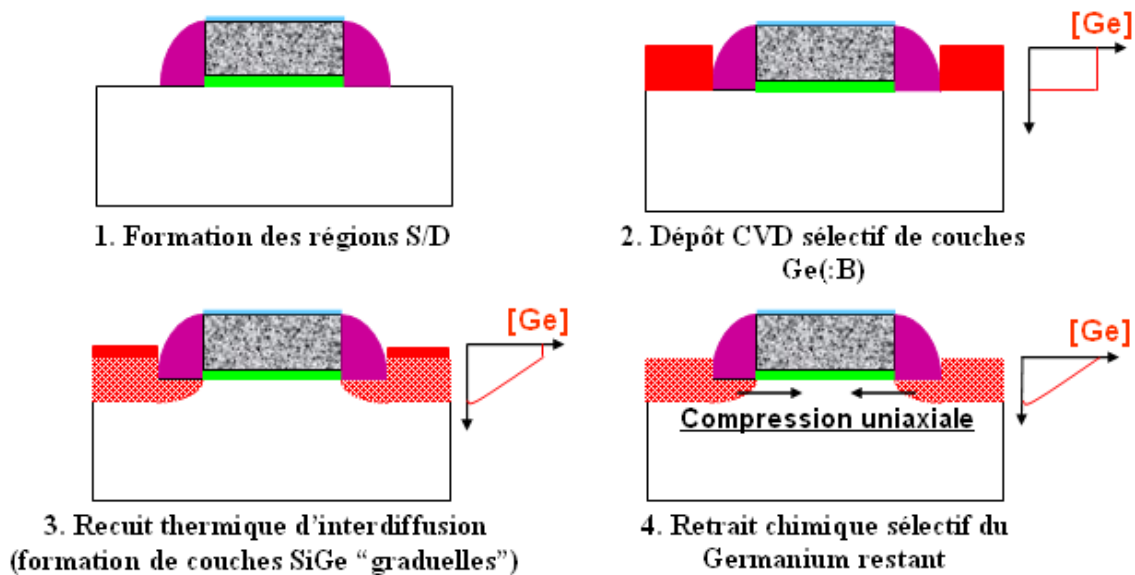
Les progrès réalisés au cours des dernières années dans les procédés de dépôts (notamment en phase vapeur) rendent leur utilisation de plus en plus attractive pour repousser les limites physiques du Silicium comme nous l'avons vu. De part la possibilité de déposer sélectivement des couches de Germanium, cet élément peut être employé comme une source solide sacrificielle de diffusion du Bore dans les régions Source et Drain des transistors afin de former des jonctions électriques p<sup>+</sup>/n en supprimant une étape d'implantation ionique coûteuse et introduisant des phénomènes de diffusion hors équilibre (TED) des dopants lors des recuits thermiques [PARK93]. En fin de procédé, le Germanium peut être gravé en solution humide avec une très forte sélectivité par rapport au Silicium facilitant l'intégration d'une telle étape dans un processus technologique de type CMOS.

Le Germanium comme source solide peut être aussi utilisé afin de former des couches de SiGe à teneurs graduelles, permettant alors de réaliser la même structure qu'INTEL en supprimant l'étape délicate de gravure prédépôt. Dans une publication de 2002, Takeuchi et al. [TAKE02] ont pu montrer, à partir de fines couches (~ 60 nm) de Germanium polycristallin déposées par LPCVD sur substrats Silicium, que la diffusion de cette espèce dans le Silicium était accélérée en présence de Bore implanté par rapport aux couches non dopées. L'application de cette propriété a permis la réalisation de transistors pMOS avec des régions Source Drain en SiGe graduel surélevées [RANA02]. Les mesures électriques effectuées ont pu mettre en évidence une quasi suppression des effets canal court pour des longueurs de canal sub-100 nm.



**Figure 1.27 :** Profils SIMS de concentrations atomiques en Germanium en fonction de la profondeur. Avant la mesure, les échantillons (CVD de couches de Germanium avec différents niveaux de dopage en Bore D1, ..., D4 sur substrats Silicium) ont été recuits à 850 °C 10 minutes puis ont subi un retrait chimique de la couche de Germanium dans une solution  $H_2SO_4 : H_2O_2$  en ébullition.

Récemment, des mesures effectuées par la société STMicroelectronics ont montré que la diffusion du Germanium dans le Silicium semblait être augmentée avec le niveau de dopage en Bore des couches épitaxiées (Figure 1.27). Ainsi, les ingénieurs se sont intéressés à la formation de transistors pMOS équivalents à celui présenté par la Figure 1.26a en utilisant des couches CVD de Germanium comme sources solides sacrificielles de diffusion à la fois pour le Germanium et le Bore, si la couche est dopée in-situ au cours de la croissance. Le procédé de fabrication alternatif envisagé est schématisé sur la Figure 1.28. L'objectif étant d'obtenir, comme dans le cas de la Figure 1.26a, un transistor pMOS dont le canal est en compression uniaxiale afin d'augmenter la mobilité des trous.



**Figure 1.28 :** Etapes de fabrication de transistors pMOS à partir de sources solides sacrificielles Germanium. Après recuit de diffusion thermique et retrait chimique sélectif, les régions Source et Drain sont composées d'alliages SiGe à teneurs graduelles en Germanium.

Comme dans le cas de la gravure des régions Source et Drain et de l'hétéroépitaxie (Figure 1.26a), ce procédé présente de nombreux avantages. Les étapes de dépôt et de gravure humide sont fortement sélectives par rapport au Silicium et à son oxyde, l'étape d'implantation ionique est supprimée si les couches de Germanium sont dopées au cours de la croissance. L'amélioration des performances des composants de type p peut également être effectuée indépendamment des transistors nMOS. L'intégration de cette étape en serait ainsi facilitée dans un procédé MOS standard. De plus, la jonction électrique devrait être localisée dans les zones graduelles SiGe [TAKE02]. Cependant, un certain nombre de problèmes persistent et seront le cadre de ce travail de thèse. En effet, l'accélération de la diffusion du Germanium dans le Silicium en présence de Bore suggéré par Takeuchi et al. d'une part, et par la Figure 1.27 d'autre part semble être discutable. Dans le premier cas [TAKE02], les conditions expérimentales d'analyses SIMS utilisées ne sont pas les plus adaptées à l'étude de ce type de matériau et ont dû nécessiter de lourds traitements numériques des signaux expérimentaux bruts. Les profils de concentrations ont pu en être faussés, l'effet mis en évidence serait alors artificiel. Cependant, les performances électriques des transistors pMOS réalisés ne sont pas discutables [RANA02]. Comme nous le verrons par la suite (chapitre 2), l'analyse de matériaux SiGe par SIMS est extrêmement complexe pour des teneurs en Germanium importantes (i.e.  $> 50$  at.%), et à ce jour, peu de méthodes existent pour effectuer de manière fiable et reproductible des analyses chimiques de la composition d'alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  dans la gamme complète de concentrations (i.e.  $0 \leq x \leq 1$ ). De plus, l'analyse par SIMS de ce type de matériau présentant des teneurs en Germanium non constantes (couches de SiGe « graduelles ») est encore plus délicate. Dans le « cas STMicroelectronics », les analyses SIMS ont été effectuées après gravure chimique des

échantillons dans une solution d'acide sulfurique et d'eau oxygénée (mélange exothermique). Or, la cinétique de gravure humide d'alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  est extrêmement dépendante de la température de la solution, de la teneur en Germanium des couches, mais également de leur dopage [JOHN92]. Par exemple, la vitesse d'attaque de films SiGe de type p est réduite d'un facteur proche de 2,5 par rapport aux couches non dopées dans le cas de gravure chimique dans une solution d'ammoniac, d'eau oxygénée et d'eau déionisée à 75 °C. Cet effet étant probablement le résultat de la diminution du nombre d'électrons disponibles pour la réaction [JOHN92]. Le même phénomène devrait être observé pour le mélange acide sulfurique + eau oxygénée, cette solution chimique étant également oxydante. Ainsi, l'effet du Bore sur la diffusion du Germanium présenté sur la Figure 1.27 pourrait être du à une inhomogénéité de la gravure. Celle-ci pouvant être de moins en moins profonde avec le niveau de dopage des couches.

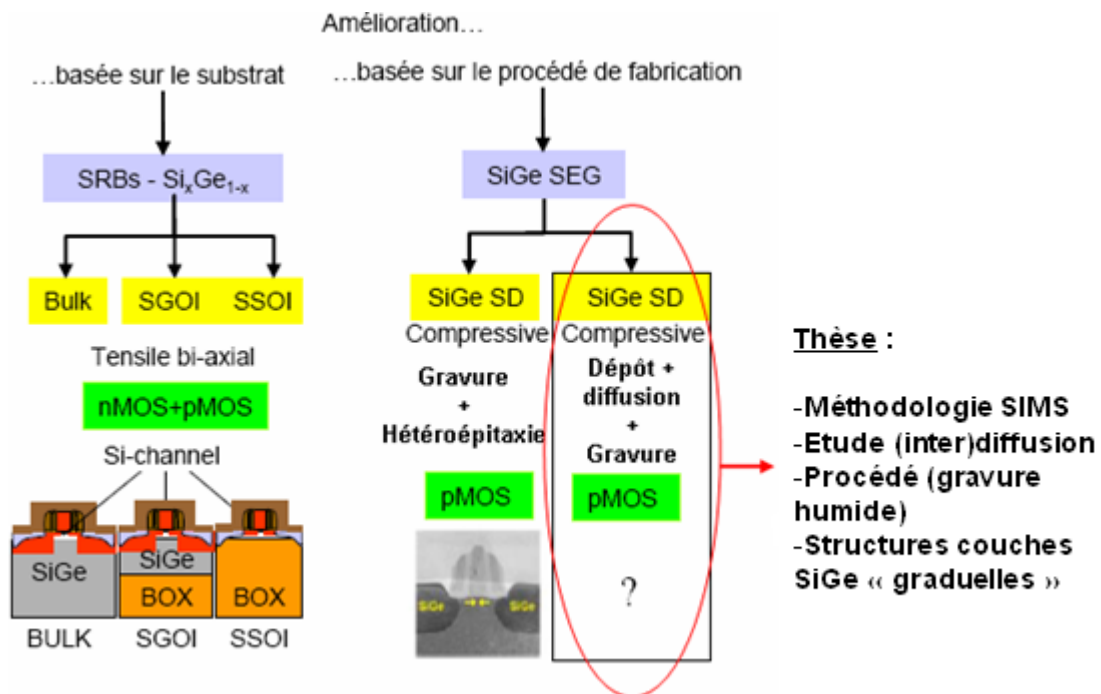
Un autre point important pour l'optimisation du procédé (Figure 1.28) est la maîtrise de la diffusion du Germanium dans le Silicium ou plutôt de l'interdiffusion Ge-Si. Le processus de formation des couches doit être reproductible. La diffusion du Germanium dans le Silicium ainsi que l'interdiffusion entre ces deux matériaux n'ont été que peu étudiées. Les travaux réalisés sont le plus souvent anciens et/ou ne portent que sur des alliages SiGe à faible teneur en Germanium (i.e. < 50 at.%). Une étude dans la gamme complète de concentrations est donc indispensable. L'effet de la présence de dopants dans les couches épitaxiées reste également à être confirmé.

En conclusion et afin de répondre aux exigences imposées par le procédé de fabrication de la Figure 1.28, le développement d'une méthode de caractérisation par SIMS de la diffusion du Germanium dans le Silicium et d'alliages SiGe pour toutes les concentrations atomiques est incontournable. Elle permettra en effet d'effectuer une analyse complète, fiable et reproductible, de la diffusion de cette espèce d'un point de vue expérimental, les résultats obtenus pourront alors permettre de simuler voire modéliser ce phénomène physique afin de l'optimiser. La formation de couches graduelles SiGe nécessite également la mise au point d'un processus de gravure humide fortement sélectif à la fois pour le Silicium et son oxyde mais aussi pour les couches de SiGe dont la teneur en Germanium désirée sera à déterminer. Les couches ainsi formées devront être analysées d'un point de vue structural afin d'évaluer leur concentration de défauts structuraux (TEM) et leur état de contrainte (HRXRD ou « High Resolution X Ray Diffraction ») et donc leur aptitude à appliquer une contrainte uniaxiale dans le canal Silicium.

## IV. Conclusion du chapitre

Afin de répondre aux besoins industriels, les composants microélectroniques se doivent d'être de plus en plus performants. Le Silicium, élément essentiel de l'industrie de la microélectronique atteint aujourd'hui ses limites physiques et ne pourra bientôt plus répondre aux exigences imposées par L'ITRS. L'introduction de nouveaux matériaux dans les technologies MOS devient alors incontournable afin de pouvoir poursuivre la minimisation en taille des composants.

De part sa miscibilité complète avec le Silicium et son désaccord de maille voisin de 4,17 % avec cet élément, le Germanium est peu à peu (ré)introduit dans les dispositifs de type CMOS. En effet, les progrès réalisés en matière d'épitaxie (moléculaire ou en phase vapeur) permettent la réalisation de couches de SiGe à faible densité de défauts structuraux. De plus, en raison des différences des paramètres de maille, l'association de ces alliages SiGe avec des substrats ou de fines couches de Silicium induit des contraintes biaxiales lorsque les épaisseurs des films déposés restent inférieures à une épaisseur dite critique. Une couche de SiGe sur un substrat Silicium sera ainsi en compression biaxiale et un film de Silicium épitaxié sur un substrat virtuel SiGe relaxé sera alors en tension biaxiale. La structure de bande des matériaux contraints sera donc modifiée et les propriétés de transport électriques en seront perturbées.



**Figure 1.29 :** Principales méthodes utilisant des couches de SiGe (intermédiaire dans le cas des structures sSOI) et permettant d'améliorer la mobilité des porteurs de charge dans le canal de conduction. L'utilisation d'un canal SiGe n'est pas répertoriée mais reste cependant une voie explorée [PAKF03], [MONF06].



Ainsi, une contrainte de tension biaxiale augmentera à la fois la mobilité des trous et des électrons comme nous pouvons le voir sur la Figure 1.29 où sont répertoriées les méthodes essentielles et/ou actuellement envisagées pour améliorer les propriétés de transport électrique dans le canal de conduction. Il est à noter également que de part la plus grande mobilité des porteurs dans les matériaux SiGe, la formation de canal en SiGe est également envisagée. Cependant, à fort champ électrique vertical effectif, l'effet de la contrainte biaxiale sur la mobilité des trous tend à s'annuler et seule l'application d'une compression uniaxiale permet de le maintenir. Ceci est rendu possible par l'utilisation d'alliages SiGe dans les régions Source et Drain des transistors de type pMOS en assurant de plus une amélioration des performances de ces composants indépendamment de celle des dispositifs nMOS.

L'utilisation de sources solides Germanium peut être une alternative pour la fabrication de jonctions électriques SiGe(p<sup>+</sup>)/Si(n) et présente de nombreux avantages. Cependant, il est nécessaire d'effectuer un travail approfondi, portant sur la caractérisation chimique par SIMS de couches Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (à teneurs constantes et/ou graduelles, pour des fractions en Germanium variant de 0 at.% à 100 at.%), les étapes de diffusion et de gravure afin d'optimiser le procédé de formations de couches SiGe à teneurs graduelles en Germanium.

## Références Chapitre 1

[BEAN84] J. C. Bean, L. C. Feldman, A. T. Fiory, S. Nakahara, and I. K. Robinson, *Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/Si strained-layer superlattice grown by molecular beam epitaxy*, J. Vac. Sci. Technol. A, 2, 436 (1984).

[BOEUF04] F. Bœuf, F. Payet, N. Casanova, Y. Campidelli, N. Villani, O. Kermarrec, J. M. Hartmann, N. Emonet, F. Leverd, P. Morin, C. Perrot, V. Carron, C. Laviro, F. Arnaud, S. Jullian, D. Bensahel, and T. Skotnicki, *Strained-Si for CMOS 65nm node, Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> SRB or Low Cost approach?*, Proc. SSDM, 16 (2004).

[BONI07] S. Boninelli, S. Mirabella, E. Bruno, F. Priolo, F. Cristiano, A. Claverie, D. De Salvador, G. Bisgnin, and E. Napolitani, *Evolution of boron-interstitial clusters in crystalline Si studied by transmission electron microscopy*, Appl. Phys. Lett., 91, 031905 (2007).

[BRAUN58] R. Braunstein, R. A. Moore, and F. Herman, *Intrinsic optical absorption in germanium-silicon alloys*, Phys. Rev., 109(3), 695 (1958).

[BUSS05] D. Buss, *Physics of deep submicron CMOS VLSI*, Proc. Int. Conf. Phys. Semicond., 772, 1591 (2005).

[CHANE05] D. Chanemougame, *Conception et fabrication de nouvelles architectures CMOS et étude du transport dans les canaux de conduction ultra minces obtenus avec la technologie SON*, Thèse de doctorat, INSA Lyon, (2005).

[CHRIS06] J. S. Christensen, A. Y. Kuznetsov, A. E. Gunnaes, B. G. Svensson, and H. H. Radamson, *Phosphorus diffusion in the presence of threading dislocations in strain relaxed SiGe films*, Mat. Sci. in Sem. Proc., 9, 650 (2006).

[CLAV03] A. Claverie, B. Colombeau, B. De Mauduit, C. Bonafos, X. Hébras, G. Ben Assayag, and F. Cristiano, *Extended defects in shallow implants*, Appl. Phys. A, 76, 1025 (2003).

[CRIS06] F. Cristiano, Y. Lamrani, F. Séverac, M. Gavelle, S. Boninelli, N. Cherkashin, O. Marcelot, A. Claverie, W. Lerch, S. Paul, and N. Cowern, *Defects evolution and dopant activation anomalies in ion implanted silicon*, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B, 253(1-2), 68 (2006).

[DISM64] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, and R. J. Paff, *Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys*, J. Phys. Chem., 68(10), 3021 (1964).

[DPAUL99] D. J. Paul, *Silicon-Germanium Strained Layer Materials in Microelectronics*, Adv. Mater., 11(3), 191 (1999).

[GELP02] J.C. Gelpey, K. Elliott, D. Camm, S. McCoy, J. Ross, D.F. Downey, and E.A. Arevalo, *Advanced annealing for sub-130nm junction formation*, Electrochem. Soc. Proc., 11, 313 (2002).

[GHYS05] B. Ghyselen, *Strain engineering in SOI-type materials for future technologies*, Mat. Sci. and Eng. B, 124-125, 16 (2005).

[HALL06] E. E. Haller, *Germanium: From its discovery to SiGe devices*, Mat. Sci. in Sem. Proc., 9, 408 (2006).

[HARP06] R. Harper, *Epitaxial engineered solutions for ITRS scaling roadblocks*, Mat. Sci. and Eng. B, 134, 154 (2006).

[HART07] J. M. Hartmann, *Low temperature growth kinetics of high Ge content SiGe in reduced pressure-chemical vapor deposition*, J. of Crystal Growth, 305, 113 (2007).

[HEB03] X. Hébras, *Contributions à l'étude de la diffusion, de l'agglomération et de l'activation du Bore dans le Silicium : Application à la réalisation de jonctions ultraminces pour le MOS fortement submicronique*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, (2003).

[HERZ99] H. J. Herzog, *Crystal structure, lattice parameters and liquidus-solidus curve of the SiGe system*, IEE EMIS Datareviews Series, INSPEC, Ed. E. Kasper and K. Lyutovich, 24, 45 (1999).

[HULL99] R. Hull, *Equilibrium theories of misfit dislocation networks in the SiGe/Si system*, IEE EMIS Datareviews Series, INSPEC, Ed. E. Kasper and K. Lyutovich, 24, 9 (1999).

[INT05] R. Hiremane, *From Moore's Law to Intel Innovation-Prediction to reality*, Technology@Intel Magazine, Avril (2005).

[JOHN92] F. S. Johnson, D. S. Miles, D. T. Grider, and J. J. Wortman, *Selective Chemical Etching of Polycrystalline SiGe Alloys with Respect to Si and SiO<sub>2</sub>*, J. of Elec. Mat., 21(8), 805 (1992).

[KASP75] E. Kasper, H. J. Herzog, and H. Kibbel, *One-dimensional silicon germanide superlattice grown by UHV [ultra-high vacuum] epitaxy*, Appl. Phys., 8, 199 (1975).

[LANG85] D. V. Lang, R. People, J. C. Bean, and A. M. Sergent, *Measurement of the band gap of Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/Si strained-layer heterostructures*, Appl. Phys. Lett., 47(12), 1333 (1985).

[LEE05] M. L. Lee, E. A. Fitzgerald, M. T. Bulsara, M. T. Currie, and A. Lochtefeld, *Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors*, J. of Appl. Phys., 97, 011101 (2005).

[LEGO91] F. K. LeGoues, B. S. Meyerson, and J. Morar, *Anomalous Strain Relaxation in SiGe Thin Films and Superlattices*, Phys. Rev. Lett., 66(22), 2903 (1991).

[LERCH05] W. Lerch, S. Paul, J. Niess, S. MacCoy, T. Selinger, J. Gelpey, F. Cristiano, F. Séverac, M. Gavelle, S. Boninelli, P. Pichler, and D. Bolze, *Advanced activation of ultra-shallow junctions using flash-assisted RTP*, Mat. Sci. and Eng. B, 124-125, 24 (2005).

[LOGAN64] R. A. Logan, J. M. Rowell, and F. A. Trumbore, *Phonon Spectra of Ge-Si Alloys*, Phys. Rev., 136(6A), 1751 (1964).

[MARC07] O. Marcelot, *Ingénierie de défauts ponctuels pour le contrôle de la diffusion et de l'activation du Bore dans le Silicium*, Thèse de doctorat, INSA Toulouse, (2007).

[MATH04] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Editions Masson, 5<sup>ème</sup> édition, ISBN 2-10-048633-0, 826 p. (2004).

[MATT74] J. W. Matthews, and A. E. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers : I. Misfit dislocations*, J. Crystal Growth, 27, 118 (1974).

[MONF06] S. Monfray, T. Skotnicki, P. Coronel, S. Harrison, D. Chanemougame, F. Payet, D. Dutartre, A. Talbot, and S. Borel, *Applications of SiGe Material for CMOS and Related Processing*, IEEE BCTM 10.4, (2006).

[MOOR65] G. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, Electronics, 38 (8), (1965).

[OLSEN04] S. H. Olsen, K. S. K. Kwa, L. S. Driscoll, S. Chattopadhyay, and A. G. O'Neill, *Design, fabrication and characterisation of strained Si/SiGe MOS transistors*, Nanoelectronics, IEE Proc.-Circuits Devices Syst., 151(5), 431 (2004).

[OZT02] M.C. Öztürk, J. Liu, H. Mo, and N. Pesovic, *Advanced Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> Source/Drain and Contact Technologies for Sub-70 nm CMOS*, IEDM Tech. Dig., 375 (2002).

[OZT05] M. C. Öztürk, and J. Liu, *Source/Drain Junctions and Contacts for 45 nm CMOS and Beyond*, Characterization And Metrology for ULSI Technology, AIP Conf. Proc., 788, 222 (2005).

[PAKF03] A. Pakfar, *Modélisation de la diffusion des dopants dans les alliages SiGe et SiGeC*, Thèse de doctorat, INSA Lyon, (2003).

[PARK92] B. G. Park, J. Bokor, H. S. Luftman, C. S. Rafferty, and M. R. Pinto, *Ultrashallow Junctions for ULSI Using As<sub>2</sub><sup>+</sup> Implantation and Rapid Thermal Anneal*, IEEE Electron Device Letters, 13(10), 507 (1992).

[PARK93] B. G. Park, C. A. King, D. J. Eaglesham, T. W. Sorsch, B. Weir, H. S. Luftman, and J. Bokor, *Ultrashallow p<sup>+</sup>-n junctions formed by diffusion from an RTCVD-deposited B:Ge layer*, Proc. SPIE, 2091, 122 (1993).

[PAUL06] S. Paul, W. Lerch, B. Colombeau, N. Cowern, F. Cristiano, S. Boninelli, and D. Bolze, *Effect of fluorine on the activation and diffusion behavior of boron implanted preamorphized silicon*, J. Vac. Sci. Tech. B, 24(1), 437 (2006).

[PENN99] C. Penn, T. Fromherz, and G. Bauer, *Energy gaps and band structure of SiGe and their temperature dependence*, IEE EMIS Datareviews Series, INSPEC, Ed. E. Kasper and K. Lyutovich, 24, 125 (1999).

[PIDD92] A. J. Pidduck, D. J. Robbins, A. G. Cullis, W. Y. Leong, and A. M. Pitt, *Evolution of surface morphology and strain during SiGe epitaxy*, Thin Solid Films, 222(1-2), 78 (1992).

[RANA02] P. Ranade, H. Takeuchi, V. Subramanian, and T. J. King, *A Novel Elevated Source/Drain PMOSFET Formed by Ge-B/Si Intermixing*, IEEE Electron Device Letters, 23 (4), 218 (2002).

[RIM02] K. Rim, J. Chu, H. Chen, K. A. Jenkins, T. Kanarsky, K. Lee, A. Mocuta, H. Zhu, R. Roy, J. Newbury, J. Ott, K. Petrarca, P. Mooney, D. Lacey, S. Koester, K. Chan, D. Boyd, M. Jeong, and H. S. Wong, *Strained Si for Sub-100 nm MOSFETs*, VLSI Symp. Tech. Dig., 98, (2002).

[SCHAF97] F. Schäffler, *High-mobility Si and Ge structures*, Semicond. Sci. Technol., 12, 1515 (1997).

[SCHOC64] WB. Shockley, J. Bardeen and WH. Brattain, Nobel lectures, Physics 1942-1962. Amsterdam : Elsevier ; (1964).

[SHIMA03] A. Shima, H. Ashihara, T. Mine, Y. Goto, M. Horiuchi, Y. Wang, S. Talwar, and A. Hiraiwa, *Self-limiting laser thermal process for ultra-shallow junction formation of 50-nm gate CMOS*, IEDM Tech. Dig., 493 (2003).

[SHIR05] Y. Shiraki, and A. Sakai, *Fabrication of SiGe hetero-structures and their properties*, Surf. Sci. Rep., 59, 153 (2005).

[SKOT00] T. Skotnicki, *Transistor MOS et sa technologie de fabrication*, Techniques de l'ingénieur, E2430, 19 (2000).

[STOHR39] H. Stöhr, and W. Klemm, *Über Zweistoffsysteme mit Germanium., I Germanium/Aluminium, Germanium/Zinn und Germanium/Silicium*, Z. Anorg. Allgem. Chem., 241, 305 (1939).

[TAKE02] H. Takeuchi, P. Ranade, V. Subramanian, and T. J. King, *Observation of dopant-mediated intermixing at Ge/Si Interface*, Appl. Phys. Lett., 80(20), 3706 (2002).

[THOM04] S. E. Thompson, M. Armstrong, C. Auth, S. Cea, R. Chau, G. Glass, T. Hoffman, J. Klaus, Z. Ma, B. McIntyre, A. Murthy, B. Obradovic, L. Shifren, S. Sivakumar, S. Tyagi, T. Ghani, K. Mistry, M. Bohr, and Y. El-Mansy, *A Logic Nanotechnology featuring Strained-Silicon*, IEEE Electron Device Letters, 25(4), 191 (2004).

[VANDER72] J. H. Van Der Merwe, *Structure of epitaxial crystal interfaces*, Surf. Sci., 31, 198 (1972).

[VELO07] A. Veloso, T. Hoffmann, A. Lauwers, H. Yu, S. Severi, E. Augendre, S. Kubicek, P. Verheyen, N. Collaert, P. Absil, M. Jurczak, and S. Biesemans, *Advanced CMOS device technologies for 45 nm node and below*, Sci. and Tech. of Adv. Mat., 8, 214 (2007).

[VILLA00] A. Villaret, *Effets des contraintes mécaniques dans le Si et les alliages SiGe sur le comportement électrique des transistors MOS*, Rapport de stage de DEA PCM, Université de Grenoble I, (2000).



## **Chapitre 2 :**

**Caractérisations par Spectrométrie de  
Masse à Ionisation Secondaire.  
Développement d'une méthode  
alternative pour l'analyse de couches  
(graduelles)  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ )**



## **Chapitre 2 : Caractérisations par Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire. Développement d'une méthode alternative pour l'analyse de couches (graduelles) $Si_{1-x}Ge_x$ ( $0 \leq x \leq 1$ )**

### **I. Principe de l'analyse et fonctionnement**

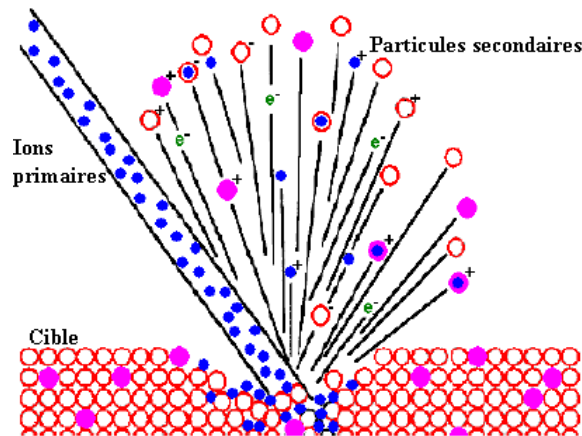
De part sa grande sensibilité et sa haute résolution en profondeur, la Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS ou « Secondary Ion Mass Spectrometry ») est la méthode la plus adaptée et la plus précise pour l'analyse chimique des matériaux utilisés en microélectronique. Elle est usuellement employée par exemple pour déterminer les profils de concentration en fonction de la profondeur d'impuretés à l'état de trace dans une matrice de référence qui sera, dans les cas qui nous intéressent, le plus souvent du Silicium. Cependant, comme nous le verrons au cours de ce chapitre, vis-à-vis du Germanium à forte concentration et/ou à teneur graduelle dans des couches de SiGe, la caractérisation SIMS atteint ses limites et nécessite le développement d'une méthodologie d'analyse rigoureuse.

#### I.1 Principe et appareillage

##### **I.1.1 L'émission secondaire**

L'analyse SIMS est une méthode de caractérisation chimique destructive. Elle consiste à bombarder la surface d'une cible (échantillon à analyser), placée sous vide, par un faisceau d'ions dits primaires à faible énergie (quelques keV), émis par une source. Le fonctionnement du SIMS repose sur le régime des cascades linéaires où, sous l'effet de l'impact des ions incidents, les atomes de la cible possèdent suffisamment d'énergie pour engendrer des sous cascades avec les autres atomes du matériau [LAM05]. Une pulvérisation est ainsi induite lors du bombardement primaire et des collisions avec la surface. Si le bombardement est maintenu, l'échantillon sera alors érodé progressivement et très lentement. Le bombardement continu génère alors l'émission d'espèces secondaires diverses (Figure 2.1) : électrons, photons, atomes et molécules neutres, ions mono et polyatomiques... L'information recherchée pour l'analyse SIMS est contenue dans les ions secondaires qui peuvent être des ions primaires rétrodiffusés ou issus de la cible, voire une combinaison des deux. Les particules secondaires éjectées dans le vide ont une énergie trop faible (quelques dizaines d'eV) pour atteindre le spectromètre de masse et doivent alors être accélérées par une différence de potentiel [LAM05]. Seuls les éléments ionisés pourront être extraits au cours de l'analyse. Un paramètre fondamental de l'analyse est ainsi défini par le rendement d'ionisation. Il dépend à la fois de la nature chimique de la cible et des éléments la constituant (par exemple du Bore dans du Silicium) mais également du type d'ions primaires. En effet, l'utilisation d'un faisceau d'ions primaires Oxygène augmente de manière significative les

rendements d'ions positifs alors que sous l'effet d'un bombardement primaire Césium, on observe l'augmentation du rendement d'ions négatifs (halogènes, Phosphore, Carbone, Oxygène...). Suivant les cas, la détection d'ions secondaires positifs ou négatifs sera alors favorisée. Il est à noter que le faisceau primaire sera toujours constitué d'ions positifs dans notre cas.



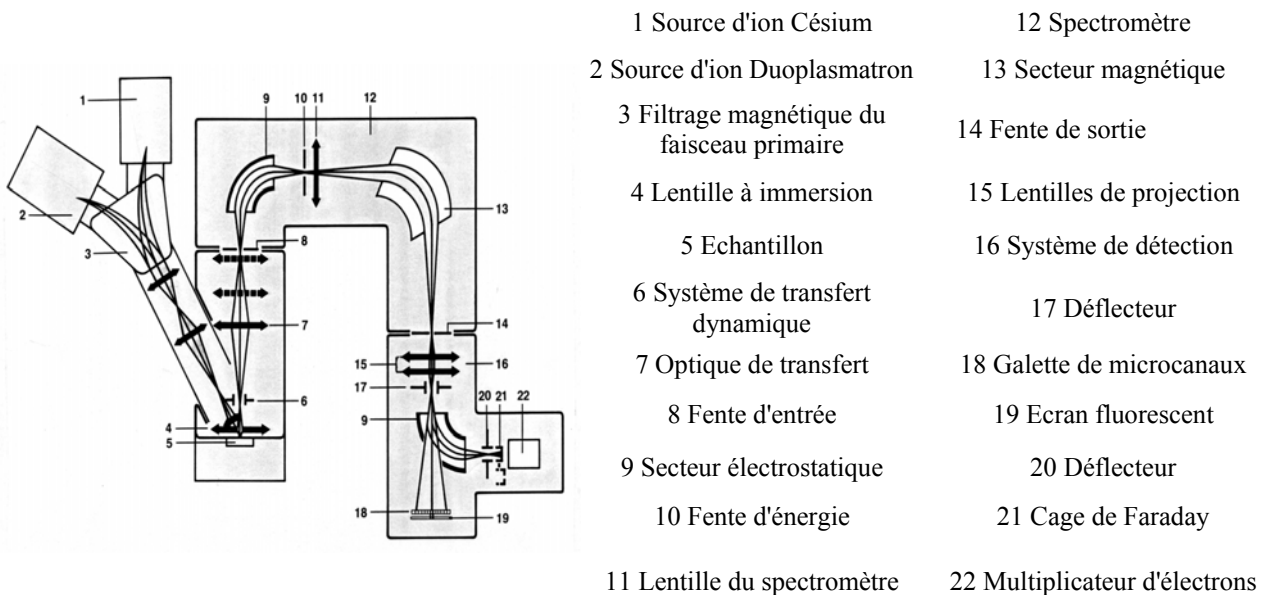
**Figure 2.1** : Vue schématique de la pulvérisation de la surface et des émissions secondaires résultantes d'un échantillon soumis à un bombardement d'ions primaires incidents [SIMST04].

### I.1.2 L'instrumentation SIMS, traitement des ions secondaires

Afin de déterminer l'information désirée, les ions secondaires générés doivent être extraits, puis triés, avant d'être collectés. Ces différentes étapes nécessitent l'intervention de plusieurs composants. Un SIMS est généralement constitué de cinq parties principales :

- La colonne primaire composée de la source d'ions primaires et de l'optique de transfert ionique.
- Le porte échantillon sous vide.
- La colonne secondaire qui transfère les ions secondaires vers la zone de tri.
- Le spectromètre de masse constitué d'un secteur électrostatique (tri en énergie) et d'un secteur magnétique (tri en masse).
- Le système de détection, composé d'un second secteur électrostatique pour visualiser une image sur un écran fluorescent, ou diriger les ions secondaires vers un multiplicateur d'électrons.

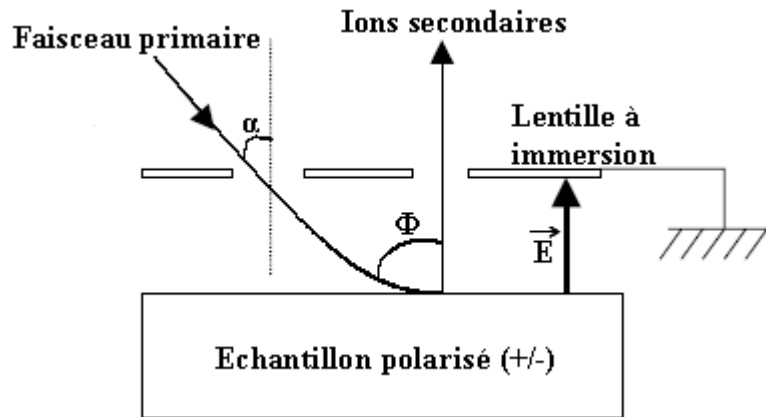
Il existe plusieurs types d'analyseurs ioniques. Au cours de nos caractérisations, nous avons travaillé à partir d'un SIMS IMS 4fe6 (SIMS 4f, cf. système ionique Figure 2.2, équipé de l'électronique d'un SIMS 6f) fabriqué par la société CAMECA. Cet appareil assure l'analyse quantitative des dopants usuels des semiconducteurs avec une très grande sensibilité (par exemple Bore dans du Silicium jusqu'à  $\sim 10^{13}$  atomes/cm<sup>3</sup>) et permet de travailler à très basse énergie (< 1 keV) avec une résolution en profondeur inférieure à 2 nm.



**Figure 2.2 :** Instrumentation et système ionique optique d'un SIMS CAMECA IMS 4f [ARM97].

Ce modèle de SIMS est constitué de deux types de sources d'ions primaires. Une source par ionisation de surface qui permet de générer des ions Césium à partir d'un composé solide (carbonate de Césium). L'utilisation de ce type de bombardement favorise l'émission d'ions secondaires négatifs comme nous l'avons vu précédemment. D'autres types d'ions primaires tels les ions Argon, Azote, Xénon et Oxygène sont créés à partir d'une source duoplasmatron à cathode froide qui peut produire des ions positifs ou négatifs lors de l'introduction du gaz dans la cathode et la production d'un plasma par arc électrique. Dans ce cas, les ions primaires  $O_2^+$  sont les plus fréquemment utilisés.

L'échantillon à analyser est placé dans la chambre objet sous un vide très poussé (jusqu'à quelques  $10^{-9}$  Torr) et est polarisé positivement ou négativement afin de choisir la polarité des ions secondaires à extraire puisque la lentille à immersion est directement reliée à la masse (Figure 2.3) [MANC01].



**Figure 2.3 :** Extraction des ions secondaires et influence de la polarité sur l'angle d'incidence [MANC01].

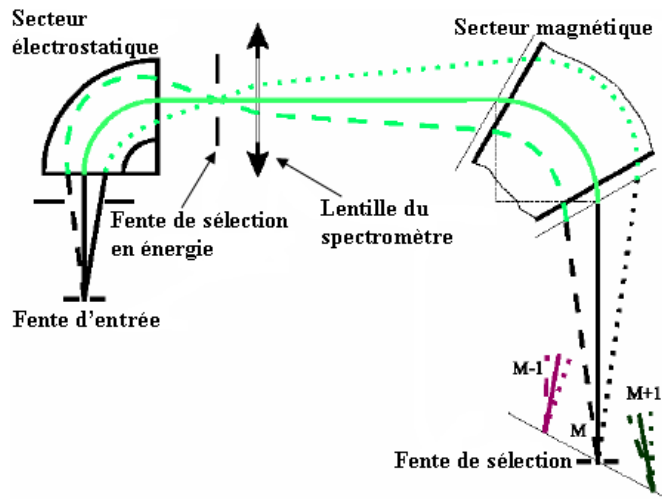
Le champ électrostatique entre l'échantillon et la lentille à immersion a pour but d'extraire les ions secondaires suivant leur polarité, mais il va également modifier l'angle d'incidence des ions primaires qui est initialement voisin de  $30^\circ$  avec la normale à l'échantillon (angle  $\alpha$ , Figure 2.3) dans le cas d'un SIMS CAMECA IMS 4f. L'angle d'incidence  $\Phi$  au moment de l'impact des ions primaires avec l'échantillon dépend de la tension au primaire  $V_p$  et au secondaire  $V_s$  (équation 2.1). On définit généralement l'énergie d'impact  $E_i$  comme étant la différence entre l'énergie au primaire  $E_p$  et au secondaire  $E_s$  (équation 2.2).

$$\sin \Phi = \frac{\sin \alpha}{\sqrt{1 - \frac{V_s}{V_p}}} \quad \text{(Equation 2.1)}$$

$$E_i = E_p - E_s \quad \text{(Equation 2.2)}$$

L'angle d'incidence est un paramètre fondamental de l'analyse puisqu'il est directement lié aux rendements d'ionisation, aux variations de la vitesse d'érosion et peut être à l'origine de phénomènes parasites dans certaines conditions expérimentales.

Une fois extraits et accélérés à travers la lentille à immersion, les ions secondaires sont dirigés vers le spectromètre de masse dans lequel le secteur électrostatique assure le tri des ions selon leur énergie et le secteur magnétique permet la sélection en masse des ions issus du prisme électrostatique. La régulation des champs électriques et magnétiques assure la correction des dispersions angulaires et énergétiques afin de détecter la masse désirée (Figure 2.4) [LAM05]. Il est à noter que la résolution en masse de l'analyse SIMS est extrêmement importante, en effet, il est possible de différencier des éléments jusqu'à des écarts en masse  $\Delta M/M$  voisins de  $10^{-4}$  [MANC01].



**Figure 2.4 :** Principe de sélection de la masse à analyser à partir du spectromètre de masse [LAM05].

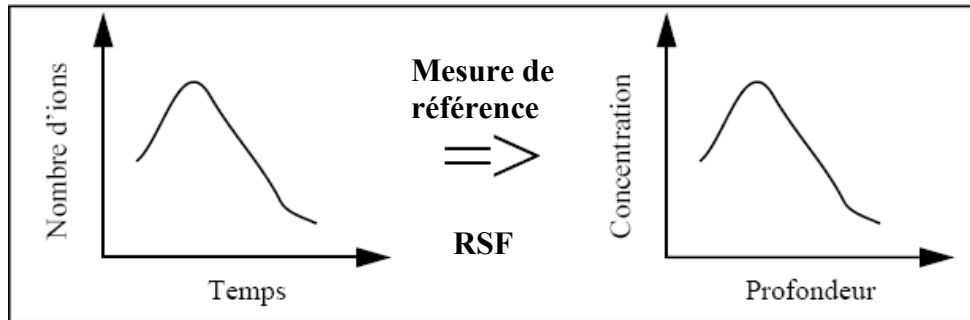
En sortie du spectromètre de masse, les ions secondaires sont dirigés vers un système de détection constitué d'une cage de Faraday pour les fortes intensités ( $> 10^6$  c/s) et un multiplicateur d'électrons composé d'une série de dynodes permettant de transformer un faible courant ionique en un signal mesurable (Figure 2.2). Chaque cascade d'électrons secondaires créés est comptabilisée comme un coup et correspond à un ion secondaire incident.

Finalement, suivant le type d'analyse désirée, le SIMS permettra d'enregistrer le spectre de toutes les espèces présentes (spectre de masses), d'établir l'intensité en coups par seconde en fonction du temps, d'une masse donnée afin d'évaluer la concentration des éléments et leur position dans l'échantillon cible, ou encore de visualiser une image sur un écran fluorescent en utilisant un détecteur d'images ioniques composé d'une galette de microcanaux.

## I.2 L'analyse SIMS en microélectronique

En microélectronique, l'analyse SIMS est essentiellement employée pour déterminer ou contrôler le profil de concentration en fonction de la profondeur d'une ou plusieurs impuretés (généralement les dopants usuels tels que le Bore, le Phosphore, l'Arsenic...) dans le substrat de référence qui sera le plus souvent du Silicium (mais les composés III-V tels l'Arséniure de Gallium ne sont pas à négliger). Cependant, cette méthode de caractérisation ne permet pas d'obtenir directement les profils de concentration des espèces désirées, en effet, le profil brut obtenu en fin d'analyse représente l'intensité en coups par seconde de l'espèce analysée en fonction du temps d'érosion (Figure 2.5). La minimisation des fluctuations du faisceau d'ions primaires permet de maintenir la vitesse d'abrasion de l'échantillon constante (dans le cas idéal où la matrice de référence ne présente pas de variations de la composition supérieures à quelques

pourcentages atomiques). Les variations de l'intensité du courant secondaire en fonction du temps ne sont alors, à un facteur près, que celles de l'impureté sélectionnée en fonction de la profondeur. La mesure de l'épaisseur érodée en fin d'analyse permettra de déduire la vitesse d'érosion et donc l'échelle des profondeurs.



**Figure 2.5** : Profils SIMS avant et après calibrations des signaux bruts [PAKF03].

La détermination de la concentration ne pourra se faire qu'à partir de la mesure d'un échantillon de référence dans les mêmes conditions expérimentales. Le plus souvent, les étalons seront des échantillons implantés avec l'espèce à analyser à une énergie et une dose connues. Finalement, le traitement numérique des signaux, réalisé le plus souvent à partir de facteurs relatifs de sensibilité (RSF ou « Relative Sensitivity Factors ») ou en suivant une méthode d'étalonnage utilisant la dose implantée [LAM05], assurera l'évaluation de la concentration de l'impureté sélectionnée (Figure 2.5).

Actuellement, les besoins de la microélectronique en terme de miniaturisation et l'introduction de nouveaux matériaux nécessite des analyses de plus en plus précises sur des structures de plus en plus fines, ou présentant des variations non négligeables de composition de la matrice. Dans le cas de structures ultra fines au sein desquelles les éléments à analyser (dopants) sont à l'état de trace dans la matrice de référence, les profils d'analyse SIMS ne peuvent plus être considérés comme identiques aux profils chimiques recherchés, en effet, cette méthode de caractérisation induit des déformations systématiques des profils de concentration réels qui ne peuvent alors plus être négligées. C'est le cas par exemple du mixage collisionnel qui peut déformer les profils sur une certaine épaisseur et ainsi limiter la résolution en profondeur. Cependant, les améliorations actuelles des performances des appareils, qui permettent par exemple de travailler aujourd'hui à des énergies d'impact extrêmement faibles (quelques centaines d'eV), et les efforts faits sur les techniques de traitement des signaux combinant celles décrites précédemment (RSF) permettent de repousser les limites des caractérisations SIMS [MANC01], en particulier dans le cas de l'analyse des dopants usuels du Silicium.

En revanche, l'analyse de matériaux présentant des interfaces ou des variations importantes de composition de la matrice, comme dans le cas des couches graduelles SiGe, sont

très délicates à réaliser et posent aujourd'hui de nombreux problèmes. Les méthodes standards de calibration des profils SIMS bruts ne sont plus adaptées et nécessitent des traitements bien spécifiques comme nous le verrons par la suite.

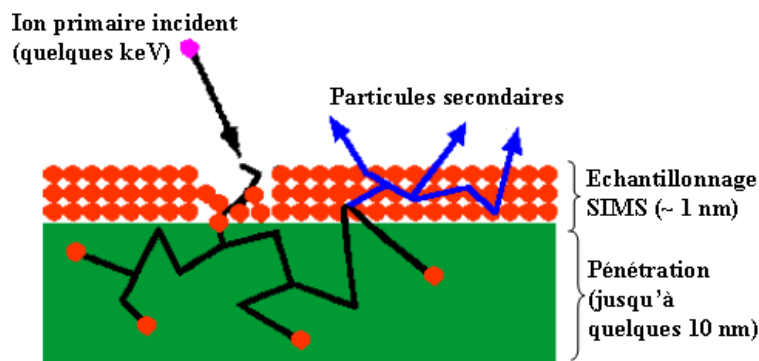
## II. Problèmes et limites de l'analyse

L'évolution des dimensions et des matériaux semiconducteurs en microélectronique nécessite l'adaptation des méthodes d'analyse. A défaut d'être complètement corrigés, les effets parasites, induits lors de la mesure SIMS et provoquant alors des déformations des profils de concentration, peuvent être fortement atténués en utilisant des conditions expérimentales et des traitements numériques des signaux appropriés. Nous exposerons brièvement dans cette partie les effets physiques limitatifs de l'analyse SIMS, en particulier dans le cas d'hétérostructures (Si)Ge/Si à teneurs constantes ou graduelles en Germanium.

### II.1 Déformations des profils de concentrations induites par l'analyse

L'évaluation de la profondeur du cratère en fin de mesure et la stabilité de l'intensité du faisceau d'ions primaires incidents permettent de déterminer avec une grande précision l'échelle des profondeurs. Cette propriété n'est cependant vraie que lorsque les variations de la concentration atomique de la matrice de référence restent négligeables (i.e. quelques pourcentages atomiques) comme nous le verrons par la suite.

Au cours d'une analyse SIMS, le régime des cascades linéaires est le phénomène physique dominant lors de l'interaction des ions primaires avec le matériau analysé. Durant la collision avec les ions incidents, un certain nombre d'atomes de la cible peuvent être repoussés en profondeur et posséder suffisamment d'énergie pour engendrer des sous cascades avec les autres atomes du matériau (Figure 2.6) [LAM05]. Cet effet (« knock-on effect ») induit alors un mixage collisionnel introduisant une nouvelle distribution locale des espèces [MANC01].

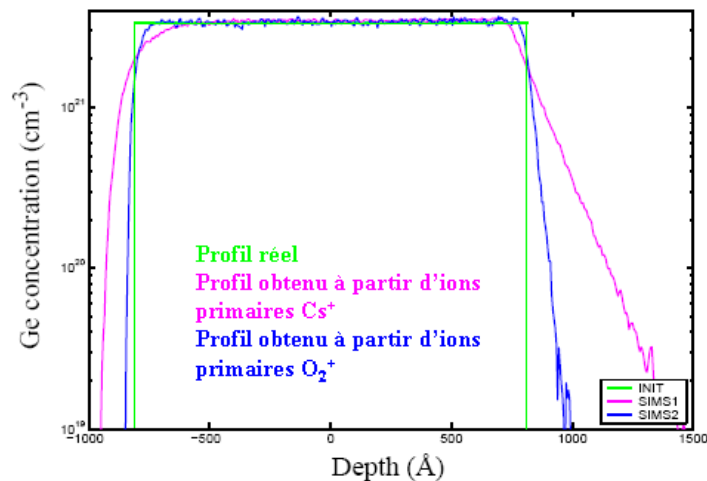


**Figure 2.6** : Redistribution artificielle des atomes de la cible par mixage collisionnel. Un certain nombre ne sera détecté que tardivement, les ions éjectés vers le système de détection ne provenant que des deux ou trois premières couches atomiques [MANC01], [SIMST04].

Le « mixage » des atomes de la matrice peut s'effectuer sur plusieurs nanomètres (Figure 2.6), entraînant leur détection tardivement lors de l'analyse, et ainsi une décroissance



exponentielle artificielle des profils de concentration. Un exemple de déformation des profils induit par le mixage collisionnel lors de la caractérisation d'une hétérostructure « as-grown » SiGe/Si est présenté sur la Figure 2.7. Ce phénomène physique est fortement dépendant des conditions expérimentales d'analyse et des espèces détectées. Les éléments légers, comme le Bore et le Carbone, seront par exemple particulièrement sensibles à cet effet [PAKF03]. La nature et l'énergie des ions primaires sont directement liées à ce phénomène physique comme nous pouvons le constater sur la Figure 2.7.



**Figure 2.7 :** Mise en évidence des déformations induites par le mixage collisionnel sous bombardements Oxygène et Césium [PAKF03]. L'auteur ne précise pas les énergies d'impact utilisées lors des analyses, mais la valeur la plus élevée est probablement associée aux ions primaires Césium.

Le « mixage » est légèrement moins prononcé lors de l'utilisation d'un faisceau d'ions primaires  $\text{O}_2^+$  par rapport à un bombardement d'ions primaires  $\text{Cs}^+$  en raison notamment de la faible masse atomique des ions Oxygène par rapport aux ions Césium (respectivement  $15,99 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $132,91 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Cependant, et comme nous le verrons par la suite, l'effet prépondérant est lié à l'énergie de travail (i.e. plus l'énergie d'impact sera grande et plus le mixage collisionnel sera important). Les déformations horizontales (i.e. dans le sens de la profondeur) des profils induites par le mixage collisionnel peuvent être problématiques car dissimulant par exemple totalement ou partiellement la diffusion d'une espèce issue d'une source solide comme nous le verrons par la suite. La décroissance exponentielle observée peut cependant être en grande partie corrigée à partir d'un traitement numérique (déconvolution) des profils SIMS expérimentaux afin d'évaluer au mieux les profils de concentration réels des impuretés sélectionnées. Nous ne développerons pas ce point dans ce travail qui est intégralement détaillé dans les travaux de thèse de Gérard Mancina [MANC01]. Des conditions expérimentales à très faible énergie d'impact ( $\leq 1 \text{ keV}$ ) associées à la déconvolution permettent également de minimiser l'effet de recul [CHANB06], [YANG06].

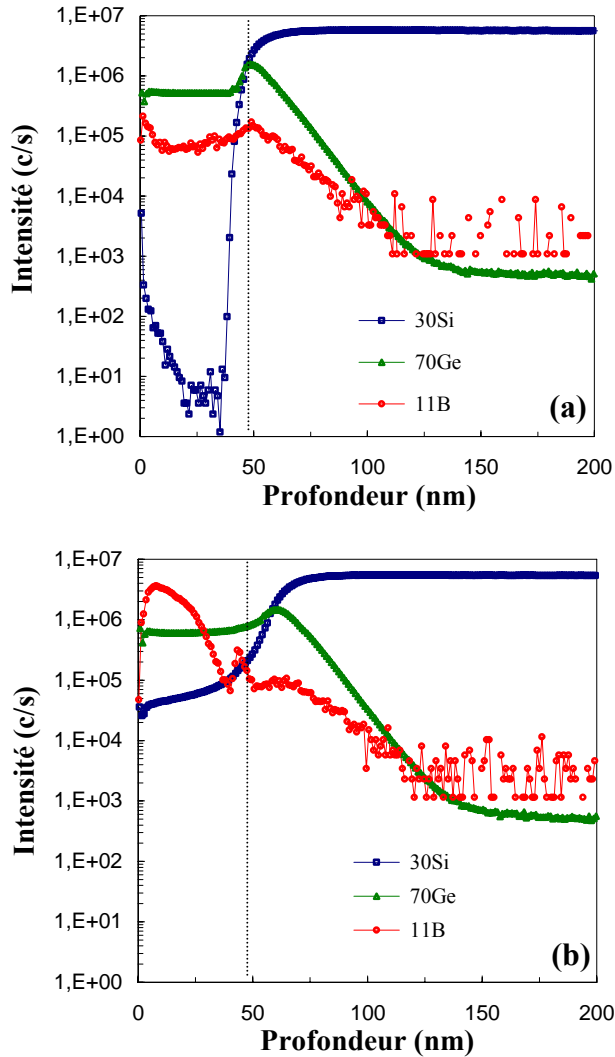
Les faibles énergies d'impact sont particulièrement appropriées pour l'étude de matériaux présentant des interfaces, idéalement abruptes (hypothèse qui ne peut cependant jamais être totalement vérifiée expérimentalement, puisque les procédés de dépôt induisent généralement une interdiffusion, même légère, entre les atomes du matériau déposé et ceux du substrat). Elles nécessitent en revanche des temps d'acquisition beaucoup plus importants puisque la vitesse d'érosion sera alors réduite.

Le mixage collisionnel est l'un des phénomènes physiques parasites limitant de manière importante les performances des analyses SIMS, notamment du point de vue de la résolution en profondeur. D'autres mécanismes inhérents à la mesure existent et peuvent également perturber le processus d'analyse. Ils sont par exemple liés à la rugosité induite [FARES04] ou encore aux rendements de pulvérisation et d'ionisation. Nous ne les détaillerons pas dans ce travail qui est plutôt orienté à la détection du Germanium à fortes concentrations dans des matériaux de type SiGe. La caractérisation par SIMS de ce type de structure est extrêmement délicate comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, des effets parasites plus directement liés cette fois à la composition chimique de la cible rendent l'analyse difficile, voire impossible, à effectuer dans des conditions expérimentales « standards ».

## II.2 Cas des couches SiGe à fortes concentrations et/ou graduelles en Germanium

L'observation, l'étude, la modélisation et le contrôle de la diffusion du Germanium dans le Silicium à partir de sources solides Ge (dopées ou non) déposées par CVD nécessitent l'analyse du phénomène par SIMS dans la « gamme complète » de concentrations (i.e. de 0 at. % à 100 at. %). Dans le cas d'éléments électronégatifs comme le Phosphore, le Fluor, l'Oxygène ou encore le Germanium, l'émission d'ions secondaires (négatifs) est améliorée par l'utilisation d'un faisceau d'ions primaires Césiums [MANC01], [SIMST04].

Nous avons réalisé une première série d'essais de caractérisation de la diffusion du Germanium à partir d'une hétérostructure Ge/Si dont la couche de Germanium, d'épaisseur voisine de 50 nm, a été déposée par CVD à 450 °C et dopée in-situ. Un recuit thermique de diffusion à 900 °C 10 minutes a été effectué par la suite. Les échantillons « as-grown » et recuits ont ensuite été analysés par SIMS sous un bombardement d'ions primaires Césiums accélérés à 10 keV (énergie primaire) dont l'intensité du faisceau était voisine de 10 nA. Les espèces détectées en cours d'analyse ont été les ions secondaires négatifs  $^{11}\text{B}^-$ ,  $^{70}\text{Ge}^-$  et  $^{30}\text{Si}^-$  avec une tension au secondaire de -4,5 kV soit une énergie d'impact équivalente de 14,5 keV. La Figure 2.8 présente les profils SIMS obtenus dans ces conditions expérimentales, pour un échantillon dopé in-situ lors du dépôt, avant (Figure 2.8a) et après (Figure 2.8b) recuit thermique.



**Figure 2.8** : Variations de l'intensité des signaux d'ions secondaires  $^{11}\text{B}$ ,  $^{70}\text{Ge}$  et  $^{30}\text{Si}$  en fonction de la profondeur d'analyse d'une source solide Ge:B/Si avant (a) et après (b) recuit thermique de diffusion à 900 °C 10 minutes. Les conditions expérimentales d'analyse sont celles usuellement utilisées lors de caractérisations SIMS en ions primaires Cesium et détection d'ions secondaires négatifs.

Nous pouvons constater sur la Figure 2.8a une déformation des profils de concentration de Bore et de Germanium par rapport à ce qu'il serait attendu : plateau + flanc vertical. Les pics observés à proximité de l'interface Ge/Si sont le résultat d'un effet de matrice dû à un changement abrupt de matériau et donc à une modification brutale des rendements d'ionisation des espèces analysées au niveau de cette zone. Les déformations horizontales ont pour origine un mixage collisionnel tel qu'il a été décrit précédemment (Figure 2.6). Il est dans ce cas extrêmement prononcé puisqu'en effet, la décroissance des profils de Germanium et de Bore s'effectue sur plusieurs dizaines de nanomètres depuis l'interface (Figure 2.8a). Après recuit thermique (Figure 2.8b), nous ne constatons que peu de modifications quant au profil de Germanium. En effet, la diffusion de cette espèce semble être totalement masquée par le « mixage » induit par les ions primaires en cours d'analyse (« knock-on effect »). L'effet de matrice à proximité de l'ancienne interface est toujours présent, bien que légèrement décalé par rapport au profil « as-grown », mais semble moins intense, probablement en raison de la formation d'une couche graduelle SiGe puisque il y a eu interdiffusion Ge-Si en cours de recuit,

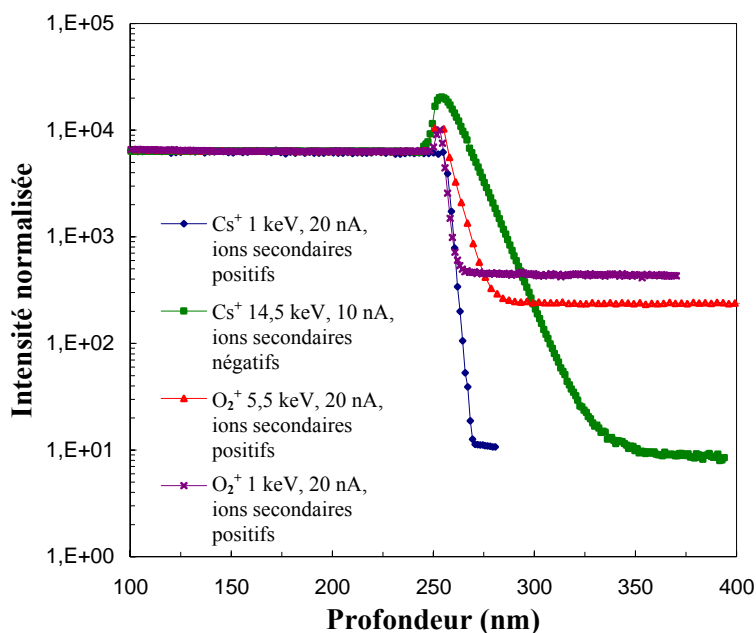
le Silicium ayant entièrement diffusé à travers la couche de Germanium (Figure 2.8b, courbe bleue).

Le profil de Bore post-recuit présente en revanche de très importantes variations d'intensité notamment à proximité de la surface, zone où la concentration en Germanium est restée très importante. En effet, le pic de concentration observé à une profondeur de  $\sim 10$  nm (Figure 2.8b) n'est pas le résultat d'une ségrégation du Bore, mais a probablement pour origine un effet de matrice en raison des modifications graduelles de la composition chimique du matériau induites par l'interdiffusion Ge-Si. Les rendements d'ionisation du Bore, qui dépendent du matériau dans lequel cet élément est analysé, sont ainsi fortement modifiés lorsque les concentrations en Germanium sont très importantes et variables graduellement, puis semblent ne plus l'être que de façon négligeable à proximité de l'ancienne interface. Un deuxième pic à une profondeur voisine de 40 nm peut également être observé (Figure 2.8b). Son origine est difficilement explicable, mais pourrait être à la fois associée à un effet de matrice mais aussi à un phénomène d'agglomération du Bore. La solubilité limite de ce dopant étant de plus inférieure dans les matériaux SiGe par rapport au Silicium. Pour des concentrations supérieures à la solubilité limite, le Bore ne diffuse pratiquement pas mais les atomes de cet élément précipitent pour former des clusters immobiles et électriquement inactifs [PICH02]. Finalement, au-delà de l'interface originale Ge/Si, la diffusion du Bore est fortement masquée par le mixage collisionnel induit par les conditions expérimentales d'analyse mais dans ce cas, les intensités relevées restent comparables à celles mesurées avant recuit thermique.

Le mixage collisionnel et la présence d'effets de matrice, que nous étudierons au cours de ce chapitre, sont des points critiques de l'analyse. Les déformations induites sur les profils SIMS ne permettent pas dans ces conditions d'effectuer notre étude de manière fiable et reproductible, la diffusion du Germanium étant partiellement ou totalement masquée et les concentrations faussées.

Comme nous l'avons vu précédemment, le « mixage » des atomes de la matrice est fortement dépendant des conditions expérimentales d'analyse. Il est cependant possible de l'atténuer en diminuant l'énergie de travail et l'intensité du faisceau d'ions primaires. Nous avons ainsi étudié l'évolution de la décroissance exponentielle du profil de concentration du Germanium en fonction des conditions expérimentales de travail sur une source solide Ge/Si, dont la couche de Germanium, déposée par CVD à 450 °C et non dopée, présente une épaisseur voisine de 255 nm. La Figure 2.9 représente les profils SIMS obtenus à partir de la caractérisation de cette hétérostructure dans des conditions expérimentales standards (courbes et motifs vert et rouge) et basse énergie (courbes et motifs bleu et violet) pour les deux types d'ions primaires utilisés (Césium et Oxygène). Dans le cas de l'utilisation d'ions primaires Césium et Oxygène à des énergies d'impact respectivement égales à 14,5 keV et 5,5 keV, la décroissance exponentielle est voisine de 22 nm/décade ( $\text{Cs}^+$ ) et 14 nm/décade ( $\text{O}_2^+$ ). Le « mixage » est alors extrêmement

important et ne permettra pas dans ces conditions d'analyser la diffusion du Germanium de manière rigoureuse puisqu'elle pourrait ne pas être, même partiellement, observable pour certaines températures et temps de recuit (Figure 2.8). En revanche, lors du bombardement de l'échantillon à basse énergie d'impact (1 keV), le mixage collisionnel semble être minimisé puisque la décroissance exponentielle n'est plus que de l'ordre de 5 nm/décade et 4,5 nm/décade pour des faisceaux d'ions primaires respectivement Césium et Oxygène. Ces observations justifient ainsi que l'effet de l'énergie d'impact est prépondérant sur le « mixage », la nature des ions primaires utilisés n'étant que du second ordre. La faible température appliquée lors de la croissance (inférieure à 500 °C) peut de plus laisser supposer à un profil de Germanium « as-grown » idéalement vertical. Un simple traitement numérique permettra alors d'extraire et corriger les faibles déformations provoquées par le mixage atomique à basse énergie d'impact. Lors de l'analyse SIMS dans ces conditions expérimentales d'échantillons Ge/Si recuits, ce phénomène ne s'appliquera que sur une concentration d'atomes de Germanium raisonnablement faible par rapport à la composition réelle de la cible (couche graduelle Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> avec 0 ≤ x ≤ 1) et permettant de le négliger en raison de plus de la variation graduelle de la composition.



**Figure 2.9 :** Variation de l'intensité du signal d'ions secondaires Germanium (positifs et négatifs) en fonction de la profondeur d'analyse pour des conditions expérimentales SIMS classiques et basse énergie en ions primaires Césium et Oxygène. Il est à noter que les intensités ont été normalisées par rapport à une même référence afin de faciliter la comparaison des décroissances exponentielles.

Un autre phénomène physique exposé précédemment (Figure 2.8) et mis en évidence sur la Figure 2.9 par les pics au niveau de l'interface (profils obtenus en ions primaires Césiums à 14,5 keV et 1 keV et Oxygènes à 5,5 keV et 1 keV) est la présence d'effets de matrice (pics de concentration au voisinage de l'interface Ge/Si). Ces effets de matrice induisent une distorsion

locale des profils de concentration qui ne peut être corrigée à partir des traitements numériques usuels (facteurs RSF notamment). Les déformations résultantes sont alors trop importantes pour estimer de manière fiable les profils réels de Germanium. Comme nous pouvons le constater sur la Figure 2.9, la diminution de l'énergie d'impact ne semble pas réduire l'intensité des effets de matrice lors de l'utilisation d'un faisceau d'ions primaires Oxygène, le pic observé n'ayant que peu évolué. En revanche, le bombardement Césium de l'échantillon à une énergie d'impact de 1 keV et la détection d'ions secondaires positifs semblent diminuer voire éliminer les effets de matrice. Il est également à noter que la faible limite de détection constatée sous bombardements Oxygène est due à une interférence avec le signal Silicium que nous n'avons pas éliminée.

Les conditions expérimentales d'analyse SIMS les plus appropriées à notre étude semblent donc être l'utilisation d'un faisceau d'ions primaires Césiums à faible énergie d'impact ( $\leq 1$  keV) et la détection d'ions secondaires positifs. Cependant, et afin de caractériser de façon optimale la diffusion du Germanium dans le Silicium à partir de sources solides Ge/Si, il est indispensable d'effectuer une étude complète des effets de matrice afin de déterminer les conditions permettant de limiter leur intensité et, si possible, de les éliminer. Seul le développement d'une méthodologie rigoureuse d'étalonnage, de calibration et de traitement numérique des profils bruts assurera l'évaluation précise de la concentration en Germanium dans tous types de matériaux  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  et dans la gamme complète de concentrations (i.e.  $0 \leq x \leq 1$ ). En effet, et comme nous le verrons par la suite, l'analyse par SIMS de ce type de matériaux est encore aujourd'hui critique et le peu d'études effectuées ne concernent que des compositions généralement inférieures à 50 at. %.

### **III. Etude des effets de matrice lors de l'analyse de matériaux SiGe. Développement d'une méthode alternative : L'analyse SIMS $\text{MCs}_2^+$**

L'analyse de la diffusion du Germanium dans le Silicium à partir de sources solides de type Ge(:B)/Si nécessite de pouvoir déterminer et contrôler précisément les variations de la composition en fonction de la profondeur d'alliages SiGe présentant des teneurs graduelles en Germanium de quelques pourcentages atomiques jusqu'au matériau pur. Cependant, et comme nous l'avons vu précédemment, la caractérisation par SIMS est très délicate pour ce type de structures puisque les modifications continues de la composition chimique de la cible font intervenir des effets de matrice parasites perturbant la mesure. Dans cette partie, nous effectuerons une étude des effets de matrice dans le cadre des matériaux SiGe. Les résultats issus de différentes conditions expérimentales seront exposés. Nous essaierons finalement de déterminer la méthodologie d'analyse et de traitement des signaux bruts la plus adaptée à notre cas d'étude.

#### **III.1 Problématique et état de l'art**

L'analyse d'impuretés introduites dans un substrat de référence à des doses suffisamment faibles pour ne pas perturber la composition de la matrice de référence n'est pas soumise à des effets chimiques supplémentaires. En revanche, lorsque la concentration de l'espèce atomique à analyser devient non négligeable (i.e.  $> 1$  at. %) par rapport au matériau de référence, les variations de composition atomique induisent des effets de matrice pouvant perturber de manière plus ou moins intense le processus de mesure et provoquer des déformations importantes des profils de concentration mesurés par rapport aux profils réels. Les effets de matrice apparaissent lorsque l'intensité du signal d'ions secondaires (la réponse SIMS proprement dite) ne varie plus linéairement avec la composition atomique réelle de la cible [JACK90], [ZALM91], [PRUD97a], [DONG01], [SANCH04a]. Ces effets parasites sont systématiquement observés lors de l'analyse SIMS dans des conditions expérimentales conventionnelles de matériaux  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  à teneurs constantes ou variables en Germanium.

L'intensité du phénomène est amplifiée lorsque la concentration de cette espèce augmente, mais demeure peu important pour des fractions en Germanium inférieures à 30 at. % dans les alliages synthétisés [JACK90], [ZALM91]. Dans le cas des fortes concentrations (i.e.  $> 50$  at. %), les importants effets de matrice observés sont particulièrement nuisibles à la mesure et au traitement des signaux bruts. Les déformations induites seront alors difficilement remédiables. Il est également essentiel de préciser qu'ils sont fortement dépendants de l'angle d'incidence du faisceau primaire (et donc des énergies au primaire et au secondaire, équation 2.1), de la nature des ions primaires utilisés et des ions secondaires détectés. L'emploi d'un faisceau primaire Oxygène à incidence normale permet de limiter l'influence des effets de matrice dont la persistance n'assure cependant pas des analyses fiables de couches SiGe dont les teneurs en

Germanium sont supérieures à 65 at. % [EHRKE05], [JIANG06], valeur trop faible pour satisfaire aux besoins de notre étude. L'incidence normale nécessite de plus un type particulier d'appareillage qui ne nous est pas disponible. D'autres études, effectuées à partir d'un faisceau Oxygène oblique (cas des instruments CAMECA IMS), ont pu montrer une forte réduction voire une élimination des effets de matrice pour des compositions atomiques moindre que 45 at. % en Germanium lorsque l'énergie d'impact est inférieure à 3 keV [SANCH04a], [SANCH04b], [DONG00]. Pour les fractions supérieures, Sánchez-Almazán et al. ont mis en évidence une réduction considérable des effets de matrice à partir de la détection de paires, électriquement négatives, issues de la combinaison d'isotopes 74 et 76 du Germanium (ions secondaires  $^{74}Ge^{76}Ge^-$ ) [SANCH04b]. En revanche, la forte constance du phénomène parasite pour les concentrations supérieures à 60 at. % ne permet pas de déterminer avec précision les variations graduelles de composition bien que l'analyse dans ces conditions de couches SiGe à teneurs constantes en Germanium montrent de bons résultats dans la gamme complète de concentration et demeure alors un bon compromis, mais qui ne peut cependant pas nous satisfaire.

La détection d'ions secondaires polyatomiques peut être une alternative pour la caractérisation SIMS de matériaux SiGe. Par exemple, l'analyse d'ions  $^{28}Si^{70}Ge^+$  [DONG01] ou encore  $CsGe^+$  (issus de la technique  $MCs^+$ , fréquemment employée, où M est l'espèce à étudier) [PRUD97b] peut être employée pour déterminer les profils de concentration du Germanium en fonction de la profondeur. Mais, dans le premier cas, la méthodologie utilisée présente des limites pour des teneurs en Germanium supérieures à 40-45 %, l'absence de résultats fiables au-delà de 50 at. % est un handicap supplémentaire nous empêchant d'appliquer directement la technique  $MCs^+$  à notre cas d'étude.

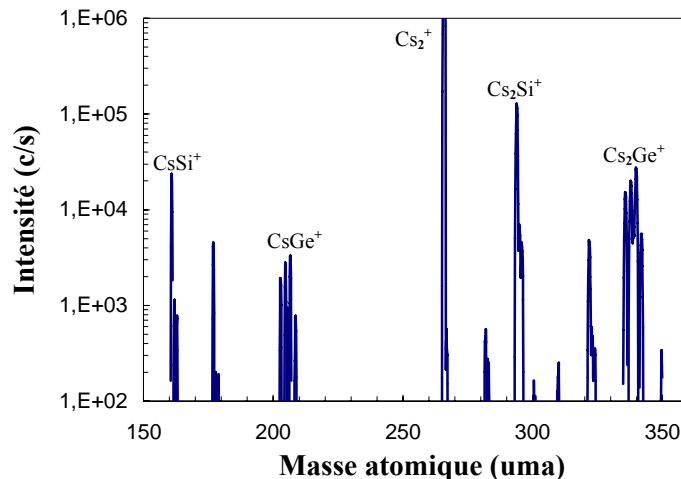
L'examen de clusters  $MCs_2^+$  au lieu des ions secondaires  $MCs^+$  peut présenter un certain nombre d'avantages. En effet la détection de ces ions moléculaires permet d'obtenir des rendements d'ionisation et donc des sensibilités plus élevées que dans le cadre de la technique  $MCs^+$ , ces ions moléculaires étant plus abondants pour les espèces fortement électronégatives comme le Germanium (Figure 2.10), le Silicium, l'Oxygène, ou encore le Carbone [SAHA07].

L'analyse de ce type d'ions secondaires n'a été que peu exploitée dans le cadre des matériaux SiGe, mais les travaux d'Holliger et al. ont montré de très bons résultats pour la caractérisation d'implants ultra-minces de Phosphore et d'Arsenic [HOLL02]. La formation des paires  $MCs^+$  est issue d'un mécanisme de recombinaison entre un atome secondaire neutre  $M^0$  et un ion  $Cs^+$  rétrodiffusé à proximité de la surface (équation 2.3) [MARIE95], [SAHA07].





Le procédé d'émission des espèces secondaires neutres est alors découplé de la création des ions  $MCs^+$ , phénomène pouvant résulter (et donc expliquer) en une diminution des effets de matrice [SAHA07]. En revanche, le mécanisme de formation des clusters  $MCs_2^+$  est encore mal défini bien que plusieurs explications aient été proposées et que les deux derniers procédés de formation donnés dans l'équation 2.3 semblent être dominants dans le cas des espèces électronégatives [MARIE95], [MARIE97], [SAHA07].



**Figure 2.10** : Spectre des masses des ions secondaires positifs d'une hétérostructure  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  soumise à un bombardement Césium à 1 keV à  $45^\circ$  d'incidence. Sont représentées toutes les espèces présentes dans la gamme de 150-360 uma. Le ratio  $ICs_2Ge^+/ICsGe^+$  est de l'ordre de 8.

Pour satisfaire aux besoins de notre étude, il nous est alors indispensable de développer une méthodologie de caractérisation SIMS rigoureuse, fiable et reproductible. Seule une analyse complète des effets de matrice dans différentes conditions expérimentales peut permettre d'y parvenir. De plus, ce point nécessite la synthèse d'étalons  $Si_{1-x}Ge_x$  spécifiques.

### III.2 Caractérisation des effets de matrice, développement d'une méthodologie d'analyse alternative pour les matériaux SiGe

L'amélioration des procédés de dépôts en phase vapeur assure aujourd'hui la synthèse de couches SiGe de haute pureté cristalline, possédant peu de défauts structuraux et présentant des compositions atomiques pouvant varier jusqu'au Germanium pur. Leur utilisation permet l'étude

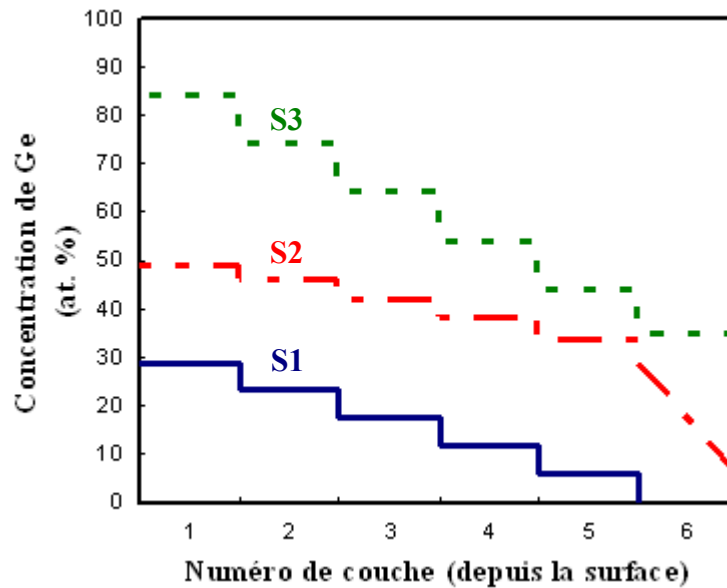
complète des réponses SIMS sous différentes conditions expérimentales, notamment d'un point de vue de la détection des effets de matrice et donc de leur possible réduction ou suppression. Ce type de structure est également indispensable pour calibrer les signaux secondaires bruts issus de l'analyse de matériaux SiGe dont les teneurs en Germanium restent à être déterminées.

### III.2.1 Protocole expérimental

#### III.2.1.1 Description des étalons

Afin de répondre aux besoins de notre travail et notamment d'étudier les variations des signaux secondaires en fonction de la concentration de Germanium, nous avons réalisé trois structures Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si/ Si<sub>1-y</sub>Ge<sub>y</sub>/Si.../Substrat Si (x > y) multicouches par RPCVD. Les dépôts ont été effectués au CEA-LETI par Jean-Michel Hartmann dans un bâti industriel Epi Centura RPCVD fabriqué par la société Applied Materials [HART06], [HART07]. Dans chaque structure, les différentes couches de SiGe, de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, sont séparées entre elles par de fins espaceurs Silicium. Cette caractéristique nous assure ainsi la détermination de la variation de la vitesse d'érosion avec une très grande précision. Les compositions et le niveau de relaxation des différentes films ont été déterminés par diffraction des rayons X (XRD ou « X Ray Diffraction », les mesures ont été effectuées au CEA-LETI et sont intégralement détaillées dans la référence [HART06]) alors que l'épaisseur des couches a été mesurée par microscopie électronique à transmission (TEM, à partir d'un microscope JEOL 2010-HC) et microscopie électronique à balayage à effet de champ (FEG-SEM, en utilisant un appareillage HITACHI S-4800 disponible au LAAS-CNRS). Les compositions atomiques des différentes multicouches sont schématisées sur la Figure 2.11.

La première structure (S1) est un empilement de 5 couches de Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> à teneurs constantes en Germanium, les différentes fractions variant de 6 à 29 at. %. La seconde structure (S2) résulte du dépôt de 5 films de Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (34 at. % ≤ x ≤ 49 at. %) sur une couche graduelle de SiGe, de 1,7 μm d'épaisseur et dans laquelle la concentration en Germanium varie de 6 à 29 at. %. Cette multicouche n'a pas été employée directement en tant qu'étalon, mais comme échantillon de contrôle. Dans la troisième structure (S3), 5 couches de Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (44 at. % ≤ x ≤ 84 at. %) ont été déposées sur un substrat virtuel Si<sub>0.65</sub>Ge<sub>0.35</sub> (Figure 1.15) poli en surface. Finalement, et afin de pouvoir porter notre étude dans la gamme complète des compositions (i.e. analyses de matériaux Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> avec 0 ≤ x ≤ 1), une couche de Germanium pur a été déposée par CVD à 450 °C et à pression atmosphérique sur la surface d'un substrat Silicium. Les caractéristiques en termes de composition, de degré de relaxation et d'épaisseur des différentes multicouches sont données dans le Tableau 2.1.



**Figure 2.11** : Description schématique de la composition chimique des structures multicouches SiGe/Si utilisées pour notre étude. Il est à noter que les espaceurs Silicium n'y sont pas représentés.

Structure	Numéro de couche (depuis la surface)	Mesures TEM/SEM	Mesures XRD	
		Epaisseur (nm)	Taux de Ge (at. %)	Degré de relaxation (%)
S1	1	690 ± 34	29	94
	2	750 ± 37	23,5	95
	3	800 ± 40	18	96
	4	902 ± 45	12,5	96,5
	5	642 ± 32	6	93,5
S2	1	943 ± 47	49	98,5
	2	862 ± 43	46	98
	3	796 ± 40	42,5	97,5
	4	756 ± 38	38,5	96
	5	724 ± 36	34	95
	"Linear layer"	1643 ± 82	6 à 29	
S3	1	482 ± 24	84,5	100
	2	792 ± 40	74	100
	3	773 ± 39	64,5	100
	4	791 ± 40	54,5	100
	5	773 ± 39	44,5	99
	6	867 ± 43	35	100
S4		256 ± 13	100	100

**Tableau 2.1** : Caractéristiques structurales des multicouches utilisées dans ce travail.

### III.2.1.2 Conditions expérimentales d'analyses SIMS étudiées

Utilisant un appareillage CAMECA IMS 4fe6 muni d'une instrumentation décrite précédemment (Figure 2.2), les analyses SIMS ont été effectuées à des énergies d'impact de 1 keV et 5,5 keV (valeurs correspondantes respectivement à des angles d'incidence de  $60^\circ$  et  $42^\circ$ ) lors d'un bombardement Oxygène. Lors de l'utilisation d'ions primaires Césium, nous avons fait varier l'énergie d'impact de 1 à 14,5 keV (soit une gamme d'angles d'incidence équivalents voisine de  $45^\circ$  à  $24^\circ$ ). En condition Oxygène, les variations d'intensité des espèces  $^{30}\text{Si}^+$  et  $^{70}\text{Ge}^+$  ont été contrôlées. Sous un bombardement Césium, les masses atomiques détectées ont été celles des ions secondaires positifs  $^{133}\text{Cs}^{28}\text{Si}^+$ ,  $^{133}\text{Cs}_2^{28}\text{Si}^+$ ,  $^{133}\text{Cs}^{70}\text{Ge}^+$  et  $^{133}\text{Cs}_2^{70}\text{Ge}^+$ , et des ions secondaires négatifs  $^{30}\text{Si}^-$  et  $^{70}\text{Ge}^-$ . Suivant les conditions expérimentales, nous avons fait varier le courant du faisceau primaire dans une gamme de 10 à 200 nA. Les échantillons ont été dans tous les cas soumis à un balayage primaire dans une zone de  $150 * 150 \mu\text{m}^2$  et les ions secondaires ont été collectés dans une aire circulaire de  $30 \mu\text{m}$  de diamètre délimitée par un diaphragme.

### III.2.2 Variations des intensités secondaires sous bombardement $\text{O}_2^+$ et $\text{Cs}^+$ , effets de matrice

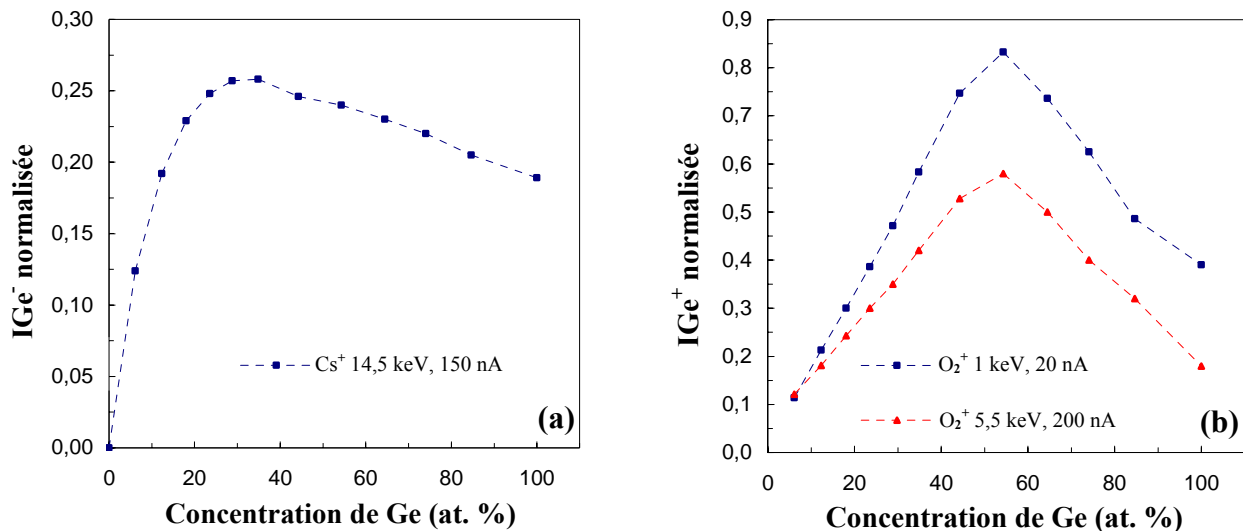
A partir des conditions expérimentales décrites précédemment, nous avons étudié les variations d'intensité des « réponses SIMS » pour différents types d'ions secondaires en fonction de la teneur en Germanium des étalons S1, S3 et S4. Pour chaque espèce détectée, les signaux secondaires ont été normalisés par rapport à une référence interne liée à l'intensité relevée dans le substrat de l'ion secondaire associé au Silicium correspondant (i.e.  $\text{ISi}_{\text{max}}^+$  pour  $\text{IGe}^+$ ,  $\text{ICsSi}_{\text{max}}^+$  pour  $\text{ICsGe}^+$ ...).

#### III.2.2.1 Ions secondaires monoatomiques

Les variations d'intensités normalisées des ions secondaires monoatomiques positifs et négatifs sont schématisées sur la Figure 2.12.

La détection des ions secondaires  $\text{Ge}^-$  permet de mettre clairement en évidence la présence de très forts effets de matrice. En effet, la dépendance de l'intensité normalisée en fonction de la concentration en Germanium n'est pas linéaire, ni monotone (Figure 2.12a). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Sánchez-Almazán et al. issus de l'analyse dans des conditions expérimentales équivalentes de couches épaisses de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  à compositions constantes en Germanium [SANCH04a], [SANCH04b]. Lors de l'utilisation d'ions primaires Oxygène (Figure 2.12b), les intensités des ions secondaires  $\text{Ge}^+$  varient linéairement jusqu'à des teneurs en Germanium légèrement inférieures à 50 at. %, et ce, pour les deux énergies d'impact étudiées. Une décroissance continue est cependant relevée pour les concentrations supérieures, nous empêchant ainsi de quantifier de manière fiable le Germanium dans la gamme complète de concentration (i.e. 0-100 at. %). Ce point étant fondamental pour satisfaire aux besoins de notre étude. Ces résultats sont également en accord avec de précédentes expérimentations [DONG00].

Dans les deux cas étudiés, il est particulièrement intéressant de noter que les non univocités des intensités normalisées permettent d'expliquer les variations brutales des signaux secondaires bruts observées aux niveaux des interfaces (pics) de structures de type Ge/Si et analysées dans les mêmes conditions expérimentales (Figure 2.8 et Figure 2.9). Les effets de matrice sont plus intenses lors du bombardement Césium (Figure 2.12a), induisant alors un élargissement plus prononcé au niveau de l'interface des deux matériaux (Figure 2.9).

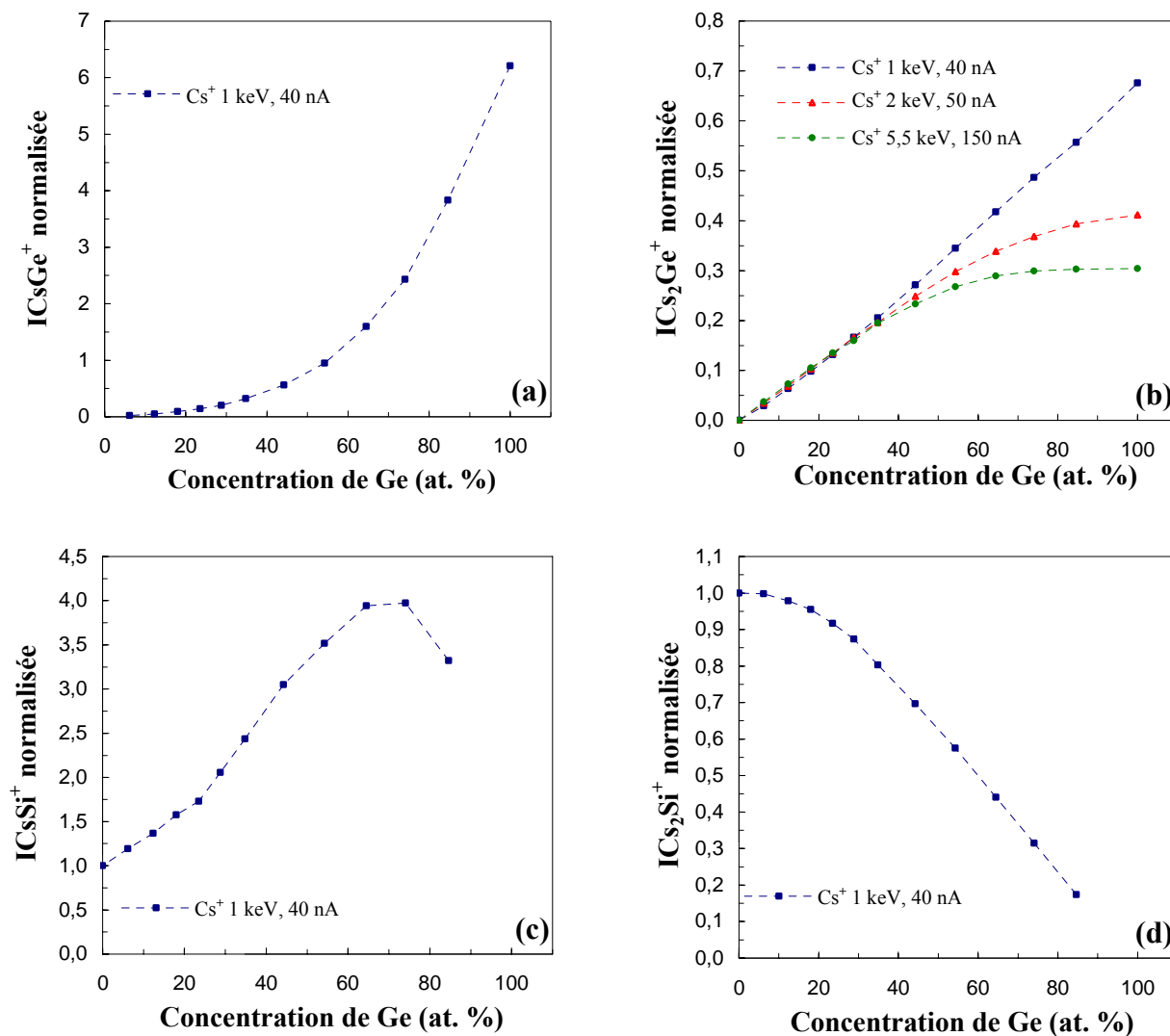


**Figure 2.12** : Evolutions des intensités normalisées des ions secondaires monoatomiques  $\text{Ge}^-$  et  $\text{Ge}^+$  extraits respectivement d'un bombardement Césium à une énergie d'impact de 14,5 keV (a) et Oxygène (b) à 1 keV (carrés bleus) et 5,5 keV (triangles rouges).

### III.2.2.2 Ions secondaires polyatomiques

La dépendance des intensités normalisées avec la concentration en Germanium des ions secondaires polyatomiques, associés à cette espèce atomique et analysés sous plusieurs bombardements Césium, est représentée sur la Figure 2.13. Les variations des ions secondaires associés au Silicium y sont également schématisées pour les énergies d'impact les plus faibles (i.e. 1 keV, Figure 2.13c et d). La détection des paires  $\text{CsGe}^+$  permet de mettre en évidence une variation qui est cette fois monotone, mais non linéaire (Figure 2.13a). Nous pouvons donc conclure que dans ce cas, les effets de matrice sont toujours persistants. Dans ces conditions expérimentales, il peut cependant être possible de déterminer la composition chimique d'alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  mais avec une erreur de mesure probablement importante. Nous pouvons de plus observer la présence de forts effets de matrice lors de l'analyse des ions secondaires  $\text{CsSi}^+$  (Figure 2.13c), puisqu'en effet, le signal secondaire correspondant à cette molécule augmente jusqu'à des teneurs en Germanium voisines de 75 at. %, puis diminue pour les concentrations supérieures. Ce résultat surprenant a également été mis en évidence dans les travaux de Prudon et al., dans lesquels les auteurs ont relevé une augmentation simultanée des signaux normalisés

$CsSi^+$  et  $CsGe^+$  pour des variations de compositions des couches SiGe analysées allant de 0 à 23,5 at. % [PRUD97b].



**Figure 2.13 :** Evolutions des intensités normalisées des ions secondaires polyatomiques associés au Germanium. Les paires  $CsGe^+$  ont été extraites sous bombardement Césium à une énergie d'impact de 1 KeV (angle d'incidence de  $45^\circ$ ) (a). Les clusters  $Cs_2Ge^+$  sont issus de l'analyse Césium à 1 keV (carrés bleus, angle d'incidence de  $45^\circ$ ), 2 keV (triangles rouges, angle d'incidence de  $45^\circ$ ) et 5,5 keV (ronds verts, angle d'incidence de  $42,4^\circ$ ) (b). Les ions secondaires  $CsSi^+$  (c) et  $Cs_2Si^+$  (d) détectés à 1 keV sont également représentés.

En revanche, dans le cas de l'extraction et de l'étude des ions secondaires  $Cs_2Ge^+$  (Figure 2.13b), les variations d'intensités normalisées sont linéaires jusqu'à des teneurs en Germanium proches de 40 at. % pour les trois énergies d'impact considérées (1 keV, 2 keV et 5,5 keV). Une saturation des signaux est cependant observée pour les deux énergies les plus importantes, et est probablement due à la persistance d'effets de matrice au-delà de cette concentration. Cette saturation est malgré tout supprimée lors de l'analyse et de la détection de ces ions moléculaires à une énergie d'impact de 1 keV, puisque dans ce cas, la variation de l'intensité secondaire est

linéaire dans la gamme complète de concentration (Figure 2.13b, facteur de corrélation de 99 %). L'analyse des ions secondaires  $\text{Cs}_2\text{Si}^+$  (Figure 2.13d) montre de plus une quasi absence d'effets de matrice pour cette espèce dans ces conditions expérimentales. En effet, le signal secondaire normalisé décroît avec la concentration en Germanium bien qu'une légère saturation soit observée pour les teneurs inférieures à 20 at. %. Ces conditions de caractérisation permettent ainsi de pratiquement supprimer le phénomène parasite néfaste à notre étude. La méthodologie  $\text{MCs}_2^+$  est donc une alternative remarquable à la technique  $\text{MCs}^+$  pour l'analyse et la quantification du Germanium par SIMS.

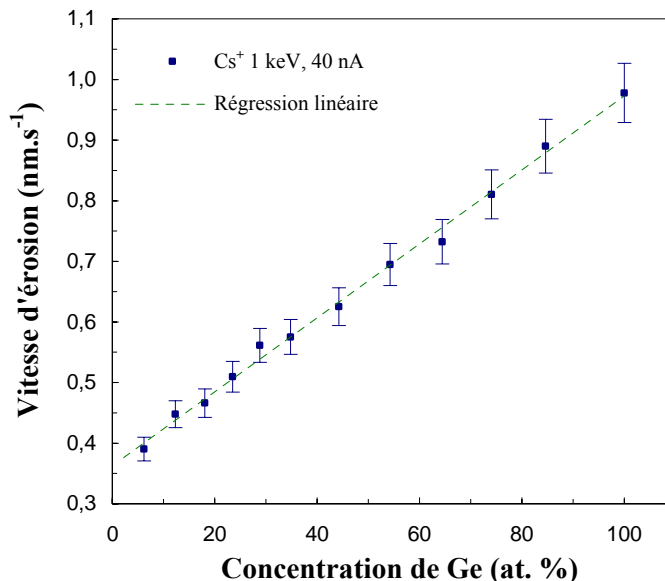
En conclusion de ces résultats, nous pouvons dire que les conditions expérimentales d'analyses SIMS les plus adaptées à notre travail sont l'utilisation d'un faisceau d'ions primaires Césium à une énergie d'impact de 1 keV, soit des énergies au primaire et au secondaire respectivement de 2 keV et 1 keV pour un angle d'incidence de  $45^\circ$ .

### III.2.3 Variations de la vitesse d'érosion

Lors de l'analyse d'un matériau par SIMS (profils de concentration, composition chimique...), le faisceau ionique primaire érode la surface de l'échantillon étudié avec une certaine vitesse d'attaque. Cette vitesse dépend à la fois des énergies de travail, du courant du faisceau primaire, mais également de la composition atomique de la cible. Dans notre cas d'étude, les variations importantes de teneur en Germanium des couches de SiGe que nous devons analyser nécessitent, en plus de l'évaluation de la profondeur du cratère en fin de caractérisation, la mesure systématique de la vitesse d'érosion en fonction de la fraction en Germanium afin de pouvoir déterminer avec une grande précision l'échelle des profondeurs. En effet, et à la différence de l'examen d'espèces implantées à des doses faibles (i.e.  $< \sim 1$  at. %) par rapport à la concentration de la matrice, les modifications du taux d'érosion ne peuvent plus ici être négligées puisqu'elles ont un impact direct sur l'étalonnage en profondeur des profils de concentration.

Nous avons ainsi étudié la dépendance de la vitesse d'attaque avec la teneur en Germanium à partir du bombardement des structures multicouches S1, S3 et S4. Les mesures d'épaisseurs de chaque film effectuées en sections transverses par TEM et FEG-SEM et l'évaluation du temps nécessaire pour attaquer intégralement chaque couche (séparées de plus par de fins espaceurs Silicium) nous ont permis d'estimer avec une grande précision l'évolution de l'érosion avec la concentration en Germanium et les conditions expérimentales. A titre d'exemple, nous présentons sur la Figure 2.14 les résultats obtenus lors de la caractérisation des étalons sous un bombardement Césium à une énergie d'impact de 1 keV, un angle d'incidence de  $45^\circ$  et un courant primaire de 40 nA. La vitesse d'érosion varie linéairement avec la fraction en Germanium, nous assurant ainsi une estimation facilitée et précise de l'échelle des profondeurs, comme nous le verrons par la suite. Il est important de noter que le même comportement a été observé dans toutes les autres conditions expérimentales étudiées, indépendamment des effets de

matrice. Cependant, puisque les conditions de travail ne sont pas toujours identiques et que des dérives inévitables existent au niveau de l'appareillage, la vitesse doit systématiquement être étalonnée lors de chaque séance de mesure malgré les temps d'acquisition, qui peuvent être très longs pour des conditions énergétiques extrêmes (i.e.  $\leq 1$  keV) et pour de faibles courants primaires.



**Figure 2.14 :** Exemple de variations de la vitesse d'érosion du faisceau primaire Césium en fonction de la concentration en Germanium.

### III.2.4 Calibration des profils de concentration : quantification de la teneur en Germanium et estimation de la profondeur

Nous comparons dans cette partie les résultats obtenus à partir des techniques  $\text{MCS}^+$  et  $\text{MCS}_2^+$  lors de l'analyse SIMS en ions primaires Césium à 1 keV de la structure de contrôle S2.

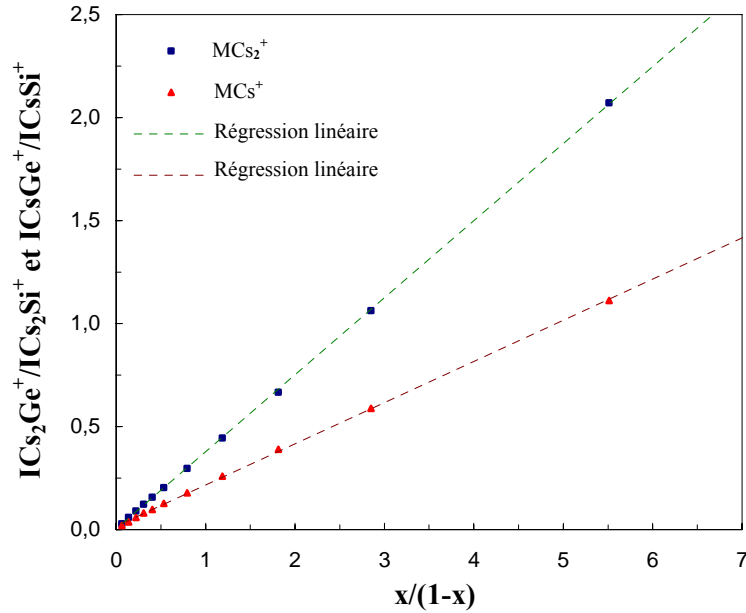
Nous avons adopté une méthodologie de calibration basée sur la dépendance point par point des rapports d'intensités des signaux secondaires  $\text{ICs}_2\text{Ge}^+/\text{ICs}_2\text{Si}^+$  et  $\text{ICsGe}^+/\text{ICsSi}^+$  en fonction des ratios de composition associée  $x/(1-x)$ . Cette méthode de calibration a régulièrement été suggérée pour la quantification par SIMS de couches de SiGe soumis à des faisceaux primaires Oxygène et Césium [DONG00], [SANCH04b], [JUHEL04]. Nous avons de plus pu observer que cette méthodologie était beaucoup plus reproductible que celle basée sur la calibration des variations d'intensités normalisées. En effet, nous avons dans ce cas pu constater des dérives inexplicables au niveau de la mesure de l'intensité du Silicium dans le substrat qui n'ont à ce jour pu être corrigées. Les variations des rapports point par point d'intensités sont linéaires en fonction du ratio des compositions correspondantes pour les deux types d'ions secondaires polyatomiques détectés comme l'atteste la Figure 2.15. La quantification des teneurs



en Germanium dans les couches de  $Si_{1-x}Ge_x$  peut ainsi être évaluée simplement à partir d'équations au premier ordre (équation 2.4 et équation 2.5).

$$I_{rCs_2} = 0,374 * \frac{x}{1-x} + 0,003 \quad \text{(Equation 2.4)}$$

$$I_{rCs} = 0,200 * \frac{x}{1-x} + 0,017 \quad \text{(Equation 2.5)}$$



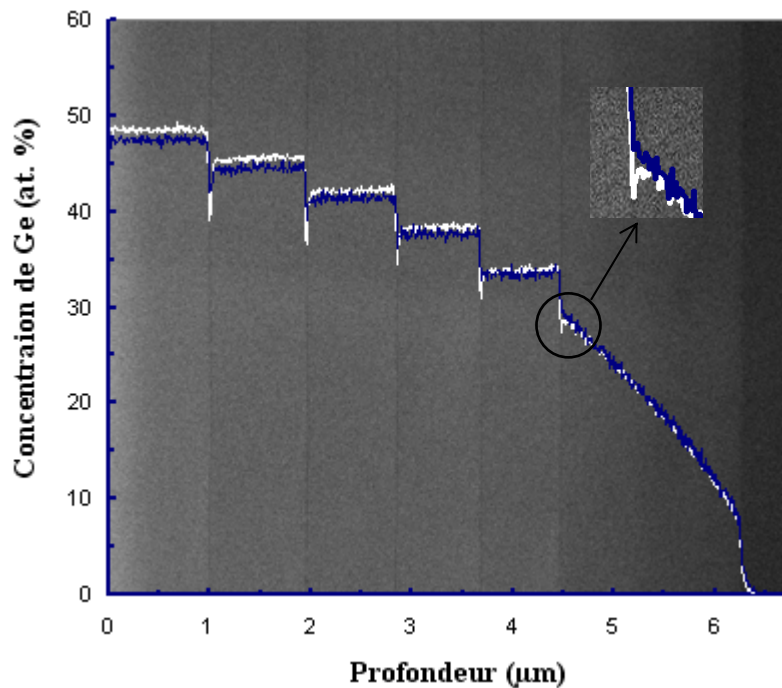
**Figure 2.15 :** Courbes de calibration issues des variations des rapports d'intensités en fonction des ratios de composition pour un bombardement Césium à 1 keV, sous un angle d'incidence de 45° et une intensité primaire de 40 nA.

La profondeur est également estimée point par point en fonction de la teneur en Germanium évaluée et d'une simple loi linéaire (les variations de vitesse étant elles mêmes linéaires comme nous l'avons vu précédemment) donnée par l'équation 2.6 où,  $z_n$ ,  $x_{nGe}$ , et  $t_n$  sont respectivement la profondeur, la concentration en Germanium et le temps d'érosion correspondant au point expérimental n. a et b sont des constantes dont la valeur dépend des conditions expérimentales d'analyse.

$$z_n = z_{n-1} + (a \cdot x_{nGe} + b) \cdot (t_n - t_{n-1}) \quad \text{(Equation 2.6)}$$

En suivant cette méthodologie, nous sommes ainsi en mesure de quantifier le Germanium dans des structures pour lesquelles sa concentration peut varier de 0 à 100 at. %.

Afin d'évaluer la rigueur de ce procédé de calibration, nous avons effectué un test de la technique  $\text{MCS}_2^+$  à partir de la caractérisation de la structure de contrôle S2 dans les conditions expérimentales que nous avons précédemment déterminées comme étant optimales (i.e. ions primaires  $\text{Cs}^+$ , 2 keV-1keV,  $45^\circ$ , détection des ions secondaires  $\text{Cs}_2\text{Ge}^+$  et  $\text{Cs}_2\text{Si}^+$ ). Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 2.16 (courbe blanche) où nous avons superposé le profil de concentration du Germanium (à noter l'échelle linéaire dans la représentation graphique) résultant de la calibration du signal brut à partir des équations 2.4 et 2.6, sur un cliché de l'échantillon effectué en section transverse par microscopie électronique à balayage à effet de champ. Comme nous pouvons le constater, le profil de Germanium montre un très bon accord avec le cliché d'imagerie électronique, avec une grande résolution en profondeur au vue des décroissances de composition au voisinage des fins espaceurs Silicium. De plus, dans la région graduelle, nous avons déterminé une variation de concentration plus ou moins linéaire de 6,5 à 29 at. % depuis le substrat jusqu'à la première couche de Silicium. Ces résultats sont en très bon accord avec le procédé de dépôt [HART06].



**Figure 2.16 :** Image FEG-SEM en section transverse de la structure de contrôle S2. Les lignes sombres correspondent aux espaceurs Silicium, les aires claires aux différentes couches de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  et la partie la plus sombre au substrat. Sont superposés les profils de concentration du Germanium issus de la détection par SIMS des ions secondaires  $\text{CsGe}^+$  (courbe bleue) et  $\text{Cs}_2\text{Ge}^+$  (courbe blanche) sous un bombardement Césium à 1 keV ( $45^\circ$  d'incidence et 40 nA de courant primaire) et en calibrant les signaux bruts suivant les techniques  $\text{MCS}^+$  et  $\text{MCS}_2^+$ , respectivement.

Les valeurs de teneur en Germanium que nous avons déterminées en suivant cette méthodologie sont pratiquement identiques, à l'erreur de mesure près, aux estimations issues des

caractérisations par diffraction des rayons X (Tableau 2.2). Il est également à noter que les fractions relevées lors de l'analyse dans les mêmes conditions des étalons S1 et S3 sont en excellent accord avec les compositions données dans le Tableau 2.1.

Nous avons comparé ces résultats à ceux obtenus à partir de la technique  $\text{MCs}^+$  exploitée dans les mêmes conditions expérimentales (la concentration et l'échelle des profondeurs ont pu être déterminées respectivement à partir des équations 2.5 et 2.6). Le profil de Germanium ainsi obtenu est présenté sur la Figure 2.16 (courbe bleue). Bien que la détection des ions secondaires  $\text{CsGe}^+$  et  $\text{CsSi}^+$  soit soumise à des effets de matrice relativement importants (Figure 2.13a et c), un bon accord avec les mesures XRD est également mis en évidence (Tableau 2.2). Cependant, en raison de la plus faible sensibilité des ions  $\text{MCs}^+$  pour les éléments électronégatifs, la précision de la technique  $\text{MCs}^+$  est fortement réduite dans le cas d'analyses de matériaux présentant des teneurs en Germanium inférieures à 20 at.% et/ou une variation brutale de composition. En effet, comme nous pouvons le constater sur la Figure 2.16, les fines zones de Silicium ne sont pas clairement mises en évidence, notamment au niveau du début de la décroissance graduelle (cf. encadré), à la différence de la méthodologie  $\text{MCs}_2^+$ .

Structure	Numéro de couche (depuis la surface)	Mesures XRD	Taux de Ge (at. %, Mesures SIMS)	
		Taux de Ge (at. %)	$\text{MCs}^+$	$\text{MCs}_2^+$
S2	1	49	47.5	48.5
	2	46	44.5	45.5
	3	42	41.5	42
	4	38.5	37.5	38.5
	5	34	33.5	34
	"Linear layer"	6 à 29	6.5 à 30	6.5 à 29

**Tableau 2.2 :** Valeurs de concentration en Germanium déterminées, lors de l'analyse de la structure de contrôle S2, à partir des méthodologies  $\text{MCs}^+$  et  $\text{MCs}_2^+$  et comparées aux mesures XRD.

La détection des ions moléculaires  $\text{Cs}_2\text{Ge}^+$  est plus appropriée que l'extraction des paires  $\text{CsGe}^+$ , soumises à des effets de matrice non négligeables lors d'un bombardement Césium, pour l'analyse SIMS de matériaux SiGe. En effet, ces ions polyatomiques sont plus abondants que les simples paires, leur détection étant de plus pratiquement exempte d'effets de matrice (Figure 2.13b).

En suivant la méthodologie  $\text{MCs}_2^+$  développée dans cette partie, nous sommes ainsi en mesure, et ce pour la première fois, de pouvoir quantifier le Germanium par SIMS dans des couches de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  et dans la gamme complète de concentration ( $0 \leq x \leq 1$ ). Plus particulièrement, l'application de cette technique à notre étude nous assure la caractérisation fiable et reproductible de la diffusion du Germanium dans le Silicium, et plus précisément

l'interdiffusion Ge-Si comme nous le verrons par la suite, à partir de sources solides déposées en phase vapeur.

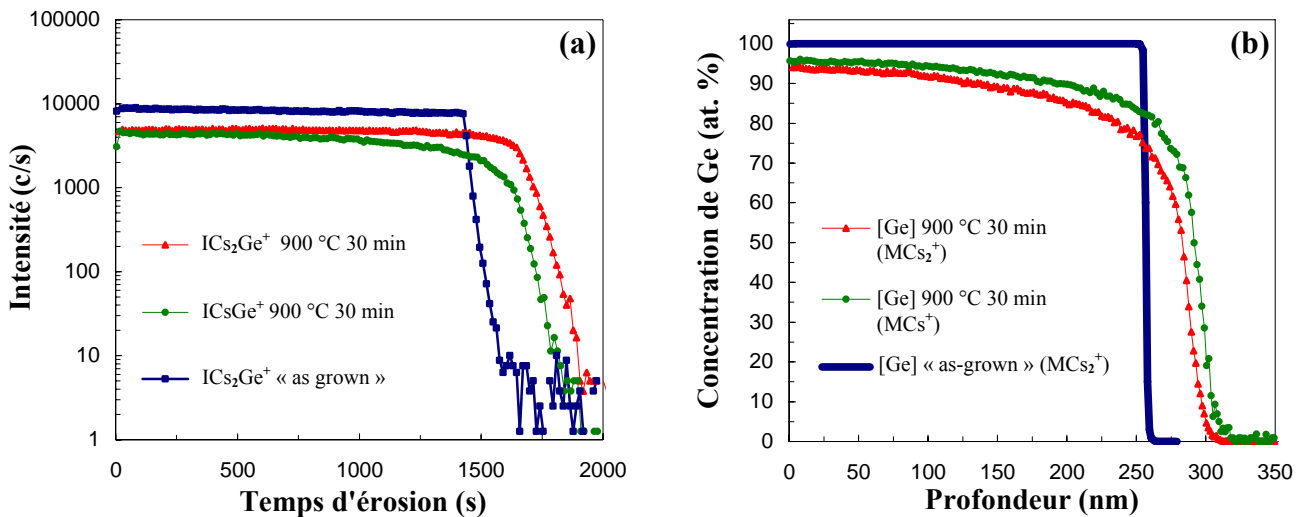
### III.3 Exemple d'analyse de la diffusion du Germanium dans le Silicium

Nous présentons dans cette partie un exemple d'application de notre méthodologie à la détermination de la diffusion du Germanium à partir d'une source solide Ge/Si, dont la couche de Germanium, d'épaisseur voisine de 250 nm (S4, Tableau 2.1) n'a pas été dopée au cours du procédé de dépôt. L'ensemble de la structure a été soumis à un recuit thermique réalisé à 900 °C pendant 30 minutes sous flux d'Azote. Les analyses SIMS ont été effectuées en détectant les paires  $\text{CsGe}^+$  et  $\text{CsSi}^+$  et les ions secondaires moléculaires  $\text{Cs}_2\text{Ge}^+$  et  $\text{Cs}_2\text{Si}^+$  sous un bombardement primaire Césium à une énergie d'impact de 1 keV et un angle d'incidence de 45°. Nous avons volontairement choisi de travailler avec un faible courant primaire (10 nA) afin d'améliorer la résolution en profondeur (obtention d'un plus grand échantillonnage de points expérimentaux). Les évolutions temporelles des intensités des ions secondaires polyatomiques, avant et après recuit thermique, sont représentées sur la Figure 2.17a. Il est intéressant de constater que comme nous l'avons précisé précédemment (Figure 2.10), les ions  $\text{Cs}_2\text{Ge}^+$  sont plus abondants que les ions  $\text{CsGe}^+$ . Les profils de concentration du Germanium associés (Figure 2.17b) ont été déterminés en suivant les méthodologies  $\text{MCs}^+$  et  $\text{MCs}_2^+$  développées précédemment (Figure 2.15), la profondeur a pu être estimée à partir de l'équation 2.6. La faible décroissance exponentielle du profil de concentration as-grown (Figure 2.17b, courbe bleue) a été corrigée par une simple déconvolution, en considérant négligeable l'interdiffusion Ge-Si au cours du dépôt en phase vapeur effectué à 450 °C.

Les deux protocoles expérimentaux permettent de pratiquement obtenir les mêmes profils as-grown (le profil issu de la technique  $\text{MCs}^+$  n'est cependant pas représenté ici afin de dégager une meilleure clarté au niveau de la figure), c'est à dire lorsque la teneur en Germanium est constante à travers la couche, comme nous avons pu le relever lors de l'analyse de la structure de contrôle S2 (Figure 2.16, Tableau 2.2). En revanche, après diffusion thermique, la concentration en Germanium décroît lorsque la profondeur augmente et cette fois ci, des dérives sont observées entre les deux méthodologies (Figure 2.17b).

La variation non linéaire de l'intensité des ions secondaires  $\text{CsGe}^+$  (Figure 2.13a), mais probablement et surtout, la persistance de forts effets de matrice lors de la détection des paires  $\text{CsSi}^+$  (Figure 2.13c) en sont très vraisemblablement la cause. Ce point nous permet à nouveau de confirmer la nécessité d'adopter la méthodologie  $\text{MCs}_2^+$  développée dans ce travail pour la caractérisation SIMS de matériaux SiGe, en particulier lorsque les teneurs en Germanium considérées sont relativement importantes (i.e. > 50 at. %).

En considérant seulement le profil issu de la technique  $\text{MCs}_2^+$  (Figure 2.17b, courbe rouge), nous pouvons observer que le point d'intersection entre les profils as-grown et recuit à  $900^\circ\text{C}$  30 minutes se situe à une fraction atomique largement supérieure à 50 at. % ( $\sim 75$  at. %). De plus, à proximité de la surface, la teneur en Germanium est inférieure à celle de ce matériau pur en raison de la diffusion du Silicium à travers la couche entière (interdiffusion Ge-Si). Ces deux points nous indiquent que ce phénomène de migration atomique est fortement dépendant de la concentration de Germanium dans la zone où il diffuse, et les mécanismes considérés sont plus complexes qu'une simple diffusion de cette espèce.



**Figure 2.17** : Profils d'intensités secondaires et de concentration respectivement fonction de la durée d'analyse et de la profondeur d'une source solide Ge/Si analysée par SIMS avant et après recuit de diffusion. Les profils de concentration du Germanium ont été déterminés en suivant les méthodologies  $\text{MCs}_2^+$  (b, courbe et motif rouge) et  $\text{MCs}^+$  (b, courbe et motifs vert) appliquées aux variations d'intensités des ions secondaires polyatomiques.

La méthodologie développée dans ce travail nous permet l'étude complète de la diffusion du Germanium dans le Silicium et les alliages SiGe et sera l'objet du chapitre 3. En revanche, les conditions expérimentales indispensables à la technique  $\text{MCs}_2^+$  ne nous assureront pas l'analyse du Bore, cette espèce n'étant pas dans ce cas, suffisamment sensible.

## IV. Conclusion du chapitre

La Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire est une technique de caractérisation incontournable pour l'analyse chimique d'éléments à l'état de trace dans une matrice et la détermination de la composition atomique des matériaux. Du fait de sa grande sensibilité, l'application de cette technique aux technologies de la microélectronique assure par exemple la détermination des profils de concentration des dopants usuels du Silicium. La réduction en taille des composants et l'introduction de nouveaux matériaux nécessitent cependant des traitements particuliers des signaux bruts en raison des déformations induites lors de la mesure notamment au cours du mixage collisionnel engendré par le bombardement primaire qui peut cependant être minimisé en réduisant l'énergie d'impact. L'analyse des dopants du Silicium implantés à de faibles doses par rapport à la composition de ce matériau, peut ainsi être réalisée avec une grande précision.

En revanche, lorsque la concentration de l'espèce à analyser devient non négligeable (i.e.  $> 1$  at. %), des effets parasites, dus aux variations de la composition chimique et plus communément connus sous le nom d'effets de matrices, peuvent apparaître et perturber plus ou moins intensément le processus de mesure. Ces effets, mis en évidence par une non linéarité de la réponse SIMS, sont systématiquement détectés lors de l'analyse de matériaux SiGe dans des conditions expérimentales conventionnelles. Les dégradations alors induites sont le plus souvent critiques lorsque la teneur en Germanium dépasse 30 at. %.

La détection d'ions secondaires polyatomiques  $\text{Cs}_2\text{Ge}^+$  positifs présente de nombreux avantages afin de palier à ce problème. Ces ions moléculaires sont plus sensibles que les paires  $\text{CsGe}^+$ , la variation de leur intensité à une énergie d'impact de 1 keV est de plus linéaire dans la gamme complète de concentration en Germanium, suggérant ainsi une absence d'effets de matrice qui n'est pas observée lors de l'analyse des ions  $\text{CsGe}^+$ . La détection des clusters  $\text{Cs}_2\text{Si}^+$  est également pratiquement libre d'effets de matrice bien qu'une légère saturation du signal secondaire ait pu être observée pour les faibles teneurs en Germanium.

Nous avons ainsi développé une méthodologie de quantification du Germanium dans les alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  pour des teneurs (constantes ou graduelles) pouvant varier de 0 à 100 at. %. Cette technique  $\text{MCs}_2^+$  est basée sur la détection des ions secondaires  $\text{Cs}_2\text{Ge}^+$  et  $\text{Cs}_2\text{Si}^+$  lors d'un bombardement Césium à une énergie d'impact de 1 keV et  $45^\circ$  d'angle d'incidence. La détermination de la concentration en Germanium est effectuée à partir de la variation du ratio des intensités secondaires, respectivement associées au Germanium et au Silicium, en fonction du rapport des compositions des étalons SiGe multicouches. La variation linéaire de la vitesse d'érosion avec la teneur en Germanium nous assure de plus une évaluation précise de l'échelle des profondeurs. Les résultats issus de l'analyse d'une structure de contrôle ont montré un très bon accord avec les estimations des mesures de diffraction des rayons X. Nous avons de plus

appliqué cette technique à l'analyse de la diffusion du Germanium dans le Silicium à partir d'une source solide Ge/Si. Une forte dépendance du coefficient de diffusion avec la teneur de cette espèce a alors été mise en évidence. Cependant, dans ces conditions le Bore ne peut être détecté.

En suivant notre méthodologie d'analyse et de calibration des profils SIMS expérimentaux, nous sommes en mesure, pour la première fois à notre connaissance, d'effectuer une étude fiable, reproductible et complète de l'analyse de la diffusion du Germanium dans le Silicium et les alliages SiGe.

## Références Chapitre 2

- [ARM97] C. Armand, communication privée, (1997).
- [CHANB06] A. R. Chanbasha, and A. T. S. Wee, *Depth resolution studies in SiGe delta-doped multilayers using ultralow-energy  $O_2^+$  secondary-ion-mass spectrometry*, J. Vac. Sci. Technol. B, 24(2), 547 (2006).
- [DONG00] G. Dong, Q. Chao, Z. Yizheng, C. Liangzhen, F. Desse, and M. Schuhmacher, *SIMS depth profiling of  $Si_{1-x}Ge_x/Si$  hétérostructures*, Proc. of the SIMS XII, Elsevier, Brussels 1999, 711 (2000).
- [DONG01] G. Dong, C. Liangzhen, L. Rong, and A. T. S. Wee, *SIMS quantification of  $Si_{1-x}Ge_x$  alloys using polyatomic secondary ions*, Surf. and Interf. Anal., 32, 171 (2001).
- [EHRKE05] H. U. Ehrke, and H. Maul, *Quantification of Ge and B in SiGe using secondary ion mass spectrometry*, Mat. Sci. in Sem. Proc., 8, 111 (2005).
- [FARES04] B. Fares, *Caractérisation par spectrométrie de masse des ions secondaires des zones actives du CMOS ultime : étude de la rugosité en fond de cratère et de ses conséquences sur la vitesse d'érosion et sur la résolution en profondeur*, Thèse de doctorat, INSA Lyon, (2004).
- [HART06] J. M. Hartmann, L. Baud, G. Rolland, J. M. Fabbri, and T. Billon, *Very High Temperature Growth of SiGe Virtual Substrates ( $15\% \leq [Ge] \leq 45\%$ )*, ECS Trans., 3, 219 (2006).
- [HART07] J. M. Hartmann, *Low temperature growth kinetics of high Ge content SiGe in reduced pressure-chemical vapor deposition*, J. of Crystal Growth, 305, 113 (2007).
- [HOLL02] P. Holliger, F. Laugier, and J. C. Dupuy, *SIMS depth profiling of ultrashallow P, Ge and As implants in SI using  $MCs_2^+$  ions*, Surf. and Interf. Anal., 34, 472 (2002).
- [JACK90] J. A. Jackman, L. Dignard-Bailey, R. S. Storey, C. MacPherson, S. Rolfe, L. Van Der Zwan, and T. E. Jackman, *Matrix effects in SIMS depth profiles of SiGe superlattices*, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B, 45, 592 (1990).
- [JIANG06] Z. X. Jiang, K. Kim, J. Lerma, A. Corbett, D. Sieloff, M. Kottke, R. Gregory, and S. Schauer, *Quantitative SIMS analysis of SiGe composition with low energy  $O_2^+$  beams*, Appl. Surf. Sci., 252, 7262 (2006).
- [JUHEL04] M. Juhel, and F. Laugier, *SIMS depth profiling of SiGe:C structures in test pattern areas using low energy cesium with a CAMECA IMS Wf*, Appl. Surf. Sci., 231-232, 698 (2004).
- [LAM05] Y. Lamrani, *Contribution à l'étude expérimentale et à la simulation de la diffusion anormale du Bore dans le Silicium*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, (2005).



[MANC01] G. Mancina, *Amélioration de la résolution en profondeur de l'analyse SIMS par déconvolution : algorithmes spécifiques et application aux couches dopées ultra-minces de la micro-électronique silicium*, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2001).

[MARIE95] Y. Marie, Y. Gao, F. Saldi, and H. N. Migeon, *Influence of the Cs Concentration on the Formation of  $MCs^+$  in SIMS Analysis*, Surf. and Interf. Anal., 23, 38 (1995).

[MARIE97] Y. Marie, W. Bieck, and H. N. Migeon,  *$MCs^+$  and  $MCs_2^+$  relative ion yields of 16 elements implanted in Si, SiC and SiO<sub>2</sub>*, Proc. of the SIMS X, Wiley, Chichester, 685 (1997).

[PAKF03] A. Pakfar, *Modélisation de la diffusion des dopants dans les alliages SiGe et SiGeC*, Thèse de doctorat, INSA Lyon, (2003).

[PICH02] P. Pichler, *Current Understanding and Modeling of Boron-Interstitial Clusters*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 717, 103 (2002).

[PRUD97a] G. Prudon, J. C. Dupuy, M. Bonneau, L. Vandroux, C. Dubois, B. Gautier, J. P. Vallard, J. Delmas, P. Warren, and D. Dutartre, *Quantitative analysis in  $Si_{1-x}Ge_x$  system under oblique  $O_2^+$  bombardment*, Proc. of the SIMS X, Wiley, Munster, 689 (1997).

[PRUD97b] G. Prudon, B. Gautier, J. C. Dupuy, C. Dubois, M. Bonneau, J. Delmas, J. P. Vallard, G. Bremond, and R. Brenier, *Quantification of germanium and boron in heterostructures Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si by SIMS*, Thin Solid Films, 294, 54 (1997).

[SAHA07] B. Saha, and P. Chakraborty, *Secondary ion mass spectrometry of  $MCs_n^+$  molecular ion complexes*, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B, 258, 218 (2007).

[SANCH04a] F. Sánchez-Almazán, E. Napolitani, A. Carnera, A. V. Drigo, G. Isella, H. von Känel, and M. Berti, *Matrix effects in SIMS depth profiles of SiGe relaxed buffer layers*, Appl. Surf. Sci, 231-232, 704 (2004).

[SANCH04b] F. Sánchez-Almazán, E. Napolitani, A. Carnera, A. V. Drigo, M. Berti, J. Stangl, Z. Zhong, G. Bauer, G. Isella, and H. von Känel, *Ge quantification of high Ge content relaxed buffer layers by RBS and SIMS*, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B, 226, 301 (2004).

[SIMST04] *Secondary Ion Mass Spectrometry Theory Tutorial*, <http://pprco.tripod.com/SIMS/Theory.htm>, (2004).

[YANG06] M. H. Yang, G. Mount, and I. Mowat, *Ultrashallow profiling using secondary ion mass spectrometry : Estimating junction depth error using mathematical deconvolution*, J. Vac. Sci. Technol. B, 24(1), 428 (2006).

[ZALM91] P. C. Zalm, C. J. Vriezema, D. J. Gravesteijn, G. F. A. Van de Walle, and W. B. De Boer, *Facts and Artefacts in the Characterization of Si/SiGe Multilayers with SIMS*, Surf. and Interf. Anal., 17, 556 (1991).

## **Chapitre 3 :**

# **Diffusion dans le Silicium et les alliages Silicium-Germanium et interdiffusion Ge-Si**

## Chapitre 3 : Diffusion dans le Silicium et les alliages Silicium-Germanium et interdiffusion Ge-Si

### I. Généralités

La migration d'atomes dans un milieu solide continu représente un transport de matière dans un réseau que nous considérerons systématiquement comme cristallin dans notre cas d'étude. Ce phénomène physique complexe de diffusion a fait l'objet de nombreuses investigations au cours des cent dernières années et reste encore aujourd'hui particulièrement exploré. La diffusion intervient dans les processus de fabrication des composants microélectroniques et nécessite ainsi un contrôle rigoureux. Dans cette première partie, nous nous efforcerons de présenter brièvement les notions de théorie nécessaires à la compréhension de la diffusion dans les matériaux cristallins, en particulier dans les semiconducteurs comme le Silicium et les alliages SiGe. Le lien prépondérant défauts-diffusion sera particulièrement exposé.

#### I.1 Lois de Fick, coefficient de diffusion et énergie d'activation

La diffusion d'une impureté dans un solide est un phénomène physique lent, activé thermiquement et dépendant de plusieurs facteurs comme la température et le temps de traitement thermique, la concentration de l'impureté considérée, l'atmosphère de recuit... Elle est représentée par un coefficient de diffusion  $D$  (généralement exprimé en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) lui-même décrit par la première et la seconde loi de Fick, respectivement associées au flux de particules de concentration  $C(x, t)$  en présence d'un gradient de concentration (équation 3.1) et à la conservation des espèces en régime transitoire (équation 3.2) [PHIL91].

$$J(x, t) = -D(x) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad \text{(Equation 3.1)}$$

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial J(x, t)}{\partial x} \quad \text{(Equation 3.2)}$$

La combinaison des équations 3.1 et 3.2 conduit à l'équation générale de la diffusion (équation 3.3).

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(x) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right) \quad \text{(Equation 3.3)}$$

Il est à noter que lors de la généralisation de l'équation 3.3 à trois dimensions, le coefficient de diffusion est un tenseur de rang deux, mais dans le cas particulier des systèmes cubiques et notamment dans le Silicium et les alliages SiGe non contraints, il devient une grandeur scalaire [ZANG03]. De plus, l'équation 3.3 n'est qu'une « version simplifiée » de l'équation de la

diffusion. En effet, des phénomènes physiques de nature différente (gradients de potentiel électrique, de température, chimique...) et pouvant avoir une action prépondérante sur la diffusivité des espèces atomiques ne sont pas ici pris en compte [PHIL91].

Lorsque le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration (cas généralement observé dans les semiconducteurs intrinsèques), l'équation de la diffusion se résume à une équation aux dérivées partielles du second ordre de la concentration des espèces migrantes. Cependant, comme nous le verrons au cours de ce chapitre, cette propriété ne sera pas vérifiée dans notre cas d'étude et la résolution de l'équation de la diffusion nécessitera une intégration graphique ou numérique.

Il existe de nombreuses méthodes de détermination du coefficient de diffusion, nous ne les détaillerons pas ici, mais le lecteur intéressé pourra se reporter à l'ouvrage de Jean Philibert très bien fourni sur le sujet [PHIL91].

Généralement, le mouvement des impuretés dans un cristal, décrit par leur coefficient de diffusion, peut être exprimé sous la forme d'une loi d'Arrhenius (équation 3.4) où  $E_a$ ,  $D_0$ ,  $k$  et  $T$  sont respectivement l'énergie d'activation et le préfacteur du coefficient de diffusion, la constante de Boltzmann et la température absolue exprimée en degrés Kelvin.

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{(Equation 3.4)}$$

L'énergie d'activation dépend de la nature et du type d'espèce migrante, mais aussi du réseau cristallin dans lequel elles diffusent. Elle peut être définie comme la somme des barrières de potentiel que devra franchir un atome pour diffuser de son site initial vers un site voisin du réseau cristallin. Ce terme est fortement associé au mécanisme qu'empruntera l'espèce pour diffuser [PHIL91], [PAKF03]. Le préfacteur de la diffusion est plus directement relié à la nature et à l'énergie des liaisons atomiques et regroupe plusieurs paramètres physiques associés à ces propriétés cristallines [PHIL91]. Il est fortement dépendant de la nature et de la concentration des défauts présents dans le matériau où les espèces diffusent [FAHEY89-1], [PHIL91], [PAKF03].

Comme nous le verrons par la suite, les défauts cristallins ont un rôle prépondérant sur la diffusion des espèces. Suivant leur nature et leur nombre, leur association avec les espèces migrantes peut faciliter leur diffusion dans le solide.

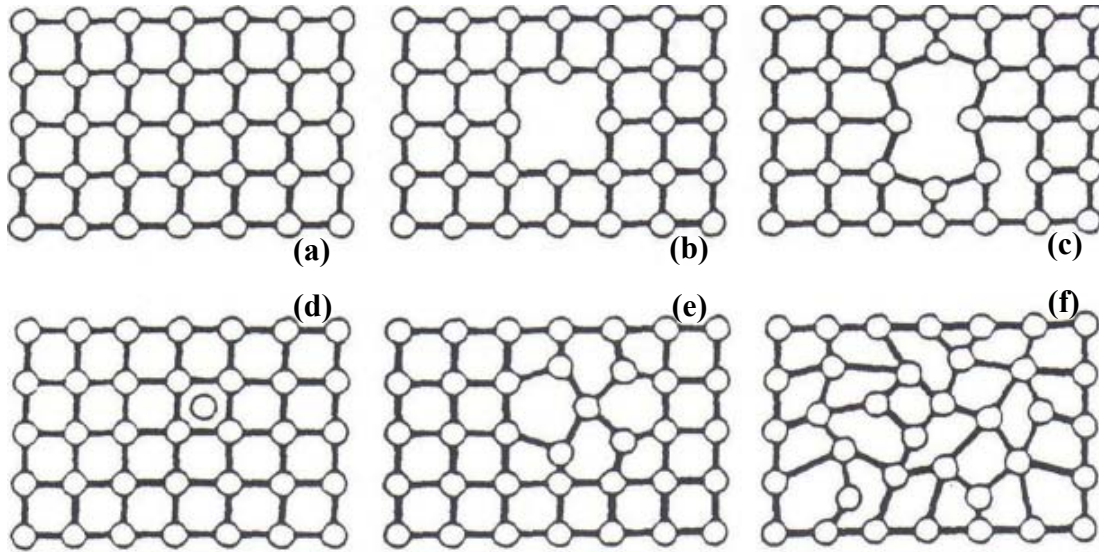
## I.2 Les défauts ponctuels d'un matériau cristallin

A l'équilibre thermodynamique, un solide cristallin ne présente pas une structure cristalline parfaite. En effet, à une température absolue non nulle, les vibrations atomiques induites dans le cristal peuvent provoquer un déplacement d'un certain nombre d'atomes en

dehors de leur position d'équilibre vers des positions énergétiquement favorables qui peuvent être extérieures au réseau laissant place ou créant ainsi un défaut cristallin. Les défauts sont donc naturellement présents pour toute température non nulle et leur formation est thermiquement activée. Ainsi, à l'équilibre thermique, ils permettent la minimisation de l'énergie libre du cristal [FAHEY89-1]. Ils peuvent également être introduits par des processus technologiques (généralement en sursaturation, c'est par exemple le cas de l'implantation ionique). Ils conduisent à un mauvais arrangement atomique dans le cristal et donc à une brisure locale de la périodicité. Plusieurs types de défauts existent, ils peuvent ainsi être ponctuels, en ligne (dislocations), plans (fautes d'empilement). Nous ne nous intéresserons cependant ici qu'aux principaux défauts ponctuels ayant une action prépondérante sur la diffusion des espèces atomiques dans un cristal. Il s'agit des défauts de type interstitiel et lacunaire généralement représentés respectivement par les symboles I et V (Figure 3.1). Les défauts ponctuels associés aux atomes propres du cristal sont dits intrinsèques et ceux liés à des impuretés, extrinsèques.

Les défauts interstitiels correspondent à la présence d'un atome propre au réseau (auto-interstitiel) ou d'un atome étranger (impureté interstitielle) dans les sites interstitiels (espaces libres hors réseau cristallin) du cristal (Figure 3.1d). A l'inverse, la lacune correspond à l'absence d'un atome dans un site « normal » du réseau cristallin, il s'agit donc d'un site vacant (Figure 3.1b). La présence d'un défaut ponctuel impose un réarrangement des liaisons atomiques autour du défaut et peut donc induire des distorsions locales du réseau cristallin (Figure 3.1c, e et f). Il en est de même dans le cas des impuretés occupant un site substitutionnel. En effet, suivant l'importance de la différence des rayons atomiques avec les atomes du cristal, des contraintes de tension ou de compression peuvent alors apparaître localement. Bien que peu étendu, l'ensemble de ces effets peut perturber localement la migration et/ou la répartition des espèces atomiques.

Il est également à noter que des défauts complexes issus de l'association des défauts décrits précédemment peuvent également se former. C'est le cas par exemple des dilacunes issues de l'association de deux lacunes simples, ou encore l'association d'une lacune et d'un atome étranger en proche voisin, paires d'impuretés...



**Figure 3.1** : Représentation schématique de quelques défauts ponctuels principaux : Cristal parfait (a), lacune idéale (b), lacune reconstruite (c), interstitiel idéal (d), interstitiel reconstruit plus ou moins étendu (e et f).

A l'équilibre thermodynamique, il a été établi que la concentration de défauts ponctuels dans le Silicium peut s'écrire :

$$C_X^{eq} = C_s \cdot \theta_X \cdot \exp\left(\frac{S_X^f}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_X^f}{kT}\right) \quad \text{(Equation 3.5)}$$

Où,  $C_s$  est le nombre de sites disponibles dans la matrice,  $H_X^f$  est l'enthalpie de formation d'un défaut ponctuel X,  $\theta_X$  le nombre de degrés de liberté du défaut dans le site cristallin,  $S_X^f$  est un terme de désordre entropique généralement attribué aux vibrations cristallines [FAHEY89-1].

Comme nous l'avons déjà précisé, la génération des défauts ponctuels est un phénomène physique thermiquement activé. Il en est de même pour leur migration dans le cristal qui peut être représentée par un coefficient de diffusion suivant une loi d'Arrhenius (équation 3.6) où  $E_X^m$  et  $D_X^0$  sont respectivement la barrière énergétique de migration d'un défaut ponctuel et le préfacteur de la diffusion du même défaut [FAHEY89-1].

$$D_X^{eq} = D_X^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_X^m}{kT}\right) \quad \text{(Equation 3.6)}$$

De nombreuses études expérimentales ont été menées afin d'évaluer la concentration de défauts ponctuels et leur diffusion dans le Silicium à l'équilibre thermodynamique. Cependant, une grande dispersion des résultats demeure encore aujourd'hui. Nous ne rentrerons pas dans les

détails de ce point qui est très bien exposé dans les thèses de doctorat d'Ardéchir Pakfar ou encore d'Olivier Marcelot [PAKF03], [MARC07].

Un autre type de défaut que nous n'avons pas détaillé dans cette partie concerne les dislocations qui peuvent être définies comme des défauts structuraux étendus. Dans le cas des matériaux SiGe, du fait des différences de paramètre de maille entre l'alliage et le substrat, généralement Silicium, leur prise en compte pour les études de diffusion semble incontournable puisque leur densité surfacique peut ne plus être négligeable (cas notamment des sources solides Ge/Si dans lesquelles la couche de Ge est le plus souvent intégralement relaxée).

Bien que leur effet sur la migration des espèces atomiques dans un cristal soit difficilement quantifiable, elles peuvent constituer des « court-circuits » de diffusion, c'est à dire des régions dans lesquelles l'énergie d'activation de la diffusion se trouve abaissée [PHIL91].

Ainsi, dans notre travail expérimental, il faudra également tenir compte de l'effet des dislocations pour pouvoir expliquer d'éventuelles anomalies de diffusion.

### I.3 Les mécanismes de diffusion

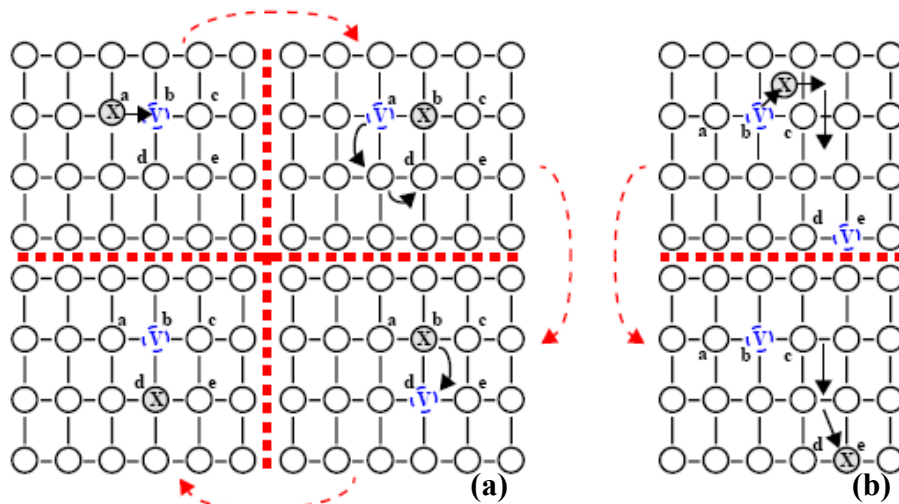
#### **I.3.1 Lien défauts diffusion**

La diffusion d'atomes dans les matériaux cristallins nécessite la présence de défauts ponctuels qui, de part leur association par paire avec les impuretés, assurent et contrôlent leur déplacement dans le réseau cristallin [PHIL91]. La diffusion des impuretés est donc directement proportionnelle à la concentration de défauts ponctuels, cette propriété étant particulièrement vérifiée dans les cristaux covalents. Les principaux mécanismes de diffusion assistée sont ceux faisant intervenir les défauts ponctuels lacunaires et interstitiels.

Dans le cas des métaux que nous ne développerons pas en détail ici, la basse énergie des liaisons atomiques assurent une migration rapide des atomes et des défauts intrinsèques, voire des impuretés dans la matrice même à basse température, l'énergie d'activation de la diffusion s'en trouvant diminuée. De plus, de part leur compacité et donc de la faible probabilité de présence d'atomes interstitiels, le mécanisme de diffusion dominant est celui assisté par lacunes. Dans les semiconducteurs, les deux mécanismes de diffusion sont possibles et dépendent principalement de l'impureté migrant dans le cristal covalent. La forte rigidité des liaisons covalentes nécessite la participation de lacunes ou d'interstitiels afin de déformer la liaison atomique et ainsi augmenter la probabilité de migration de l'impureté considérée [PAKF03].

#### **I.3.2 Mécanismes lacunaires**

La diffusion assistée par lacunes peut s'effectuer suivant deux mécanismes prépondérants schématisés sur la Figure 3.2.



**Figure 3.2 :** Représentations schématiques des principaux mécanismes de diffusion assistés par lacunes. Mécanismes simples (a) et dit de Franck-Turnbull (b) [PAKF03].

Dans le premier cas, correspondant au mécanisme lacunaire simple (Figure 3.2a), l'atome étranger en position substitutionnelle diffuse en échangeant son site avec une lacune située en premier voisin (passage de a à b). La lacune peut ensuite évoluer en échangeant elle-même son site avec des atomes voisins de la matrice et ainsi faciliter la diffusion de l'impureté de son nouveau site d'équilibre vers une nouvelle position (passage de b à d), la lacune réoccupant son site de départ (b). La diffusion des impuretés suivant ce mécanisme est donc proportionnelle à la concentration de lacunes, il est à noter qu'il reste cependant peu observé dans le cas des dopants usuels des semiconducteurs.

Le second mécanisme lacunaire, dit de Franck-Turnbull (Figure 3.2b), est lié à la dissociation d'une impureté en position substitutionnelle devenant un défaut interstitiel extrinsèque en laissant place à une lacune suivant la relation d'équilibre donnée par l'équation 3.7.



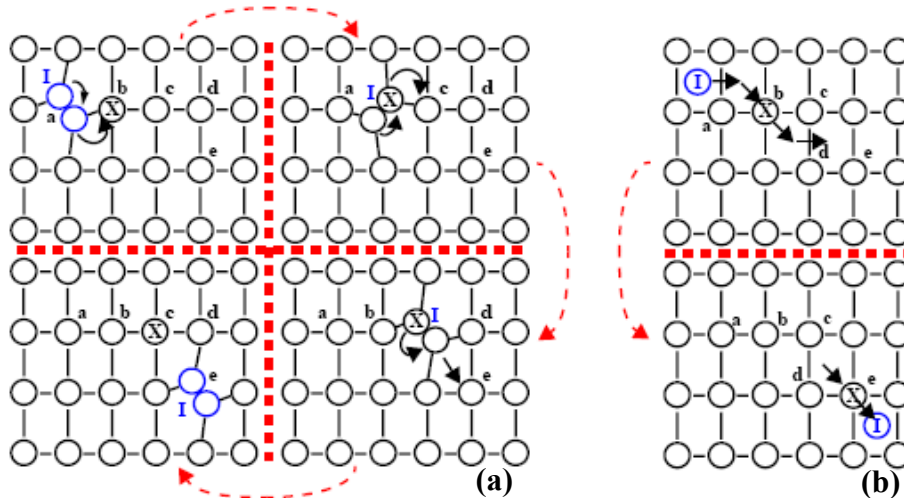
L'impureté interstitielle peut alors diffuser à travers le réseau cristallin pour se recombinaison avec une autre lacune (passage en e) et ainsi réoccuper une position substitutionnelle. La diffusion d'impureté suivant ce mécanisme (telles l'Antimoine ou encore l'Arsenic, impuretés pour lesquelles il s'agit du mécanisme de diffusion dominant dans le Silicium) est donc encore une fois proportionnelle à la concentration de défauts lacunaires.

### I.3.3 Mécanismes interstitiels

Comme dans le cas des mécanismes lacunaires, la diffusion atomique assistée par des défauts interstitiels peut être régie suivant deux mécanismes principaux schématisés sur la Figure



3.3.



**Figure 3.3 :** Représentations schématiques des principaux mécanismes de diffusion assistés par interstitiels. Mécanismes simple (a) et dit de kick-out ou indirect (b) [PAKF03].

Le mécanisme interstitiel simple (Figure 3.3a) correspondant à la déformation locale des liaisons atomiques obtenue par le couplage entre un atome interstitiel intrinsèque et l'impureté. La formation de cette paire permet d'abaisser la barrière d'énergie que doit franchir l'impureté pour diffuser. Ainsi, avant de se dissocier et de « laisser » l'impureté dans une nouvelle position substitutionnelle (passage de b à c), la paire pourra parcourir une certaine distance avant de se dissocier.

Le second mécanisme, le plus souvent appelé kick-out (Figure 3.3b), est d'une importance particulière puisqu'il est notamment le mécanisme prépondérant d'impuretés dopantes du Silicium telles que le Bore ou encore le Phosphore. Il correspond à la dissociation assistée par un auto-interstitiel d'une impureté substitutionnelle en une impureté interstitielle mobile suivant la relation d'équilibre donnée par l'équation 3.8.



L'impureté peut alors diffuser dans le cristal de site interstitiel en site interstitiel sur une longue distance jusqu'à se repositionner dans un site substitutionnel du cristal en libérant un nouvel interstitiel. Pour les deux mécanismes décrits, le coefficient de diffusion des impuretés considérées est directement lié et donc proportionnel à la concentration de ce type de défauts ponctuels.

### I.3.4 Fractions d'interstitiels, exemple d'impuretés dans le Silicium

Nous avons pu voir le fort lien existant entre défauts et diffusion ainsi que les mécanismes

principaux entrant en jeu lors de la migration d'un élément dans un matériau cristallin. Dans le cas du Silicium, et donc de la diffusion de ses dopants usuels (Bore, Phosphore, Arsenic, Antimoine...) ou encore des éléments avec lesquels il peut être combiné pour former des alliages (Carbone, Germanium), la migration thermique des impuretés s'effectue par combinaison des mécanismes interstitiels et lacunaires dans des proportions variables.

Le coefficient de diffusion d'un élément X diffusant dans une matrice de Silicium peut alors être exprimé dans le cas général (i.e. sous des conditions extrinsèques) comme la contribution de deux coefficients de diffusion, l'un lié à l'association de l'impureté avec des atomes interstitiels, l'autre à sa combinaison avec des défauts lacunaires (équation 3.9).

$$D_X = D_{XI} + D_{XV} \quad \text{(Equation 3. 9)}$$

Généralement, le poids de ces deux mécanismes dans la diffusion globale d'une espèce X diffusante est caractérisé par l'évaluation d'une grandeur définie comme étant la fraction d'interstitiels  $f_{XI}$  et variant de 0 à 1. Cette dernière valeur correspondant à une diffusion uniquement assistée par des défauts interstitiels. La fraction d'interstitiel est exprimée suivant l'équation 3.10 [FAHEY89-1] où le terme « eq » exprime l'équilibre thermodynamique.

$$f_{XI} \equiv \frac{D_{XI}^{eq}}{D_{XI}^{eq} + D_{XV}^{eq}} = \frac{D_{XI}^{eq}}{D_X^{eq}} \quad \text{(Equation 3. 10)}$$

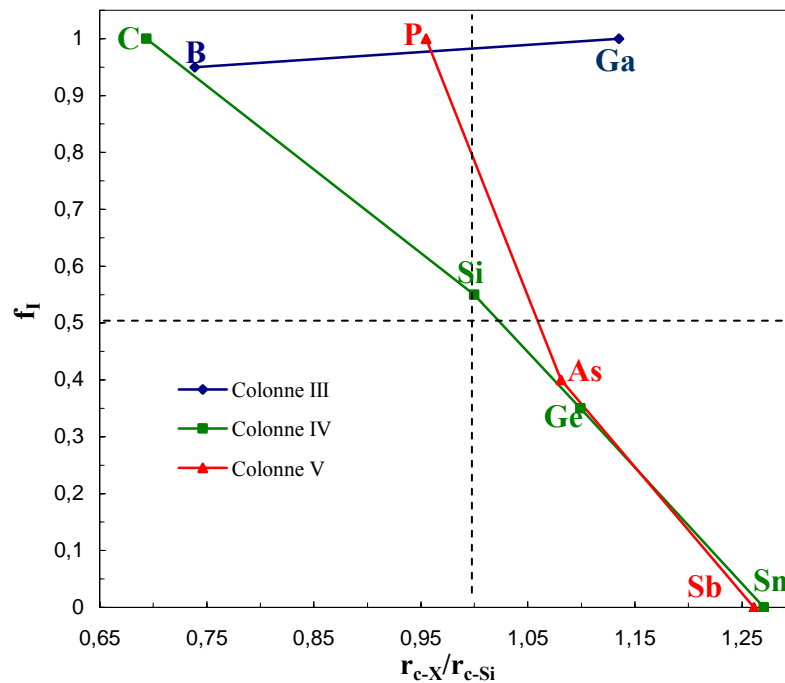
On peut alors montrer que le coefficient de diffusion de l'impureté X (équation 3.9) peut être approximé à :

$$D_X = D_X^{eq} \cdot \left( f_{XI} \cdot \frac{C_I}{C_I^{eq}} + (1 - f_{XI}) \cdot \frac{C_V}{C_V^{eq}} \right) \quad \text{(Equation 3. 11)}$$

où  $C_I$ ,  $C_I^{eq}$ ,  $C_V$  et  $C_V^{eq}$  dénotent respectivement les concentrations d'interstitiels et de lacunes dans des conditions extrinsèques et à l'équilibre.

La fraction d'interstitiels dépend principalement du niveau et du type de dopage, de la température de recuit, mais aussi des caractéristiques (notamment le rayon atomique) de l'espèce diffusante. En effet, et comme l'illustre la Figure 3.1, les reconstructions des liaisons atomiques à proximité des défauts ponctuels peuvent induire l'apparition locale de contraintes de tension (cas des lacunes) ou de compression (cas des interstitiels). Ainsi, les impuretés de rayons atomiques inférieurs à celui des atomes de la matrice s'associeront préférentiellement avec des défauts interstitiels, les autres éléments interagiront plutôt avec des lacunes afin de compenser l'état de contrainte local. Ce phénomène est exposé sur la Figure 3.4 où la fraction d'interstitiels des impuretés ayant un rayon covalent supérieur à celui du Silicium est inférieure à 0,5 bien

qu'une déviation puisse être observée dans le cas du Gallium.



**Figure 3.4 :** Représentation graphique de la fraction de mécanisme interstitiel (en fonction du rayon atomique normalisé à celui du Silicium) « emprunté » par quelques impuretés, issues des colonnes III, IV et V du tableau périodique des éléments, lors de leur diffusion dans le Silicium. Les valeurs sont issues de la littérature et restent valables pour des températures voisines de 1000 °C [FAHEY89-1], [FAHEY89-2], [PAKF03], [ZANG03-1].

Lors de la fabrication des composants, les différentes étapes technologiques (par exemple l'oxydation ou l'implantation ionique) peuvent induire des excès ou sursaturation de défauts ponctuels et ainsi une diffusion des impuretés dans des conditions non intrinsèques.

Ainsi, la fraction d'interstitiels des espèces diffusantes, par exemple dans une matrice de Silicium, peut être estimée à partir de l'injection volontaire et contrôlée de défauts ponctuels. A titre d'exemple, dans une publication de 1989, Fahey et al. [FAHEY89-2] ont pu mettre en évidence, en se basant sur des expériences d'oxydation (injection d'interstitiels) et de nitruration (injection de lacunes), que la diffusion du Germanium dans le Silicium était à la fois assistée par des défauts interstitiels et des lacunes avec une prédominance du mécanisme lacunaire. Cependant, les déviations observées, notamment en fonction du temps de recuit, lors de la détermination du coefficient de diffusion extrinsèque ne permettent pas d'évaluer de manière fiable le paramètre  $f_{Xi}$ , seules des estimations peuvent être données.

## II. Etude bibliographique de la diffusion dans les alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) et de l'interdiffusion Ge-Si

L'introduction récente des matériaux SiGe dans les dispositifs de la microélectronique nécessite la compréhension des mécanismes de diffusion des impuretés dans ces alliages afin de pouvoir maîtriser notamment les profils de concentration lors de la fabrication des composants. En effet, divers effets physiques dus, en particulier, aux modifications structurales ont une influence non négligeable sur les propriétés de diffusion par rapport au Silicium pur.

Dans cette partie, après avoir présenté brièvement les variations de la diffusion du Bore dans les couches SiGe ainsi que les phénomènes physiques mis en jeu, nous effectuerons une synthèse critique, à partir des données issues de la littérature, de la diffusion du Germanium dans le Silicium, de son autodiffusion dans les alliages SiGe ainsi que de l'interdiffusion Ge-Si. Ce dernier point nous intéresse plus particulièrement puisqu'il est le sujet principal de notre étude. Nous montrerons également l'importance de différencier ces deux derniers phénomènes. Cependant, et comme nous le verrons par la suite, les données sont généralement peu nombreuses pour des concentrations atomiques en Germanium supérieures à 50 at.% et le faible nombre de résultats disponibles sont souvent peu fiables, voire contestables. La maîtrise et l'étude des procédés de diffusion dans les alliages SiGe fortement enrichis en Germanium ainsi que dans le Germanium pur restent encore aujourd'hui peu explorées. Ce type de matériau n'ayant que très récemment retrouvé ses lettres de noblesse.

### II.1 Exemple du Bore

Pour d'illustrer les modifications des propriétés de la diffusion d'espèces dans les alliages SiGe par rapport au Silicium pur, nous avons choisi de prendre comme exemple le cas du Bore. En effet, la diffusion de ce dopant accepteur usuel de la microélectronique a fait l'objet de nombreuses études dans le Silicium et dans le SiGe pour des teneurs généralement inférieures à 50 at.% en Germanium notamment en raison de l'utilisation déjà importante de ce matériau dans les technologies de type HBT (« Heterojunction Bipolar Transistor »). Ainsi, le nombre important de travaux portant sur la migration de cette impureté nous permet d'accéder à une conséquente base de données expérimentales, mais dans le cas des alliages SiGe, une dispersion des résultats demeure encore, nous incitant à une analyse critique de la bibliographie. Nous nous intéressons de plus à la diffusion de ce dopant, puisqu'il a été utilisé pour doper certaines de nos sources solides Ge/Si.

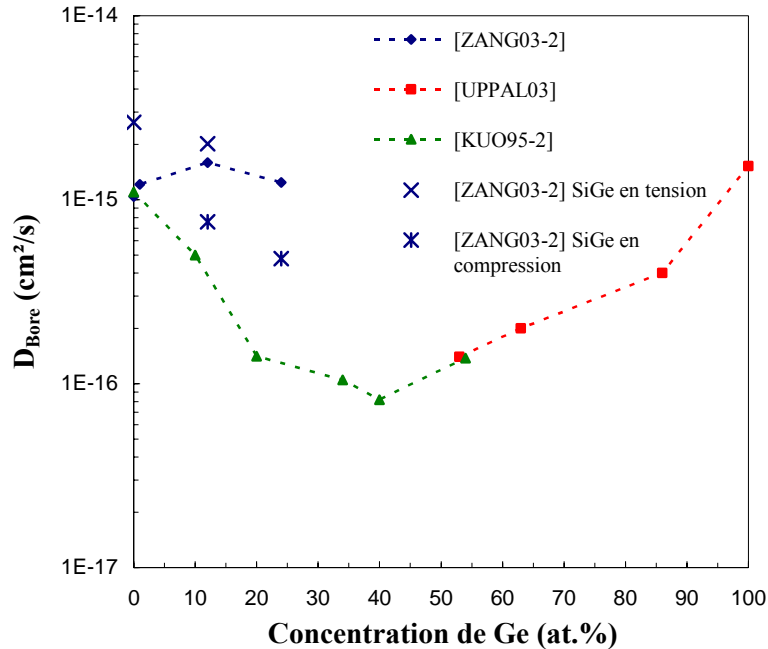
En revanche, la diffusion dans les matériaux SiGe (contraints et relaxés) des impuretés de type donneur n'a été que peu étudiée, le contrôle de leur diffusion étant nettement moins problématique que celle du Bore. Cependant, l'utilisation de plus en plus abondante de ce type d'alliage dans les technologies CMOS, notamment pour leur application d'ingénierie de

contrainte, incite la communauté scientifique à étudier la migration de ces espèces dans des couches SiGe le plus souvent encore limitées en teneur en Germanium. Ainsi, depuis quelques années, des données fiables commencent ainsi à être disponibles [PAKF03], [LAIT03], [CHRIS04], [LARS05].

A partir des données de la littérature, nous nous efforcerons d'exposer brièvement l'évolution de la diffusivité du Bore dans les alliages SiGe en fonction de critères structuraux (concentration atomique en Germanium, état de contrainte) et de phénomènes physiques comme la possible existence d'un couplage Bore-Germanium permettant de comprendre les modifications de la diffusion (mais aussi des mécanismes de migration de cette espèce atomique) par rapport à celle très bien modélisée aujourd'hui dans le Silicium.

### **II.1.1 Variation de la diffusivité avec la composition des films $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$**

La grande majorité des travaux portant sur la diffusion du Bore dans les alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  relaxés et enrichis en Silicium mettent en évidence un retard à la diffusion lorsque la concentration en Germanium dans les films augmente sans toutefois dépasser 50 at.%, bien que ce point puisse être contesté par les expérimentations de Zangenberg et al. [ZANG03-2] (Figure 3.5). Ce comportement semble unique au Bore, en effet la diffusion des autres dopants usuels dans le SiGe semblant augmenter avec la teneur en Germanium [LAIT04]. Dans le cas des couches de SiGe enrichies en Germanium (i.e. concentrations en Germanium supérieures à 50 at.%), la migration atomique du Bore a été très peu étudiée. Cependant, dans une publication de 2003, Uppal et al. [UPPAL03] se sont intéressés à la variation de la diffusion du Bore dans les alliages SiGe à fortes teneurs en Germanium (~ de 50 at.% jusqu'au matériau pur). Une légère augmentation de la diffusivité a ainsi pu être mise en évidence au-delà de 50 at.% et jusqu'au Germanium pur (Figure 3.5). En extrapolant à 900 °C les données expérimentales de Kuo et al. [KUO 95-2], les auteurs ont également pu montrer un très bon accord avec leurs résultats expérimentaux (Figure 3.5). Il est cependant à noter que lors des recuits thermiques, les échantillons ont été placés dans des ampoules sous vide sans aucune protection de la surface. Or, en plus d'une possible injection de défauts ponctuels lors des traitements, il est possible qu'une exodiffusion ait eu lieu, le Germanium, mais également les alliages SiGe fortement enrichis en Germanium, étant fortement instables à haute température [BOR05].



**Figure 3.5 :** Evolution de la diffusion du Bore à 900 °C en fonction de la teneur en Germanium d'alliages SiGe contraints et relaxés. Les valeurs schématisées sont issues de différentes sources de la littérature (cf. légende).

Afin d'expliquer le ralentissement de la migration du Bore dans les couches de SiGe à faibles teneurs en Germanium, de nombreuses hypothèses ont été faites et celle relevée avec le plus d'insistance concerne le couplage Bore-Germanium [KUO95-2]. En effet, dans les films  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  enrichis en Silicium (i.e.  $x < 0,5$ ), les atomes de Germanium, dont le rayon atomique est supérieur à celui du Silicium, induisent une déformation locale des liaisons atomiques et donc l'apparition d'une contrainte locale de compression. Ainsi, le positionnement du Bore, de plus petite taille que les deux composés formant l'alliage, « à proximité » des atomes de Germanium pourrait relaxer la contrainte par la formation de paires immobiles B-Ge. Cette supposition, difficilement vérifiable expérimentalement, est actuellement la seule permettant d'expliquer le ralentissement de la diffusion du Bore dans les couches de SiGe enrichies en Silicium. Elle a toutefois été contestée par Chen et al. [CHEN99] en 1999 qui proposèrent que l'accumulation du Bore dans les couches de SiGe de structures de type Si/SiGe/Si n'était pas due à un ralentissement de sa diffusion par rapport à celle relevée dans le Silicium, mais à une simple ségrégation de cette espèce sans modification de sa diffusivité dans les deux matériaux. Cependant, à partir de mesures  $\beta$ -NMR (« Nuclear Magnetic Resonance ») combinées avec des calculs complexes, Hattendorf et al. [HATT01] ont pu mettre en évidence l'existence de paires B-Ge en positions substitutionnelles. La probabilité de formation de ces complexes semblant de plus augmenter avec la concentration en Germanium des couches (valeurs données jusqu'à 7,5 at.%) [HATT03]. Ce phénomène physique semble donc être actuellement le seul pouvant expliquer la diminution de la diffusivité du Bore dans les films SiGe à fortes concentrations de Silicium.

Il est à noter que bien que l'association du Bore et du Germanium semble être l'hypothèse la plus plausible pour expliquer le retard à la diffusion du Bore dans les matériaux SiGe à teneur minoritaire en Germanium, ce phénomène n'est pas encore bien compris et donc difficilement modélisable comme l'expliquent Radic et al. dans une publication récente [RADIC06], d'autres effets pouvant de plus avoir une influence non négligeable. De plus, en 2003, Zangenberg et al. [ZANG03-2] n'ont pas mis en évidence de modification significative de la diffusivité du Bore avec la composition d'alliages SiGe (Figure 3.5) alors que les mêmes auteurs avaient pu relever un ralentissement de la migration du Bore dans des travaux plus anciens [ZANG01-1]. Ce dernier point nous suggérant que la qualité de toutes les expérimentations doit être systématiquement examinée et les résultats interprétés avec une grande précaution.

Dans le Silicium pur, le Bore diffuse principalement par mécanisme interstitiel (Figure 3.4) [FAHEY89-1]. Cette propriété a également été confirmée dans les alliages SiGe de concentrations atomiques inférieures à 30 at. % à partir d'analyses de la diffusion du Bore dans ces matériaux effectuées dans des conditions hors équilibre [KURO95-1], [FANG96], [BONAR01] et semble fortement probable jusqu'à des teneurs voisines de 50 at.%. En revanche, le mécanisme de diffusion du Bore dans les couches de SiGe enrichies en Germanium reste encore mal défini. En 2001, Uppal et al. [UPPAL01] ont proposé un mécanisme principalement lacunaire sans toutefois pouvoir le mettre en évidence formellement. Cette hypothèse a également été reprise par Zangenberg et al. [ZANG03-2] qui, en se basant sur les calculs ab-initio de Venezuela et al. [VEN02] montrant la diminution de l'énergie de formation des lacunes lorsque la teneur en Germanium augmente, ont supposé qu'il pourrait être plus favorable que la diffusion du Bore se fasse par lacune. Cependant, un ralentissement de cette diffusivité est observé dans les matériaux en compression biaxiale (cf. paragraphe suivant), ce comportement n'étant pas compatible avec un mécanisme lacunaire puisqu'une contrainte de compression tend à diminuer l'énergie de formation des lacunes [PAKF03]. De plus, les auteurs ([VEN02]) ont supposé une augmentation de l'énergie de formation des défauts interstitiels avec la concentration en Germanium qui peut être contestée par les travaux de Chakravarthi et al. [CHAK06] montrant que bien que la concentration de lacunes augmente plus rapidement, la population d'interstitiels augmente elle aussi avec la teneur en Germanium. Cette propriété est également suggérée par Ardéchir Pakfar [PAKF03]. Le comportement de la diffusion du Bore à travers la gamme complète de concentration ne peut être simplement expliqué par la formation de paires B-Ge. De plus, au-delà de 50 at.% en Germanium, il serait possible de supposer que l'association des ces deux espèces atomiques n'est plus nécessaire pour compenser la contrainte locale induite par le Germanium dans la matrice, expliquant ainsi les variations de la diffusivité de ce dopant dans les alliages SiGe enrichis en Germanium. Cependant la migration du Bore reste plus faible que l'autodiffusion du Germanium et des autres impuretés usuelles de la microélectronique, laissant supposer qu'un mécanisme majoritairement interstitiel devrait être pris en compte [UPPAL03].

Finalement, un mécanisme de diffusion majoritairement assistée par des défauts interstitiels semble être le plus probable dans les films de SiGe à fortes teneurs en Silicium, mais également dans les couches de SiGe enrichies en Germanium et dans le Germanium pur. Cette dernière hypothèse peut être confortée par deux argumentations pertinentes [PAKKF03], [UPPAL04]. Nous ne les détaillerons pas ici, mais elles sont basées sur le fait que l'énergie d'activation de la diffusion du Bore est beaucoup plus importante que l'autodiffusion du Germanium (mais également que celle dans le Silicium pur) alors que dans le cas des autres dopants usuels, les valeurs sont comparables, suggérant ainsi que leur diffusion s'effectue principalement par mécanisme lacunaire comme dans le cas du Germanium. Cependant de nombreuses investigations sont encore à mener pour pouvoir l'affirmer ou l'infirmier avec certitude.

### **II.1.2 Influence de l'état de contrainte des films**

L'évolution des performances de conduction électrique, ainsi que leur utilisation pour des applications à ingénierie de contrainte, sont des atouts majeurs expliquant en partie l'introduction des matériaux SiGe dans les procédés technologiques comme nous avons pu le voir (chapitre 1). Or, la contrainte induite dans les films peut avoir une influence sur les propriétés de diffusion des espèces atomiques. En effet, l'application d'une force de tension ou de compression va modifier les concentrations de défauts ponctuels par rapport à l'équilibre thermodynamique et donc également les propriétés de migration atomique [AZIZ97], [AZIZ01].

En 2003 Zangenberg et al. [ZANG03-2] ont comparé l'évolution de la diffusion du Bore dans des couches contraintes et relaxées de Silicium et de SiGe (pour des teneurs en Germanium équivalentes) présentant de faibles densités de dislocations traversantes. Ils ont mis en évidence une augmentation de la diffusivité d'un facteur proche de 2 dans le Silicium en tension alors que cette contrainte ne semble avoir qu'une très légère influence (augmentation) sur la migration du Bore dans les alliages SiGe étudiés (Figure 3.5). En revanche, la compression retarde la diffusion d'un facteur de 2 à 4 dans ces matériaux. Bien que les auteurs n'observent pas de modifications importantes de la diffusion du Bore avec la composition des alliages SiGe relaxés, il est à noter que la diffusivité de cette impureté diminue avec la teneur en Germanium des couches de SiGe en tension et en compression (dont la valeur de la contrainte est dans chaque cas voisine de 0.21 %) (Figure 3.5). De plus, les valeurs relevées sur les énergies d'activations montrent des taux d'erreurs assez importants.

En 1994, Cowern et al. [COW94] ont attribué la diminution de la diffusion du Bore à l'état de compression biaxiale des films SiGe, tout en observant une augmentation de la diffusivité du Germanium, aucun effet de la composition des alliages (couplage) n'ayant été mis en évidence. Cependant, Kuo et al. [KUO95-2], [KUO95-3] ont pu montrer un an plus tard, que le retard à la diffusion du Bore était principalement du à l'augmentation de la teneur en



Germanium des alliages SiGe enrichis en Silicium avec l'hypothèse de formations de paires immobiles B-Ge, la contrainte n'ayant qu'une faible influence.

Actuellement, les données fiables sur l'influence de la contrainte sont relativement manquantes, mais il semble que la possible formation de paires B-Ge soit le phénomène le plus prépondérant et le plus adéquat pour expliquer la diminution de la diffusivité du Bore dans les alliages SiGe à faibles teneurs en Germanium. De nouvelles investigations demeurent néanmoins nécessaires.

### II.1.3 Bilan partiel

A partir d'une étude des données de la littérature portant sur la diffusion du Bore dans les matériaux SiGe, nous avons pu constater que la diffusion dans ces alliages présentait un certain nombre de différences par rapport au Silicium dans lequel la diffusion au sens large a été beaucoup plus explorée permettant la compréhension globale des phénomènes physiques (en particulier hors équilibre) en jeu. Bien que les deux matériaux soient très proches d'un point de vue cristallographique les modifications induites ne sont pas négligeables. Les résultats expérimentaux issus de la littérature doivent être examinés avec une grande précaution en particulier dans le cas des couches de SiGe fortement enrichies en Germanium où les données disponibles sont cruellement manquantes. Ainsi, les conclusions établies ne peuvent encore être considérées que comme des hypothèses et de nombreuses expérimentations sont encore nécessaires pour pouvoir comprendre tous les mécanismes en jeu. Une telle logique doit également être suivie pour l'étude de la diffusion du Germanium comme nous allons le montrer par la suite. Néanmoins, le couplage B-Ge semble être le seul phénomène pouvant expliquer le ralentissement de la diffusion du Bore dans les couches de SiGe à faibles teneurs en Germanium, son effet paraissant de plus être plus intense que l'état de contrainte des films. La diffusion du Bore semble également s'effectuer majoritairement par mécanisme interstitiel dans la gamme complète des compositions. Cependant la confirmation de ce dernier point nécessite de nouvelles investigations.

## II.2 Diffusion du Germanium dans le Silicium et auto-diffusion dans les alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

L'exemple du Bore nous a permis de mettre en évidence les modifications des propriétés de diffusion des espèces atomiques dans les matériaux SiGe notamment lorsque la teneur en Germanium des films varie. D'autres effets telle la contrainte montrant également une influence non négligeable. L'autodiffusion du Germanium (mais également celle du Silicium) n'a été que peu explorée au cours des trente dernières années notamment dans le cas des alliages SiGe fortement enrichis en Germanium. Une étude approfondie des résultats de la bibliographie nous semble donc indispensable.

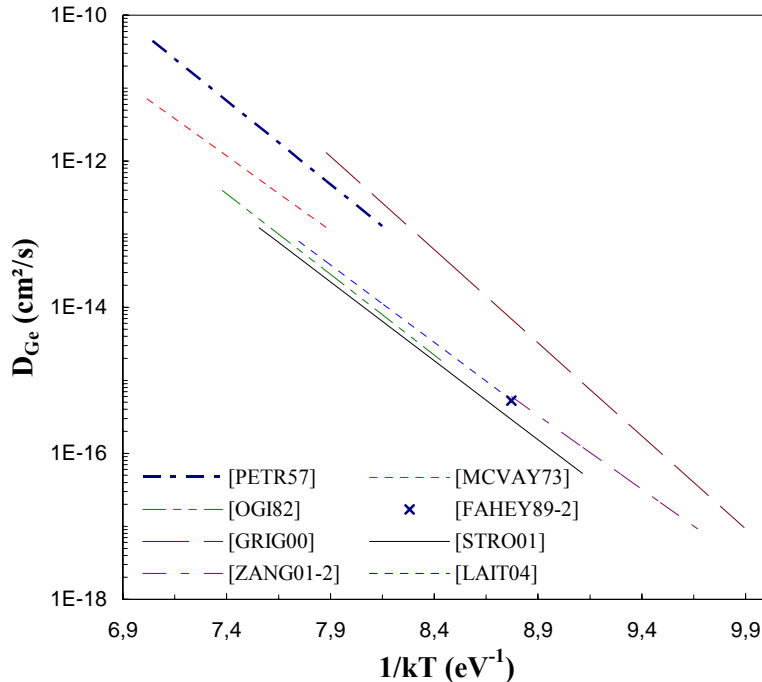
### II.2.1 Diffusion dans le Silicium

En 1973 et 1974, McVay et DuCharme ont étudié la diffusion du Germanium dans le Silicium [MCVAY73] et dans les alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  [MCVAY74] (cf. prochain paragraphe), dans la gamme complète de concentration (i.e.  $0 \leq x \leq 1$ ), à partir de radioisotopes  $^{71}\text{Ge}$  du Germanium. Dans leurs travaux, les auteurs ont proposé pour la première fois que la diffusion du Germanium dans le Silicium était comparable à l'autodiffusion du Silicium. Ce point était d'une importance particulière puisqu'en effet, les études d'autodiffusion du Silicium par les techniques de radiotraceurs étaient limitées notamment par la faible durée de vie du traceur radioactif isotope  $^{31}\text{Si}$  du Silicium. L'énergie d'activation de la diffusion relevée était proche de celle déduite d'une précédente étude de Petrov et al. [PETR57] bien qu'une importante divergence sur le terme préfacteur ait pu être constatée, pouvant laisser supposer à des qualités de matériaux et de techniques d'analyses non comparables.

En 1982, Ogino et al. [OGI82] ont examiné la diffusion du Germanium dans une matrice de Silicium en utilisant une source d'oxyde de Silicium déposée par CVD et fortement dopée en Germanium. Leurs résultats ont mis en évidence une diffusivité moins prononcée vis-à-vis des données issues des travaux de Petrov et McVay. Dans le dernier cas cité, les profils de concentration du Germanium ont été obtenus en utilisant une technique de section des échantillons afin de détecter l'isotope radioactif  $^{71}\text{Ge}$  du Germanium (initialement déposé en surface) après recuit, alors qu'Ogino et al. ont pu les évaluer par SIMS qui est une technique d'analyse beaucoup plus fiable pour ce type de caractérisation, nous laissant ainsi supposer à une plus grande précision quant à la détermination des coefficients de diffusion. Cependant, après recuit de diffusion, les échantillons ont subi un retrait de l'oxyde par attaque chimique sélective dans une solution de HF. Cette étape aurait pu légèrement décaler la surface des différents échantillons puisqu'en effet, la cinétique de la réaction est dépendante de la concentration de Germanium dans l'oxyde qui a pu évoluer notamment à proximité de l'interface initiale  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

Les données les plus récentes que nous avons sélectionnées, car nous semblant les plus fiables, ont été extraites des expérimentations de Fahey et al. [FAHEY89-2], Griglione et al. [GRIG00], Strohm et al. [STRO01], Zangenberg et al. [ZANG01-2] et de la thèse de doctorat de Pauli Laitinen [LAIT04]. L'amélioration des procédés de synthèse des différents matériaux mais également des techniques d'analyse ont ainsi assuré l'augmentation de la précision des mesures et donc des résultats obtenus. Les différentes données issues de tous les travaux précédemment cités sont schématisées sur la Figure 3.6. Comme nous pouvons le constater, les différentes valeurs du coefficient de diffusion du Germanium sont relativement dispersées. Les données les plus éloignées correspondent aux travaux de Griglione et al. Nous avons volontairement voulu les intégrer dans nos références car, en effet, les calculs de diffusivité ont été effectués à partir de l'analyse de profils SIMS de structures composées initialement d'une fine couche de  $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$  déposée sur un film tampon de Silicium. Le phénomène principal mis en jeu ici n'est plus

simplement la diffusion du Germanium dans le Silicium, mais l'interdiffusion Ge-Si. Nous voyons donc l'importance de distinguer les deux phénomènes, ce que nous ferons par la suite. De plus, les teneurs en Germanium considérées dans ce travail ne peuvent plus être négligées car nous verrons également que l'effet de la composition sur la diffusion est prépondérant. C'est pourquoi, il est difficile de manière générale d'extraire un coefficient de diffusion du Germanium dans le Silicium exempt de tout effet annexe, notamment dans le cas d'investigations à partir de couches initialement déposées et pour lesquelles un effet de la concentration ne peut être totalement exclu. Ainsi, en plus de l'ancienneté des matériaux utilisés et des techniques de caractérisation employées, cet effet pourrait expliquer les importantes valeurs de diffusivité relevées par Petrov et McVay puisqu'avant recuit, le Germanium, sous forme de Germanate de Sodium, a été déposé en surface. En revanche, les autres données expérimentales sont relativement en bon accord, en particulier si l'on s'intéresse aux valeurs de Fahey et al., Zangenberg et al. et de Pauli Laitinen pour lesquelles les valeurs de diffusivité du Germanium semblent parfaitement « s'aligner » et pourront ainsi nous servir de référence par la suite. Nous décrirons plus en détail les travaux des deux derniers auteurs cités (les expérimentations de Strohm et al. sont incluses dans la thèse de doctorat de Pauli Laitinen, les deux auteurs ayant contribué ensemble à l'écriture de publications) dans le prochain paragraphe, car ils se sont également intéressés à étudier l'influence de la composition des alliages SiGe sur l'autodiffusion du Germanium dans ces matériaux. Ce type d'analyse étant plus voisin de nos expérimentations.



**Figure 3.6 :** Valeurs du coefficient de diffusion du Germanium dans le Silicium issues de différents groupes de recherche (cf. légende) et pour des gammes de températures comprises entre 900 °C et 1400 °C.

Nous avons regroupé dans le Tableau 3.1 les valeurs d'énergies d'activation et de préfacteur de la diffusion extraites des expérimentations de tous les auteurs précédemment cités. En ne considérant pas les données de Griglione et al., l'énergie d'activation varie dans un intervalle de 4,65 eV à 5,28 eV. Les données issues des travaux les plus récents sont assez voisines des valeurs de l'autodiffusion du Silicium ( $\sim 4,75$  eV [ZANG03-1]), mais légèrement supérieures laissant supposer que la diffusion du Germanium dans le Silicium est similaire à l'autodiffusion mais s'effectue majoritairement par lacune puisque l'autodiffusion du Silicium est partagée entre les deux mécanismes ( $f_{\text{Si}} \sim 0,4-0,5$ ). Cette propriété a été confirmée par Fahey et al. [FAHEY89-2] et Cowern et al [COW96], les auteurs ayant estimé la fraction d'interstitiels du Germanium dans le silicium respectivement à 0,3-0,4 (1050 °C) et 0,22 (875 °C).

$E_a$ (eV)	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /s)	Température (°C)	Référence
5,28	$6,26 \cdot 10^5$	1150-1375	[PETR57]
$4,7 \pm 0,2$	$1,5 \cdot 10^3$	1200-1381	[MCVAY73]
5,08	$7,55 \cdot 10^3$	1100-1300	[OGI82]
$5,87 \pm 0,14$	$1,6 \cdot 10^8$	900-1200	[GRIG00]
4,97	$2,5 \cdot 10^3$	1000-1263	[STRO01]
$4,65 \pm 0,28$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	925-1050	[ZANG01-2]
4,88	$2,1 \cdot 10^3$	1050-1225	[LAIT04]

**Tableau 3.1** : Paramètres de la diffusion du Germanium dans le Silicium issus de la littérature.

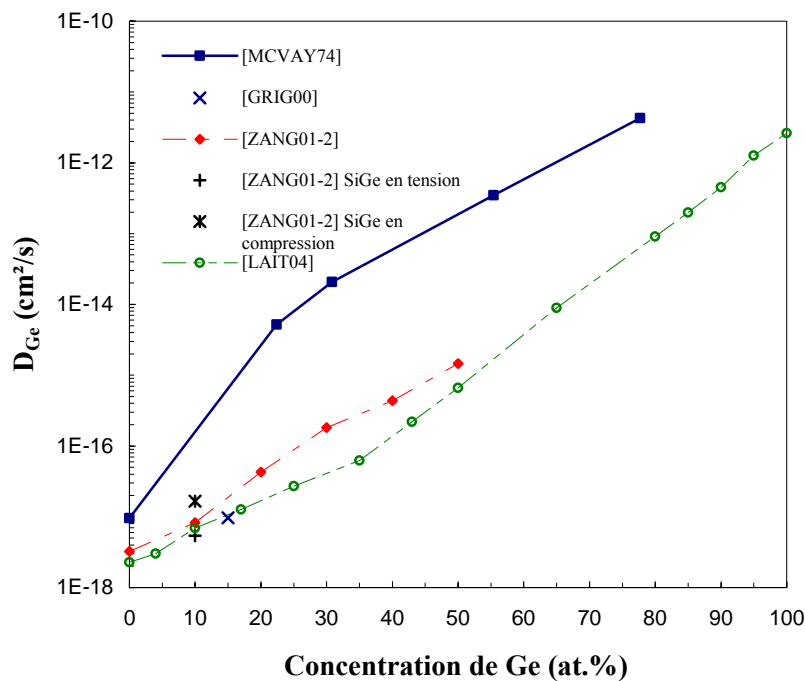
## II.2.2 Variation de l'autodiffusion avec la composition des films $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

La première étude complète de l'autodiffusion du Germanium a été réalisée par McVay et DuCharme en 1974 [MCVAY74] à partir de matériaux SiGe polycristallins et en utilisant la technique des radiotraceurs décrite précédemment (dépôt en surface du radioisotope 71 du Germanium). Cette étude est très fréquemment citée dans la littérature et a permis de mettre en évidence une très forte dépendance de la diffusivité du Germanium avec la composition des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  et ce, pour la première fois dans la gamme presque complète de concentration (i.e.  $0 \leq x \leq 0,77$ ).

Les résultats les plus récents et les plus fiables sont issus des expérimentations de Zangenberg et al. [ZANG01-2] et de la thèse de doctorat de Pauli Laitinen [LAIT04] qui est en réalité une synthèse de publications écrites entre 2002 et 2003. Bien que la publication de 2001 de Strohm et al. [STRO01] précédemment citée n'y figure pas, les résultats obtenus y sont intégralement repris. Zangenberg et al. ont étudié l'autodiffusion du Germanium à partir d'épaisse couches de SiGe à très faibles densités de défaut structuraux et dont une partie a été enrichie par l'isotope 72 du Germanium au cours de l'épitaxie, sans toutefois modifier la composition de l'alliage. Ainsi, l'autodiffusion de cet élément en fonction de la teneur en Germanium (jusqu'à 50 at.%) des films a pu être parfaitement caractérisée par SIMS sans effet

supplémentaire de la concentration. Les valeurs obtenues montrent une très forte accélération de la diffusivité du Germanium avec la concentration de cet élément dans les couches SiGe, comme cela avait été mis en évidence par McVay et DuCharme. Il est à noter qu'avant les traitements thermiques, des couches de SiO<sub>2</sub> et de Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub> ont été systématiquement déposées en surface des échantillons afin de limiter une possible injection de défauts ponctuels.

L'analyse de l'autodiffusion du Germanium par Laitinen et al. est assez originale puisqu'en effet, les auteurs ont utilisé des méthodes radiochimiques (précédemment utilisées mais les améliorations apportées aux techniques d'analyses et notamment en terme de reconstruction des profils de concentration les rendent aujourd'hui beaucoup plus fiables) à partir de l'implantation à plusieurs dizaines de keV d'énergie de l'isotope 71 du Germanium dans des couches de SiGe de très bonne qualité cristalline. Les échantillons ont par la suite été placés dans des ampoules à quartz sous atmosphère d'Hydrogène (H<sub>2</sub>, 15 %) et d'Argon (Ar, 85 %) sans toutefois aucune protection de la surface avant recuit thermique. La forte influence de la composition des alliages sur l'autodiffusion a encore une fois pu être mise en évidence. L'ensemble des valeurs expérimentales des différents groupes est schématisé sur la Figure 3.7.



**Figure 3.7 :** Evolution à 900 °C<sup>1</sup> du coefficient d'autodiffusion du Germanium en fonction de la composition des alliages SiGe. Lorsque ce n'est pas précisé, les matériaux servant aux différentes études étaient parfaitement relaxés.

<sup>1</sup> Lorsqu'elles n'étaient pas disponibles, les valeurs de diffusivité ont été extrapolées à cette température.

Comme nous pouvons le constater, l'autodiffusion varie parfois de plusieurs ordres de grandeur, notamment dans le cas des données issues de McVay et Ducharme. Les auteurs ayant examiné la diffusivité de l'isotope 71 du Germanium dans des couches de SiGe polycristallines, nous pouvons ainsi supposer que les valeurs importantes relevées peuvent être expliquées par une diffusion accélérée au niveau des joints de grain [PHIL91], [LAIT04].

En comparant les courbes des coefficients d'autodiffusion issues des expérimentations de Zangenberg et al. et de Pauli Laitinen, nous constatons que les valeurs sont très proches jusqu'à des teneurs en Germanium avoisinant 10 at.%, au-delà desquelles les déviations relevées sont relativement significatives. Zangenberg attribue ces écarts à la qualité des manipulations de Laitinen et al., en effet, les recuits ont été effectués sans protection de la surface et les implantations du radioisotope ont pu endommager la structure cristalline des matériaux et donc la population des défauts ponctuels par rapport à l'équilibre thermodynamique [ZANG03-1]. En effet, Zangenberg précise avoir vérifié ce point en effectuant des manipulations à partir de ses propres structures, mais sans protection de la surface des échantillons. Les valeurs de diffusivité dans le cas d'une couche de  $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}$  ont montré un bon accord avec les mesures de Pauli Laitinen mais qui n'a pas été observé pour les autres couches (i.e.  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ ,  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$  et  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ ). L'auteur ajoute également que les couches de passivation peuvent injecter des lacunes en cours de recuit, mais ce phénomène reste peu probable [ZANG03-1].

Nous avons également superposé à la Figure 3.7 la valeur de diffusivité calculée par Grigione et al. [GRIG00]. Un bon accord avec Pauli Laitinen est à noter, mais le phénomène physique prépondérant n'est plus l'autodiffusion du Germanium, mais l'interdiffusion Ge-Si comme nous l'avons précisé auparavant.

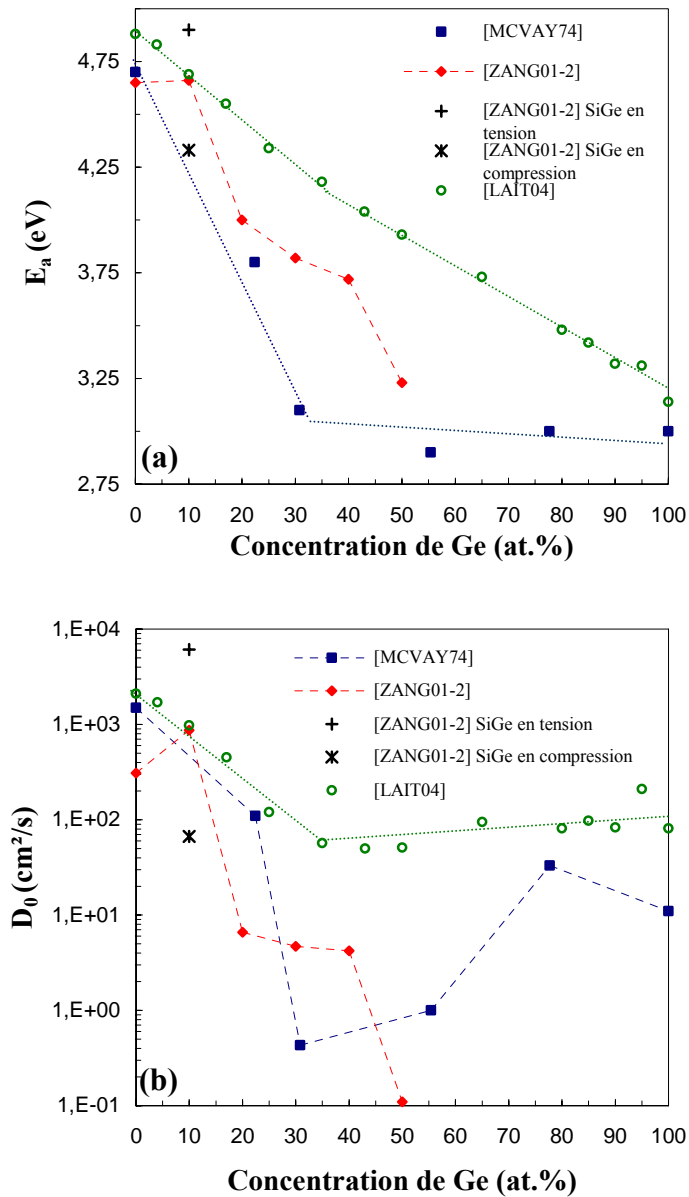
Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu, il est nécessaire d'analyser l'évolution des paramètres de l'autodiffusion avec la composition des alliages SiGe et en particulier les énergies d'activation qui nous renseignent directement sur les propriétés de transport atomique notamment du point de vue de la fraction d'interstitiels. Nous avons schématisé sur la Figure 3.8 les variations des énergies d'activation et des préfacteurs en fonction de la teneur en Germanium des couches de SiGe. Comme nous pouvons le constater, et bien que des dispersions non négligeables demeurent, l'énergie d'activation diminue dans tous les cas d'étude avec la concentration en Germanium des films et tend à s'approcher rapidement de la valeur correspondant à l'autodiffusion dans le Germanium pur ( $\sim 3,1$  eV, [WERN85]) qui s'effectue majoritairement grâce aux lacunes. Cet effet pourrait être expliqué par un changement de mécanisme de diffusion qui deviendrait purement lacunaire à partir d'une certaine fraction atomique de Germanium comme cela est suggéré par tous les auteurs [MCVAY74], [ZANG01-2], [LAIT04]. Si l'on s'intéresse plus en détail aux valeurs fournies par Pauli Laitinen, nous pouvons observer une légère discontinuité des valeurs de l'énergie d'activation et une variation très marquée du préfacteur pour une concentration en Germanium voisine de 35 at.% (Figure

3.8). Le même phénomène est mis en évidence par McVay et DuCharme pour une fraction proche ( $\sim 30$  at.%), mais la rupture est beaucoup plus importante, l'énergie d'activation atteignant pratiquement en ce point la valeur correspondante à celle de l'autodiffusion dans le Germanium pur. Les auteurs suggèrent qu'à partir du point de discontinuité le mécanisme de diffusion devient principalement lacunaire.

Les données de Zangenberg et al. mettent en évidence une variation « brutale » de l'énergie d'activation lorsque la teneur en Germanium augmente de 10 at.% à 20 at.% puis une diminution plus ou moins continue jusqu'à 50 at.% (Figure 3.8a), point à partir duquel l'énergie d'activation de l'autodiffusion dans le Germanium pur est pratiquement atteinte laissant suggérer aux auteurs qu'au-delà de cette valeur l'énergie de formation des lacunes devient constante et que l'autodiffusion du Germanium est alors équivalente à celle dans le matériau pur.

Bien qu'aucune conclusion définitive ne puisse être donnée, une tendance quant à la modification de l'autodiffusion du Germanium dans les alliages SiGe avec la teneur de cet élément est clairement observée. Les calculs effectués par Venezuela et al. [VEN02] semblent également confirmer ces hypothèses. En effet, les auteurs ont mis en évidence une attraction préférentielle des lacunes au voisinage des atomes de Germanium dans les alliages SiGe. Ainsi, l'énergie de formation des lacunes diminue quand le nombre d'atomes de Germanium en premier voisin augmente et donc lorsque la teneur de cet élément augmente également dans les couches de SiGe. Le mécanisme purement lacunaire devient donc plus favorable, ce phénomène peut alors expliquer la diminution de l'énergie d'activation de l'autodiffusion lorsque la fraction en Germanium croît.

Comme nous l'avons précisé précédemment, l'autodiffusion du Silicium et la diffusion du Germanium dans le Silicium sont similaires. En implantant des radioisotopes  $^{31}\text{Si}$  et  $^{71}\text{Ge}$  dans des alliages  $\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,8}$  et dans du Germanium pur, Laitinen et al. [LAIT02], [LAIT04] ont pu aussi montrer que la diffusion du Silicium et l'autodiffusion du Germanium étaient comparables bien que le Silicium diffuse légèrement moins vite dans ces couches. Les valeurs d'énergies d'activation dans le  $\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,8}$  ont pu être évaluées à 3,57 eV pour le Silicium et 3,48 pour le Germanium laissant suggérer à un mécanisme de diffusion purement lacunaire pour les deux éléments. Cette hypothèse a été confirmée par Silvestri et al. [SILV06] dans une publication récente et dans laquelle les auteurs ont également montré que la diffusion du Silicium dans le Germanium s'effectuait plus lentement que l'autodiffusion et avec une énergie d'activation légèrement supérieure. Ces résultats sont également en accord avec les expérimentations de Venezuela et al. [VEN02] puisqu'en effet, la nucléation des lacunes est énergétiquement plus favorable à proximité des atomes de Germanium. La densité moyenne de lacunes au voisinage des atomes de Silicium est donc moins importante que dans le cas des atomes de Germanium. Ce phénomène pouvant ainsi expliquer le faible ralentissement de la diffusivité du Silicium par rapport à l'autodiffusion dans les alliages SiGe fortement enrichis en Germanium.



**Figure 3.8 :** Evolutions des énergies d'activations (a) et des préfacteurs de l'autodiffusion (b) en fonction de la composition des alliages  $Si_{1-x}Ge_x$  à partir des données de la littérature.

### II.2.3 Influence de l'état de contrainte des films

En plus d'avoir examiné l'autodiffusion du Germanium dans les alliages  $Si_{1-x}Ge_x$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ), Zangenberg et al. [ZANG01-2] ont également étudié l'influence de la contrainte biaxiale à partir de couches de  $Si_{0,9}Ge_{0,1}$ . L'autodiffusion est accélérée sous l'effet d'une compression alors que la tension la diminue (Figure 3.7). L'énergie d'activation du phénomène dans ces couches augmente dans le cas de la tension biaxiale et est réduite lorsqu'une contrainte de compression biaxiale est appliquée (Figure 3.8a) comme dans le cas de l'Antimoine [KRIN96] dont le mécanisme de diffusion est purement lacunaire dans le Silicium et les alliages SiGe. Cependant l'énergie d'activation de la diffusion de ce dopant ne semble pas varier avec la contrainte.



Zangenberg et al. attribuent cet effet à la négligeable fraction d'interstitiel de cet élément contrairement au Germanium, pour lequel elle ne paraît pas être nulle dans des couches de  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ . Néanmoins, l'absence de mécanisme interstitiel pour l'Antimoine ne peut pas expliquer à elle seule le ralentissement de sa diffusivité dans les alliages SiGe en tension. Les données d'Antonelli et al. [ANTO90] montrent que l'application d'une contrainte de tension biaxiale diminue l'énergie de formation des défauts interstitiels dans le Silicium mais a peu d'influence sur celle des lacunes. Ainsi, la contrainte biaxiale de tension favoriserait la nucléation d'interstitiels qui se trouveraient alors en sursaturation par rapport à l'équilibre entraînant une diminution de la population de lacunes et donc de la diffusivité des espèces de mécanismes purement lacunaires. Les impuretés de mécanismes interstitiels verraient alors leur diffusion s'accélérer comme cela a été mis en évidence pour le Bore (Figure 3.5). Or, la diffusion du Germanium dans les couches de  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$  en tension est ralentie alors que sa fraction d'interstitiels dans ce matériau ne semble pas être nulle. De plus, le ralentissement de la diffusion du Bore, l'accélération de ce phénomène dans le cas du Germanium et de l'Antimoine dans les alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x \leq 0,2$ ) en compression biaxiale laissent supposer que la concentration de lacunes est plus importante qu'à l'équilibre et que l'énergie de formation est diminuée contrairement à ce qui avait été suggéré par Zangenberg et al.. Ainsi, ces hypothèses permettent de voir que l'évolution du mécanisme d'autodiffusion du Germanium dans les alliages SiGe n'est pas encore parfaitement bien compris, des zones d'ombre subsistent, de nouvelles investigations sont ainsi nécessaires.

Cependant, nous pouvons constater d'après notre aperçu bibliographique que l'augmentation de l'autodiffusion du Germanium est principalement liée à la concentration locale en Germanium. La contrainte ne semblant jouant qu'un rôle secondaire notamment dans les couches de SiGe fortement enrichies en Germanium contrairement aux suppositions de Cowern et al. [COW94], [COW96]. Les expérimentations de Van de Walle et al. [VAN89] ont également confirmé ces points.

#### **II.2.4 Bilan partiel**

L'autodiffusion du Germanium dans les alliages SiGe n'a été que peu étudiée jusqu'à ce jour. Néanmoins, les résultats expérimentaux issus de la littérature mettent clairement en évidence une forte dépendance du phénomène physique avec la composition locale des couches étudiées. L'énergie d'activation diminue lorsque la teneur en Germanium des films augmente et tend vers la valeur associée à l'autodiffusion dans le Germanium pur ( $\sim 3,1$  eV). Ces observations laissent suggérer que la faible partie de mécanisme interstitiel ( $\sim 0,3-04$  à  $1050$  °C) devient rapidement énergétiquement défavorable dans les matériaux SiGe à teneurs en Germanium supérieures à 35 at.%. Une explication de ce phénomène pourrait être donnée par la réduction de l'énergie de formation des lacunes lorsque la teneur en Germanium des couches SiGe augmente. Leur nucléation étant favorisée en présence d'atomes de Germanium en premier voisin.

Cependant, les dispersions quant à la qualité des expérimentations, dont certaines ont été réalisées suivant un mode opératoire qui ne peut exclure catégoriquement l'absence d'effets supplémentaires sur la migration atomique du Germanium, et des valeurs relevées dans la bibliographie, ne permettent pas d'établir de conclusion définitive. De nouvelles études sont indispensables afin d'approfondir la compréhension du processus physique.

L'autodiffusion doit être différenciée du phénomène d'interdiffusion qui résulte cette fois d'un échange d'espèces atomiques entre deux matériaux distincts d'une hétérostructure par exemple. Ce point nous intéresse plus particulièrement dans notre étude puisqu'en effet, il s'agit du phénomène prépondérant rentrant en jeu lors des divers traitements thermiques de nos structures comme nous pourrons le voir au cours de ce chapitre.

### II.3 Interdiffusion Germanium-Silicium

L'autodiffusion du Germanium dans les alliages SiGe et l'interdiffusion Ge-Si sont des phénomènes physiques qui doivent être distingués bien que des similitudes puissent être relevées. Dans le cas d'hétérostructures, l'interdiffusion est contrôlée par le gradient de potentiel chimique initialement présent au niveau de l'interface séparant les deux matériaux. Au cours des traitements thermiques, un échange d'espèces se produit (« diffusion réciproque ») au voisinage de l'interface originale modifiant ainsi de façon graduelle la composition chimique de la matrice [XIA07]. En effet, les concentrations des matériaux mises en jeu sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de pourcentage atomique et les matériaux purs peuvent également être considérés (c'est le cas par exemple des sources solides Germanium sur Silicium nous servant de structures de référence pour nos investigations). En revanche, dans les études d'autodiffusion, voire de diffusion d'impuretés, les éléments à analyser (radiotraceurs ou dopants) ne sont introduits qu'à l'état de trace (ou dilués) dans les matériaux et donc sans modification préalable de la structure cristalline, de l'état de contrainte et de la composition chimique de la matrice et ce, même au cours des divers traitements thermiques nécessaires aux expérimentations. Ainsi, ces éléments diffusent dans un matériau homogène et sans influence d'un gradient de potentiel chimique dans le cas de l'autodiffusion puisque les atomes étudiés sont généralement des isotopes de la matrice de référence (par exemple  $^{71}\text{Ge}$  dans un cristal SiGe). Nous pouvons donc constater que les deux phénomènes considérés sont différents et doivent être analysés séparément.

L'interdiffusion Ge-Si dans les hétérostructures  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  n'a été que peu étudiée au cours des 20 dernières années et les résultats disponibles ne concernent généralement que des applications particulières (puits quantiques, transistors bipolaires et de nos jours quelques données pour les dispositifs CMOS à ingénierie de contrainte) pour lesquelles les teneurs en Germanium n'excèdent pas le plus souvent 30 at.%. De plus, la motivation principale de ces investigations est essentiellement orientée vers la stabilité thermique des hétérostructures, c'est-à-

dire la compréhension des mécanismes et des effets favorisant l'interdiffusion afin de la limiter au cours des procédés de fabrication qui nécessitent plusieurs étapes de recuit. En effet, elle peut être à l'origine de la dégradation des performances des dispositifs, par exemple par la diminution de la contrainte, l'élargissement des interfaces (et donc des modifications locales de la composition et de la cristallographie des hétérostructures) ou encore la réduction du confinement des porteurs de charge [XIA07]. L'interdiffusion est ainsi l'un des facteurs limitant encore aujourd'hui l'intégration de matériaux SiGe contraints dans des procédés de fabrication conventionnels. Ce phénomène est également l'un des points critiques lors de la fabrication par dépôts en phase vapeur de structures nécessitant une interface parfaitement abrupte.

En 1994 et 1996, Cowern et al. [COW94], [COW96] ont étudié le phénomène d'interdiffusion à partir de structures multicouches de type Si/SiGe/Si pour lesquelles le film de SiGe est contraint ou relaxé avec des teneurs en Germanium variant de 10 at.% à 30 at.%. En effectuant des recuits thermiques dans des conditions hors équilibre, les auteurs ont pu montrer que la migration des espèces atomiques était principalement régie par un mécanisme lacunaire comme cela a été aussi récemment suggéré [OZGU07]. De plus, la composition et l'état de contrainte en compression biaxiale de la couche de SiGe ont montré une influence prépondérante sur l'interdiffusion qui augmente exponentiellement avec ces effets. Comme dans le cas de l'autodiffusion, la forte dépendance avec la concentration en Germanium est généralement admise [BARI93], [AUB05].

Dans des publications récentes, Xia et al. [XIA06], [XIA07] ont effectué une analyse très détaillée de l'interdiffusion Ge-Si. Les structures à partir desquelles leurs investigations ont été menées consistaient en des empilements sbSi/Si<sub>1-y</sub>Ge<sub>y</sub>/sbSi/rSi<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> où la couche de Si<sub>1-y</sub>Ge<sub>y</sub> pouvait être dans divers états de contrainte : relaxée ( $x = y$ ), en compression biaxiale ( $x < y$ ) et en tension biaxiale ( $x > y$ ), les termes sb et r désignant respectivement l'état de tension biaxiale des fines couches de Silicium et relaxé du substrat virtuel Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>. La gamme de compositions explorées variait de 20 at.% à 56 at.%. En se basant sur l'extraction des coefficients d'interdiffusion à partir des profils de concentration du Germanium déterminés par SIMS, les auteurs ont mis en évidence une accélération exponentielle de l'interdiffusivité avec la composition en Germanium ( $\sim x 2,2$  pour une augmentation de 10 at.%) et la compression biaxiale ( $x 4,4$  par 0,42 % d'intensité de compression). La contrainte de tension biaxiale n'ayant que peu d'influence.

L'effet d'une possible relaxation des couches contraintes de Silicium et de Si<sub>1-y</sub>Ge<sub>y</sub> pouvant expliquer une partie de l'accélération a été exclu par des mesures de spectroscopie Raman montrant de manière indiscutable que l'état de contrainte des films était entièrement préservé après traitement thermique bien que la composition chimique des couches ait pu être modifiée par l'interdiffusion Ge-Si.

A partir de leurs observations et analyses, les auteurs ont proposé un modèle pour lequel le coefficient d'interdiffusion varie en « double exponentiel » avec la fraction en Germanium. Lorsque la teneur locale en cours de recuit reste inférieure à celle du substrat virtuel, seul l'effet de la composition est considéré (la couche de SiGe ainsi formée est alors en tension biaxiale ou relaxée), pour les concentrations supérieures, les deux effets (composition et compression biaxiale) sont alors combinés.

Comme nous l'avons vu, l'interdiffusion Ge-Si s'effectue principalement par mécanisme lacunaire [COW96], [OZGU07]. Or, la compression biaxiale semble favoriser la formation des lacunes dans les matériaux SiGe. Ainsi, ce phénomène pourrait expliquer en partie l'accélération de l'interdiffusion lorsque la couche de  $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$  est en compression.

En revanche, dans leurs expérimentations, Xia et al. n'ont pris en compte que de manière négligeable la tension biaxiale induite dans les fines couches de Silicium qui peut cependant avoir un rôle sur les défauts interstitiels en augmentant leur nombre, puisqu'en effet, leur énergie de formation sera alors diminuée [ANTO90]. Cependant, les auteurs ont analysé cet effet en observant l'évolution de l'interdiffusion à partir de structures multicouches  $\text{Si}_{1-z}\text{Ge}_z/\text{scSi}_{0,44}\text{Ge}_{0,56}/\text{Si}_{1-z}\text{Ge}_z/\text{rSi}_{0,69}\text{Ge}_{0,31}$  pour lesquelles les films de  $\text{Si}_{1-z}\text{Ge}_z$  présentaient 4 teneurs différentes :  $z = 0$  (Si en tension biaxiale),  $z = 0,17$  (SiGe en tension biaxiale),  $z = 0,32$  (SiGe ~ relaxé) et  $z = 0,45$  (SiGe en compression biaxiale sc). L'interdiffusion augmente systématiquement avec la fraction  $z$  et l'effet semble encore s'accroître lorsque les couches de  $\text{Si}_{1-z}\text{Ge}_z$  sont relaxées ou en compression biaxiale laissant suggérer que l'état de tension biaxiale ne peut être totalement négligé, ce qu'ont cependant conclu les auteurs de part les imprécisions de mesures évaluées.

De plus, ces constatations nous laissent supposer que l'effet de la concentration est prépondérant sur l'accélération de l'interdiffusion. Ce dernier point a également été proposé par Cowern et al. [COW96] qui en effectuant des simulations ont estimé que la contribution de la composition en Germanium sur l'augmentation du phénomène physique migratoire était de l'ordre de 60 %.

Nous avons présenté jusqu'à présent des cas d'études pour lesquels les concentrations atomiques en Germanium des couches SiGe analysées ne dépassent pas le plus souvent quelques 50 at.% et l'interdiffusion Ge-Si est considérée comme un phénomène néfaste pouvant conduire à la dégradation des performances des dispositifs microélectroniques. Cependant, les propriétés de l'interdiffusion peuvent également être exploitées dans des procédés de fabrications alternatifs et c'est ce qui nous intéresse principalement dans ce travail.

Les seules données, proches de notre cas d'étude, que nous avons pu relever sont issues des expérimentations de Takeuchi et al. et Ranade et al. [TAKE02], [RANA02-1]. A partir de

structures simplement composées de fines couches (~ 50 nm) de Germanium déposées par CVD sur des substrats Silicium, les auteurs ont analysé l'interdiffusion Ge-Si induite par des recuits thermiques rapides (RTA ou « Rapid Thermal Annealing ») de 1 à 2 minutes. Une forte interdiffusion a pu être mise en évidence entraînant la formation d'une couche graduelle de SiGe, la majeure partie de la couche de Germanium a été consommée durant les traitements thermiques ainsi que quelques dizaines de nanomètres de Silicium au-delà de l'interface originale. Le flux de Silicium a été prépondérant, cette observation étant en accord avec les analyses de Csik et al [CSIK01] effectuées à partir de matériaux amorphes recuits à basses température et montrant une forte dépendance du phénomène avec la composition. Une explication suggérée par Takeuchi et al. pour expliquer le phénomène est basée sur la diffusion plus rapide du Silicium dans le Germanium que celle de cette même espèce dans le substrat [LAIT04] et de l'hypothèse admise d'une interdiffusion assistée par lacunes [COW96]. Ainsi, le flux plus rapide de Silicium induirait un mécanisme de migration réciproque des atomes de Germanium assisté par lacunes dans le substrat. Un tel phénomène migratoire serait alors équivalent à une interdiffusion fortement dépendante de la composition et assistée par un mécanisme d'échange lacunaire récemment proposé par Hasanuzzaman et al. [HASA05] dans le cas d'hétérostructures  $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ .

Ranade et al. ont également mis en évidence une forte accélération de l'interdiffusion avec le dopage (par implantation ionique) n (Bore) et p (Arsenic) des couches initiales de Germanium. L'accélération observée est d'autant plus importante lorsque les films sont dopés par de l'Arsenic. La présence de Bore induirait une codiffusion B-Ge en deçà d'une certaine teneur en Germanium alors que l'effet du dopage n reste encore obscur.

Cependant, après une analyse critique de leurs travaux expérimentaux, certains points nous laissent à penser que l'ensemble de leurs résultats peut être contesté. En effet, Les couches de Germanium utilisées par les auteurs étaient polycristallines or, nous avons pu voir précédemment que les joints de grains peuvent avoir une influence non négligeable sur la migration des espèces atomiques puisqu'ils peuvent fournir des « chemins de diffusion » préférentiels. Ainsi, le flux prépondérant des atomes de Silicium mis en évidence pourrait être accentué par leur présence comme dans le cas des expérimentations d'autodiffusion du Germanium dans des alliages SiGe polycristallins de McVay et DuCharme [MCVAY74]. Bien que le dopage n accélère l'autodiffusion du Germanium, le dopage p semble en revanche la ralentir [LAIT04] contrairement aux observations faites par Takeuchi et Ranade [TAKE02], [RANA02-1]. Finalement, le dernier point, qui est probablement le plus critique, concerne la qualité des caractérisations SIMS. Les conditions expérimentales utilisées ne sont pas les plus adaptées pour l'analyse de ce type de matériaux au vue des concentrations de Germanium mises en jeu (i.e. de 0 at.% à 100 at.%). De plus l'observation de pics d'intensités au voisinage des interfaces originales nous laisse suggérer à la persistance de forts effets de matrices (cf. chapitre 2) ayant pu provoquer d'importantes déformations des profils de concentrations réels. Il n'est pas

sûr que les auteurs aient tenu compte des variations du taux d'érosion avec la composition des matériaux SiGe. Le fort dopage des couches (jusqu'à quelques  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) a également pu avoir un impact non négligeable sur la vitesse d'érosion SIMS et donc provoquer un élargissement des profils.

Comme nous pouvons le voir, l'ensemble des résultats étudiés doit être examiné avec une très grande précaution, des incohérences peuvent en effet être mises en évidence. Cependant, il est à noter que malgré les problèmes relevés ci-dessus quant à la qualité des expérimentations, les auteurs ont pu, à partir de leurs analyses, fabriquer des dispositifs dont les régions Source et Drain surélevées ont été réalisées par interdiffusion Ge-Si. Les composants pMOS obtenus ont montré des performances incontestables notamment en terme de réduction des effets canal court pour les technologies sub-100 nm.

Dans cette partie, notre étude orientée sur l'interdiffusion Ge-Si à partir de structures SiGe/Si a pu montrer que ce phénomène de migration atomique devait être différencié de l'autodiffusion bien que des similitudes soient clairement mises en évidence. Elle reste mal maîtrisée et l'influence de tous les effets mis en jeu n'est pas encore bien comprise. La teneur en Germanium des couches SiGe semble avoir un rôle fondamental puisqu'elle est directement associée à la concentration de lacunes dans ces matériaux dont dépend le phénomène. Bien que l'interdiffusion puisse dégrader les performances de certains dispositifs (HBT notamment), nous avons pu voir qu'elle peut également être utilisée dans des procédés de fabrication émergents, ce dernier point nous intéressant plus particulièrement dans le cadre de notre travail. Cependant, en raison des différences de qualité des matériaux que nous utiliserons au cours de nos études par rapport à ceux de la littérature, nous nous attendons à observer de fortes divergences avec les résultats issus de la bibliographie.

### **III. Etude expérimentale de l'interdiffusion Ge-Si à partir de sources solides Germanium sur Silicium**

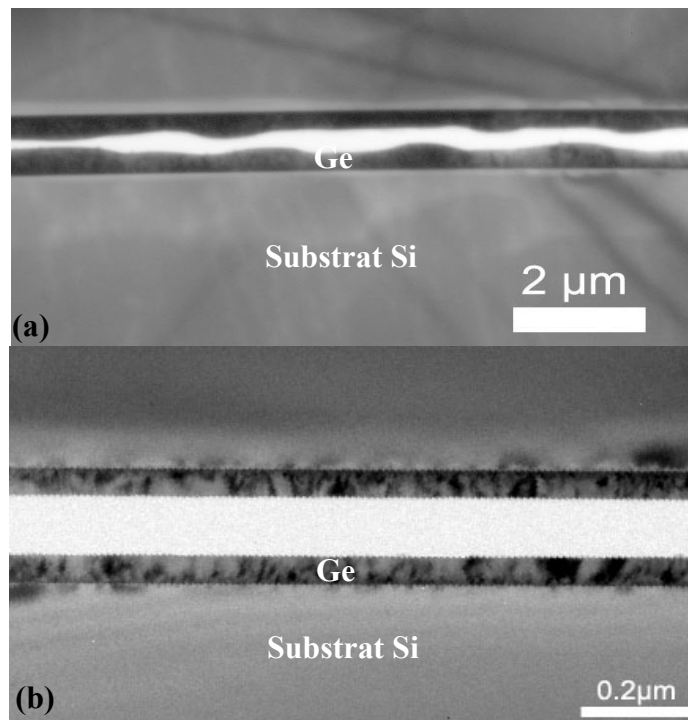
Dans la section précédente, nous avons effectué une analyse critique des phénomènes d'autodiffusion du Germanium dans les alliages SiGe et d'interdiffusion Ge-Si à partir des données issues de la littérature. L'ensemble des processus mis en jeu est encore mal compris et requiert des investigations supplémentaires. Un des objectifs de notre travail est de pouvoir contrôler l'interdiffusion Ge-Si à partir de sources solides Germanium déposées en phase vapeur afin de former des couches graduelles SiGe, qui pourraient être incorporées dans les régions Source et Drain des transistors pMOS en vue d'applications à ingénierie de contrainte. L'optimisation d'un tel procédé nécessite une étude expérimentale approfondie du phénomène d'interdiffusion dont nous présenterons dans cette partie, qui est le cœur de notre étude, les principaux résultats que nous avons obtenus à partir de l'analyse des profils de concentrations du Germanium que nous avons pu déterminer grâce à la méthodologie de caractérisations SIMS que nous avons développée (chapitre 2). Une modélisation du phénomène intégrant différents effets physiques sera également proposée.

#### **III.1 Mise en place, plan et principe de l'expérience**

##### **III.1.1 Choix, description et fabrication des structures d'étude**

Afin d'analyser l'interdiffusion Ge-Si de manière rigoureuse, la première étape de notre travail consiste à déterminer les structures les plus adaptées à notre étude. Le seul critère réellement « imposé » est l'utilisation de couches de Germanium pures obtenues par dépôts en phase vapeur. En effet, l'étape de formation de couches SiGe à teneurs graduelles en Germanium dans les régions Source et Drain consisterait à utiliser ces couches comme sources solides sacrificielles de diffusion (Figure 1.28). Elles sont donc un élément clé du procédé de fabrication envisagé, les dépôts de Germanium sur une surface de Silicium sont de plus fortement sélectifs par rapport au SiO<sub>2</sub> (i.e. la nucléation du Germanium ne se produit pas sur cet oxyde) [ISHII85], [PARK93]. Cette propriété très bien connue est également un atout considérable et permet d'obtenir une grande flexibilité en cours de fabrication de composants. L'épaisseur des couches de Germanium peut avoir un effet non négligeable sur l'évolution de l'interdiffusion en cours de recuit thermique, comme nous le verrons par la suite, et doit donc être suffisamment importante pour le limiter. Cependant, en raison des différences de paramètres de maille entre le Germanium et le Silicium (misfit de 4,17 %), la couche de Germanium va rapidement relaxer la contrainte induite en cours de croissance, l'épaisseur critique métastable n'étant que de l'ordre de quelques nanomètres (Figure 1.13). Lors de la relaxation, la couche va progressivement reprendre son paramètre de maille massif en générant des dislocations de misfit et traversantes. Ainsi nos couches d'études présenteront une importante densité de défauts structuraux pouvant avoir un impact important sur l'interdiffusion Ge-Si [PHIL91], une déviation par rapport aux valeurs expérimentales de la littérature est donc probable.

La croissance de films de Germanium monocristallins et le contrôle de la relaxation plastique sont des paramètres difficiles à contrôler. Lors des premiers essais réalisés au tout début de cette étude, nous avons pu observer une importante ondulation de la surface des couches déposées laissant suggérer à une transition de type Stranski-Krastanov (croissance 2D-3D) lors du dépôt (Figure 3.9a). Une telle rugosité induite en surface serait particulièrement néfaste à nos investigations, notamment lors des analyses SIMS. En effet, l'uniformité observée serait en partie reproduite lors de l'érosion des échantillons par le faisceau d'ions primaires incidents entraînant alors un élargissement irréversible des profils de concentration. Afin de remédier à ce problème, un important travail de développement a été effectué par Yves Campidelli au CEA-LETI et a permis la réalisation d'un procédé de dépôts de couches de Germanium très peu rugueuses et relativement homogènes (Figure 3.9b).



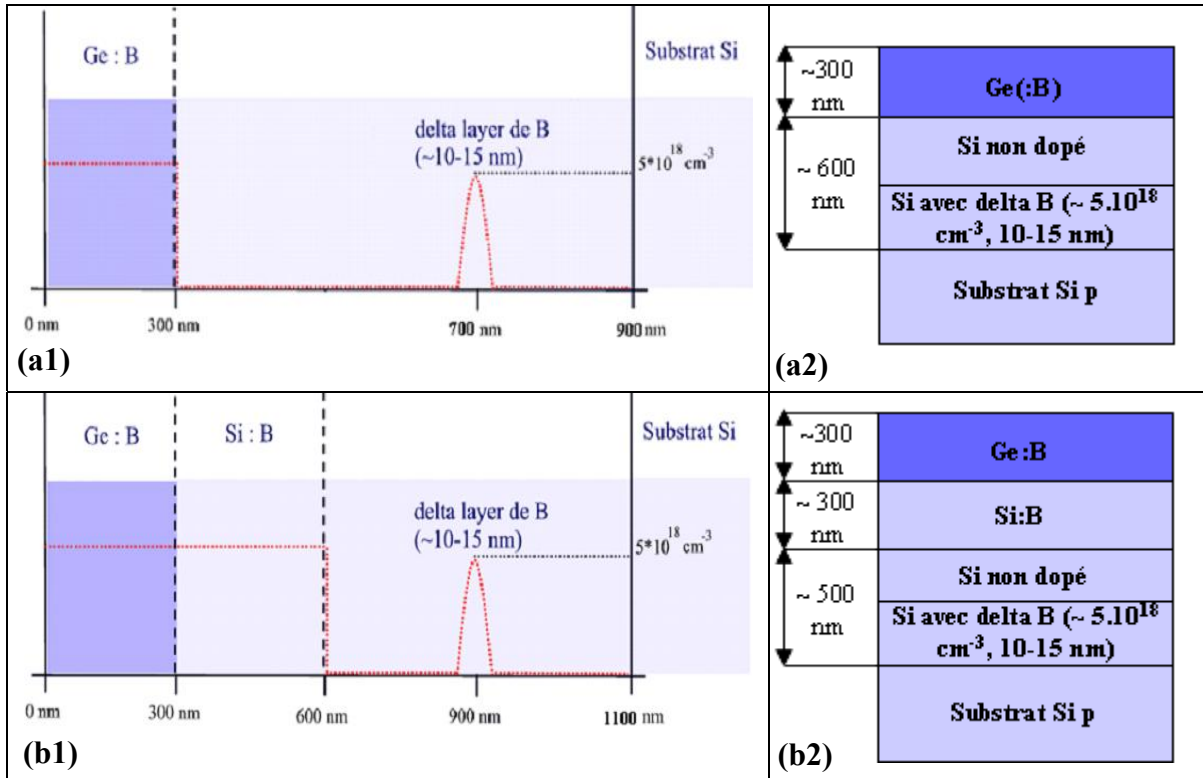
**Figure 3.9 :** Image TEM en « cross-section » (cliché CEMES, champ clair, hors axe de zone) de deux hétérostructures fabriquées par CVD au CEA-LETI. Les différences de contraste observées dans la couche de Germanium laissent supposer à l'existence de nombreux défauts structuraux (dislocations traversantes).

Un autre avantage du procédé envisagé est le dopage Bore in-situ des couches de Germanium qui permettrait de s'affranchir de l'étape d'implantation ionique lors de la formation des jonctions électriques. L'effet du dopage doit donc être également analysé dans nos investigations car nous avons pu voir qu'il pouvait avoir un impact, qui demeure cependant mal défini, sur l'interdiffusion Ge-Si et donc lors de la formation des couches graduelles SiGe.



En se basant sur nos hypothèses de départ et afin d'analyser de façon rigoureuse l'interdiffusion Ge-Si ainsi que l'influence d'effets annexes pouvant avoir un rôle sur ce phénomène, nous nous sommes finalement orientés vers la fabrication de deux types de structure en suivant les schémas de principe présentés sur la Figure 3.10. La première correspond à un empilement de deux couches de Silicium sur lesquelles sera déposée la source solide Germanium. Afin de mettre en évidence l'influence du dopage Bore sur l'interdiffusion, nous avons choisi de travailler avec 4 niveaux de dopage in-situ distincts : B0 (couche de Germanium non dopée), B1 ( $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), B2 ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) et B3 ( $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). La structure non dopée nous servira de référence dans toute la suite de ce travail. La seconde hétérostructure est très proche de la première, mais une couche intermédiaire de Silicium dopée Bore sera déposée avant la croissance finale de la couche de Germanium également dopée in-situ avec le même niveau de dopage (Figure 3.10b1, 2). L'intérêt d'un tel empilement est d'observer l'effet de l'absence de gradient de concentration de Bore à l'interface Ge/Si sur l'interdiffusion. Sans présence de gradient chimique, le Bore ne diffusera pas et nous pourrons ainsi clairement identifier l'influence de la migration atomique de cette impureté sur l'interdiffusion lors des divers traitements thermiques que subiront les échantillons.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 3.10, nous avons voulu incorporer dans toutes les structures un « delta layer » de Bore enterré qui permettra de contrôler une possible injection de défauts ponctuels lors des traitements physico-chimiques post déposition (en particulier recuits thermiques sous des atmosphères non neutres). La concentration maximale des pics de Bore a été volontairement choisie à  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  afin d'éviter la formation de clusters (BICs) qui peut survenir lorsque la concentration locale de Bore est supérieure à la solubilité limite de cet élément dans le Silicium à la température de recuit considérée, entraînant alors une diffusion extrinsèque du Bore lors de la dissolution des clusters, puisqu'ils sont thermiquement instables et sursaturés en défauts interstitiels [PICH02]. Dans ce cas, les deltas seraient inutilisables. Nous avons pris soin de déterminer également des épaisseurs de couche suffisantes afin que les différents profils de Bore ne se recouvrent pas (même partiellement) au cours des recuits à fort budget thermique en compromis avec la durée et la complexité que demande la réalisation de telles hétérostructures. Les épaisseurs maximales évaluées étant supérieures au micromètre. Il est à noter que les épaisseurs des différentes couches présentées sur la Figure 3.10 ainsi que les 4 niveaux dopages ne sont donnés qu'à titre indicatif. En effet, elles correspondent aux valeurs que nous voulions obtenir en fin de croissance mais, comme nous pourrons le constater dans la prochaine section, des dérives ont pu être relevées. Cependant, les différences mesurées n'auront que peu d'influence sur la suite de notre travail expérimental.



**Figure 3.10 :** Représentations schématiques des structures d'étude S0 (a) et S1 (b). Les vues marquées « 2 » sont données afin de mettre en évidence les différentes étapes de dépôt nécessaires à la fabrication des structures.

Les différentes structures ont été fabriquées par STMicroelectronics au CEA-LETI à partir de substrats Silicium de type p (résistivités proches de 5 à 10 Ohms.cm soit  $[B] \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ), CZ (001) et de diamètre 200 mm. Les principales caractéristiques des dépôts réalisés en phase vapeur (CVD) dans un bâti EPSILON 200 mm à pression réduite sont présentées dans le Tableau 3.2. Il est à noter que les conditions expérimentales de croissance assurent la formation de couches de Germanium monocristallines. Ce point étant à confirmer par des observations en microscopie électronique à transmission.

	Température de dépôt (°C)	Pression de dépôt (Torr)	Précurseur
<b>Silicium</b>	750	60	SiH <sub>4</sub>
<b>Deltas Bore</b>	750	60	DSC (SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) + HCl
<b>Germanium</b>	450	760	GeH <sub>4</sub> (10 %)

**Tableau 3.2 :** Données expérimentales des dépôts CVD. Lorsque les couches ont été dopées in-situ lors de la croissance, le Diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) dilué à 0,2 % dans H<sub>2</sub> a été utilisé comme gaz source.

Nous disposons ainsi d'un jeu de 7 plaques 200 mm dont les références sont reportées

dans le Tableau 3.3. L'ensemble des structures « as-grown » doit cependant être analysé afin de vérifier la conformité des caractéristiques souhaitées au préalable.

Référence et numéro de plaque	Type de structure et dopage
L729P22	S0B0
L729P07	S0B1
L729P08	S0B2
L729P09	S0B3
L729P11	S1B1
L729P12	S1B2
L729P13	S1B3

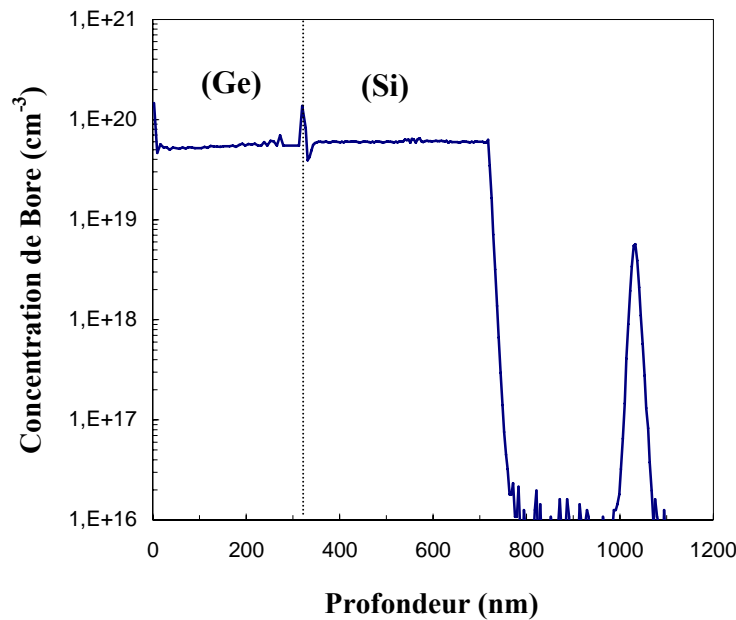
**Tableau 3.3 :** Références des plaques fabriquées au CEA-LETI pour satisfaire aux besoins de notre étude. La composition des différentes structures est en accord avec les schémas présentés par la Figure 3.10.

### III.1.2 Caractérisations « as-grown »

Afin de contrôler la qualité structurale et l'épaisseur des différentes couches des hétérostructures, des analyses FEG-SEM et/ou TEM ont été systématiquement réalisées après dépôt. Le contrôle des niveaux de dopage a également été effectué par SIMS dans des conditions expérimentales assurant la détection du Bore (i.e. ions primaires  $O_2^+$ , énergie d'impact de 1 keV et/ou 5,5 keV). Dans le but d'opérer une analyse comparative rigoureuse, nous avons pris soin de prélever un échantillon positionné si possible en un même endroit sur chaque plaque. En effet, l'homogénéité des dépôts n'est pas garantie au vue de la complexité des structures et de leur mode de fabrication. L'ensemble des caractéristiques « as-grown » de chaque plaque est regroupé dans le Tableau 3.4. Comme nous pouvions le prévoir au préalable, des déviations plus ou moins importantes par rapport aux spécificités (épaisseurs, dopage...) initialement visées peuvent être constatées. Elles ne sont pas suffisamment trop importantes pour cependant nuire à notre travail expérimental. Nous avons de plus pu observer sur les profils de concentration de Bore que la distance minimale entre la fin du dopage et l'intensité maximale des deltas est d'au moins 300 nm comme l'atteste la Figure 3.11. En dessous d'une telle valeur, le risque de recouvrement des deux profils n'était pas négligeable pour les budgets thermiques les plus importants. Le seul point pouvant être réellement dommageable concerne les deltas de Bore et notamment pour la structure qui servira de référence à cette étude. En effet, la valeur du pic de concentration est largement supérieure à celle que nous recherchions, il est probable que pour les plus basses températures de recuit, la formation de clusters se produise puisque, dans ce cas, la solubilité limite dans le Silicium sera largement dépassée.

Référence et numéro de plaque	Épaisseur de Ge mesurée (nm)	Dopage Ge:B/Si:B (cm <sup>-3</sup> )	Cmax Deltas Bore (cm <sup>-3</sup> )
L729P22	253 ± 12,5	-	2.10 <sup>19</sup>
L729P07	301 ± 15	7.10 <sup>18</sup> /-	5,5.10 <sup>18</sup>
L729P08	304 ± 15	2.10 <sup>19</sup> /-	5,5.10 <sup>18</sup>
L729P09	340 ± 17	5,5.10 <sup>19</sup> /-	8,3.10 <sup>18</sup>
L729P11	297 ± 15	7.10 <sup>18</sup> /6.10 <sup>18</sup>	4,7.10 <sup>18</sup>
L729P12	314 ± 15,5	1,7.10 <sup>19</sup> /1,1.10 <sup>19</sup>	7,3.10 <sup>18</sup>
L729P13	341 ± 17	5.5.10 <sup>19</sup> /5,9.10 <sup>19</sup>	5,7.10 <sup>18</sup>

**Tableau 3.4 :** Valeurs expérimentales des principales caractéristiques des structures d'étude. Les épaisseurs des différentes couches ont été évaluées par TEM avec les incertitudes associées, les concentrations de Bore ont été déduites de mesures SIMS en ions primaires O<sub>2</sub><sup>+</sup> à une énergie d'impact de 1 keV et en utilisant des implants de Bore dans du Germanium et du Silicium purs comme étalons.

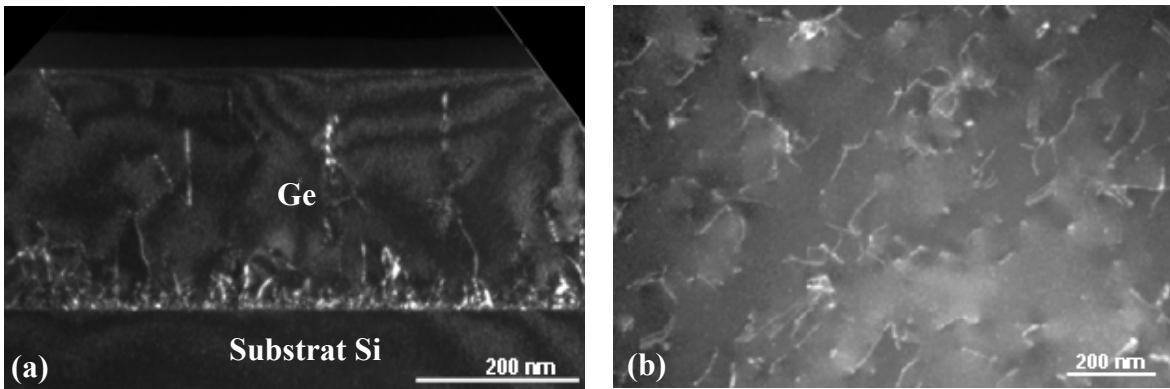


**Figure 3.11 :** Exemple de Profil de concentration de Bore correspondant à la structure S1B3 et déterminé par SIMS. Le pic observé à l'interface Ge/Si est le résultat d'un effet de matrice dû à un changement abrupt de matériau et non à une ségrégation des atomes de l'impureté.

Un autre point important concerne l'état de surface des couches de Germanium en fin de croissance. Nous avons effectué des mesures de microscopie à force atomique (AFM ou « Atomic Force Microscopy ») afin d'estimer la rugosité de surface (RMS). Nous l'avons évaluée à environ 1 nm pour chaque structure. Cette valeur est largement acceptable pour nos investigations par SIMS, une inhomogénéité trop importante en surface pouvant conduire à des déformations étendues des profils de concentration des espèces analysées par cette méthode de

caractérisation chimique.

Finalement, la qualité structurale de toutes les couches de Germanium a été contrôlée par Olivier Marcelot lors d'analyses TEM effectuées avec un microscope JEOL 2010-HC et dans différentes conditions expérimentales d'observation (le principe et la technique de l'imagerie TEM sont donnés en ANNEXE 1). L'étude de la diffraction du faisceau électronique par l'échantillon montre que dans chaque cas la couche de Germanium est parfaitement monocristalline. Nous avons représenté sur la Figure 3.12 un exemple de clichés obtenus lors de l'analyse en section transverse et en vue plane d'un échantillon issu de la plaque L729P22 (structure S0B0). Comme nous pouvions le prévoir, la couche de Germanium présente d'importantes densités de dislocations de misfit au voisinage de l'interface Ge/Si et de dislocations traversantes dans le volume. En raison des épaisseurs mises en jeu (plusieurs centaines de nanomètres), le seuil critique de relaxation plastique a été largement dépassé entraînant la génération de nombreuses dislocations qui sont cependant entièrement contenues dans la couche de Germanium (Figure 3.12a). A partir d'observations effectuées en vues planes, nous avons pu estimer la densité de dislocations traversantes de l'ensemble des structures à environs  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . De telles concentrations de défauts structuraux auront probablement une influence sur l'interdiffusion Ge-Si puisqu'ils peuvent en effet être des chemins préférentiels de migration atomique [PHIL91], [CHRIS06] bien que Xia et al. aient trouvé cet effet négligeable lors de leurs investigations [XIA07].

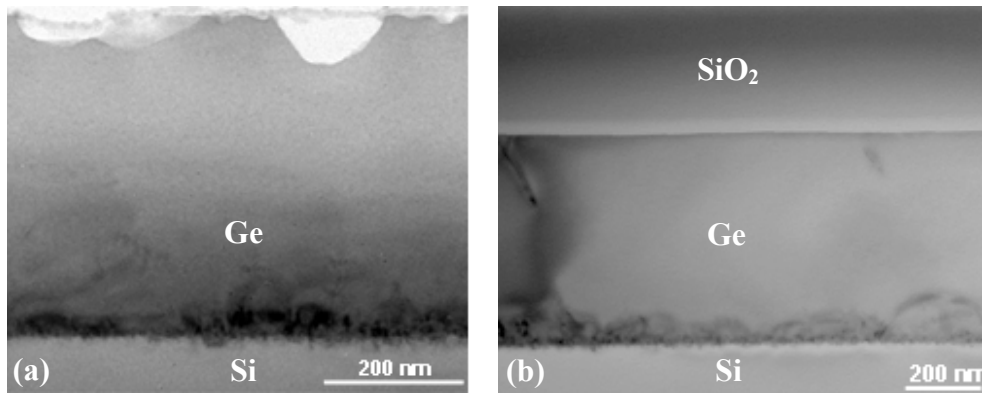


**Figure 3.12 :** Images TEM en « cross-section » (a, cliché CEMES, champ sombre faisceau faible, WBDF, [220]) et en vue plane (b, cliché CEMES, champ sombre faisceau faible, WBDF, [400]) de la structure S0B0. Les différences de contraste observées sont associées aux défauts structuraux (dislocations de misfit à l'interface et traversante dans la couche de Germanium).

### III.1.3 Détails expérimentaux

Les études expérimentales des phénomènes de diffusion atomique dans les matériaux cristallins nécessitent d'établir et de suivre un protocole de manipulations et de caractérisations rigoureux.

Afin de se prévenir d'une possible inhomogénéité des dépôts, une cartographie complète de chaque plaque a été effectuée avant de les découper en échantillons de  $\sim 2 \times 2 \text{ cm}^2$ . Ainsi, les échantillons prélevés en une même position des différentes plaquettes ont pu subir des traitements physico-chimiques équivalents et donc parfaitement comparatifs. Bien que les recuits thermiques de diffusion aient été effectués dans des enceintes fermées sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) ou nitrurée ( $\text{NH}_3$ ), de faibles traces d'Oxygène peuvent persister entraînant alors un début d'oxydation du Germanium. L'oxyde ainsi formé présente une exodiffusion pour des températures supérieures à  $430 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figure 3.13) [BOR95]. Il est donc primordial de protéger la surface des échantillons afin d'éviter tout phénomène de désorption. Les échantillons ont été systématiquement recouverts d'une couche protectrice (« cap layer ») de  $\text{SiO}_2$  (épaisseurs choisies :  $\sim 300 \text{ nm}$  pour les recuits classiques et  $\sim 20 \text{ nm}$  pour les recuits sous atmosphère nitrurée) déposée à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  par PECVD (« Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ») basse fréquence dans un réacteur STS. Nous aurions également pu utiliser des caps de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mais en raison des importantes différences de dilatation thermique par rapport au Germanium et au Silicium, le nitrure est instable au-delà de  $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Un point important concerne également l'injection de défauts ponctuels. Alors que l'oxydation du Silicium est connue pour sursaturer le substrat en atomes interstitiels, l'influence d'un oxyde déposé par PECVD reste peu connue [ZANG03-1]. Nous n'excluons pas la possibilité que ce type de cap sursature, en cours de traitement thermique, les films de Germanium en défauts ponctuels, cependant, l'absence d'une telle couche en surface aurait un effet encore plus désastreux sur l'interdiffusion comme nous pouvons le voir sur la Figure 3.13.



**Figure 3.13 :** Images TEM en « cross-section » (cliché CEMES, champ clair, axe de zone) d'une hétérostructure Ge/Si recuite à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  sous flux d'azote puis refroidie jusqu'à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  sous atmosphère également neutre. Une désorption partielle de la surface est observée lorsque la couche de Germanium n'est pas protégée (a). Le dépôt d'un oxyde froid (b) permet de remédier à ce problème.

Au cours de nos expérimentations, nous avons réalisé deux types de traitements thermiques : des recuits effectués au LAAS-CNRS dans un four classique à tube de quartz TEMPRESS et sous atmosphère d'Azote ( $\text{N}_2$ , débit de gaz d'environ  $10\text{-}20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Avant de procéder aux traitements des échantillons, le four a été étalonné pour chaque température d'étude

choisie, celle-ci étant par la suite contrôlée en cours de recuit dans chaque zone du tube à l'aide d'un thermocouple et avec une précision de  $\pm 1$  °C. En raison de la faible température de fusion du Germanium pur ( $\sim 938$  °C), nous avons sélectionné des températures d'étude n'excédant pas 900 °C. Ainsi, les échantillons ont été recuits à 750 °C, 800 °C, 850 °C et 900 °C pour des temps variant de quelques minutes à plusieurs heures. Nous avons également pris la précaution d'effectuer 2 à 3 temps de recuit différents par température.

Des recuits thermiques rapides ont été réalisés par Mattson à 850 °C et 900 °C en suivant une démarche comparable à celle énoncée ci-dessus. En plus d'observer l'influence des différences de budget thermique, nous avons eu la possibilité d'effectuer des recuits sous atmosphère nitrurée ( $\text{NH}_3$ ), non réalisables au LAAS-CNRS, permettant alors d'analyser le phénomène d'interdiffusion entre le Germanium et le Silicium dans conditions extrinsèques et ainsi étudier l'effet de la sursaturation en défauts ponctuels.

En fin de recuit, la couche protectrice d'oxyde a été retirée par attaque chimique sélective dans une solution de  $1\text{HF} : 10\text{H}_2\text{O}$ . L'état de surface a été systématiquement contrôlé par AFM sans constater de variation importante de la rugosité. L'évolution des défauts structuraux a également été analysée par TEM. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

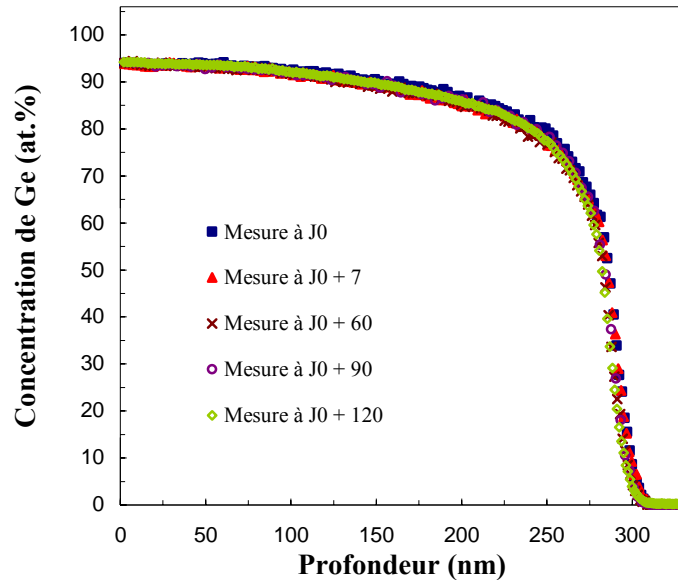
Les profils de concentration de Germanium ont été finalement déterminés en utilisant la méthodologie SIMS  $\text{MCs}_2^+$  développée dans le chapitre 2. L'échelle des profondeurs a été calculée à partir de la variation de la vitesse d'érosion avec la fraction en Germanium déduite grâce à l'analyse systématique des divers étalons pour chaque jour de mesure. Afin de contrôler la rigueur et la précision de nos caractérisations, un échantillon témoin (structure S0B0), recuit à 900 °C 30 minutes, a été systématiquement analysé au cours des diverses campagnes SIMS. Comme nous pouvons le constater sur la Figure 3.13, aucune dispersion notable au cours du temps n'est observée garantissant, ainsi la fiabilité de notre méthodologie.

Il est à noter que cette analyse permet d'estimer la concentration en Germanium exprimée en pourcentage atomique puisqu'elle est directement associée aux teneurs des étalons déduites des mesures HRXRD. C'est pourquoi, une simple multiplication par un facteur correctif n'est pas suffisamment rigoureuse pour évaluer la concentration atomique de cet élément puisqu'en effet, les densités du Silicium et du Germanium purs sont différentes et respectivement de  $5.10^{22} \text{ cm}^{-3}$  et  $4,4.10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Ainsi, en prenant ces valeurs comme des conditions aux limites, la densité réelle de Germanium contenue dans les matériaux  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  peut être calculée à partir de l'équation 3.12.

$$C_{\text{Ge}} = x.(5 - 0,6.x).10^{22} \text{ cm}^{-3} \quad \text{(Equation 3.12)}$$

En prenant l'exemple typique d'une couche de  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ , la concentration atomique de

Germanium d'un tel alliage est voisine de  $2,35 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  (et non  $2,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  ou encore  $2,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ).



**Figure 3.14 :** Profils de concentration du Germanium d'un échantillon de contrôle issu de la structure S0B0 et recuit à 900 °C 30 minutes. Les mesures SIMS ont été effectuées lors de jours de caractérisation distincts en suivant la méthodologie  $\text{MCs}_2^+$ .

## III.2 Caractérisation et étude de l'interdiffusion Ge-Si

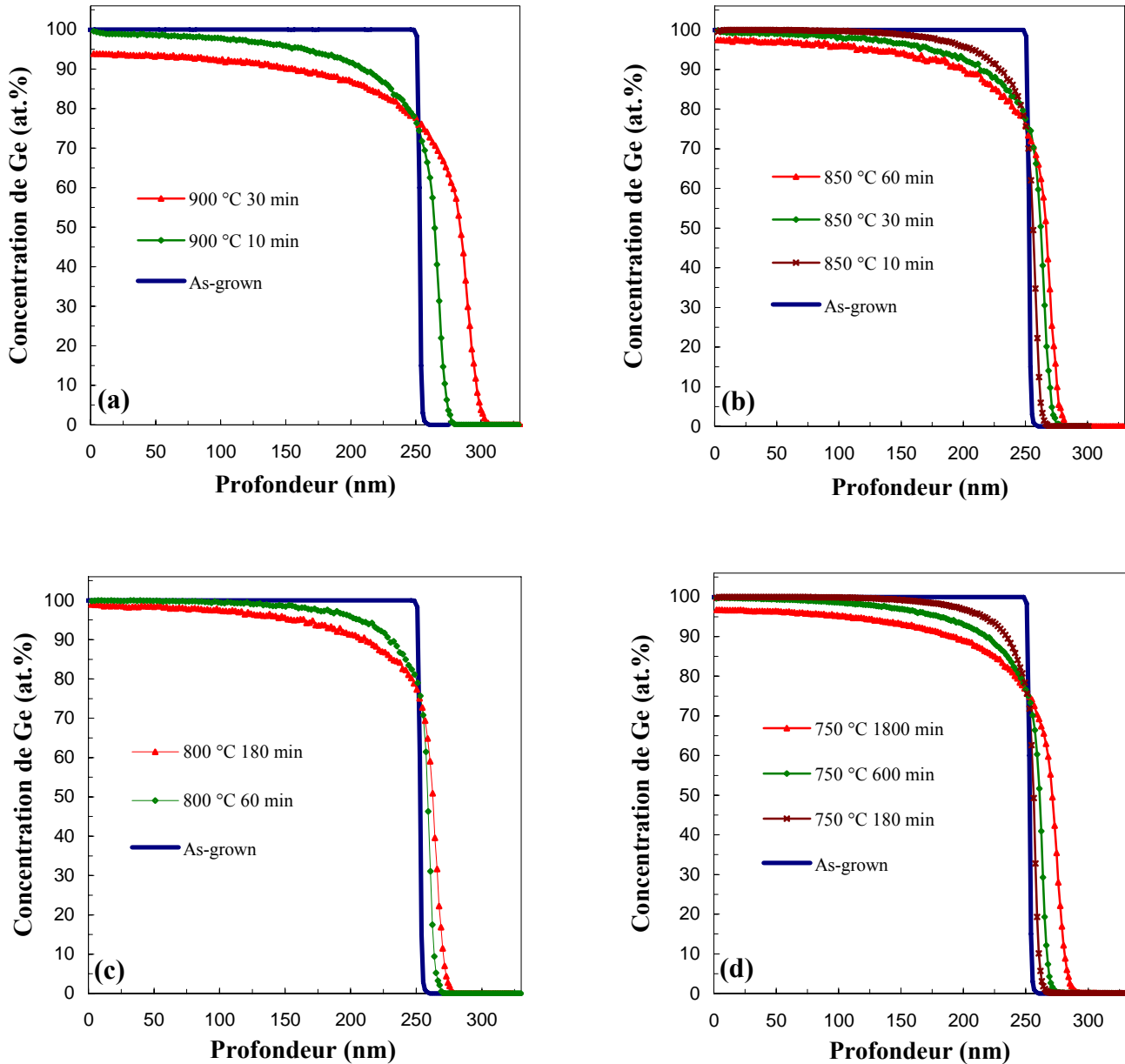
Nous nous intéresserons en premier lieu dans cette partie à analyser l'interdiffusion à partir de recuits classiques d'échantillons issus de la structure S0B0. L'extraction des paramètres du processus à partir des profils SIMS nous permettra ainsi de proposer une modélisation du phénomène physique. Finalement, nous exposerons également les résultats obtenus par recuits rapides ainsi que l'influence d'effets annexes.

### III.2.1 Couches de Germanium non dopées

#### III.2.1.1 Analyses SIMS

Nous avons représenté sur la Figure 3.15 l'ensemble des profils SIMS de concentration du Germanium en fonction de la profondeur des échantillons de la structure S0B0 de référence (couche de Germanium non dopée).





**Figure 3.15** : Profils de concentration du Germanium avant (courbes continues) et après recuit (courbes continues + symboles) thermique de diffusion dans un four à tube de quartz à 900 °C, 850 °C, 800 °C et 750 °C.

Comme nous pouvons le constater, l'interdiffusion est fortement asymétrique et les modifications de composition chimique entraînent la formation de couches graduelles SiGe parfois entièrement étendues dans le film initial de Germanium. Le flux migratoire de Silicium dans la couche de Germanium paraît beaucoup plus important que la diffusion réciproque du Germanium. En effet, si l'on s'intéresse plus particulièrement aux recuits à 900 °C 30 minutes et 750 °C 180 minutes, nous observons qu'environ 50 nm de Silicium et toute la couche de Germanium ont été « consommés » dans le premier cas (Figure 3.15a), alors qu'à 750 °C, le Germanium a pénétré dans le Silicium sur quelques nanomètres au-delà de l'interface originale

pour une migration inverse de cet élément voisine de 100 nm (Figure 3.15d). Une des hypothèses les plus probables pour expliquer ce phénomène est la diffusion plus rapide du Silicium dans le Germanium que celle de cette dernière espèce dans le Silicium [LAIT04]. Ces observations sont en accord avec les études issues de la bibliographie que nous avons exposées précédemment [CSIK01], [RANA02], [TAKE02], et tendent également à suggérer une forte dépendance du coefficient d'interdiffusion avec la concentration en Germanium des alliages formés en cours de recuit. En effet, nous pouvons de plus constater que l'ensemble des profils de concentration des échantillons recuits se croisent tous en un même point à proximité de l'interface originale (profil « as-grown ») au voisinage de 75 at.% en Germanium. Si le coefficient d'interdiffusion était indépendant de la fraction en Germanium, le phénomène de migration atomique serait symétrique par rapport à l'interface séparant les deux matériaux et la résolution de l'équation de la diffusion issue de la combinaison des lois de Fick conduirait à une intersection des profils de diffusion pour une valeur de concentration proche de 50 at.% près de l'interface initiale [PHIL91].

Ainsi, la détermination du coefficient d'interdiffusion Ge-Si ne peut plus se faire par une simple résolution de l'équation de la diffusion indépendamment de la concentration, mais nécessite des traitements graphiques et/ou numériques particuliers.

### III.2.1.2 Extraction des coefficients d'interdiffusion

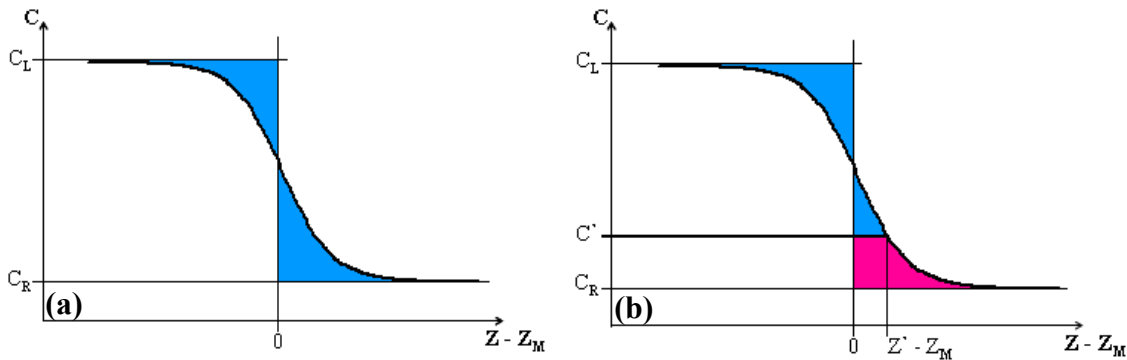
Comme nous l'avons vu précédemment, la dépendance du coefficient d'interdiffusion avec la concentration en Germanium nécessite sa détermination par des méthodes alternatives. L'une des techniques d'extraction les plus fiables et les plus connues est la méthode de Boltzmann-Matano [BOLT1894], [MATA33]. Il s'agit d'une procédure d'analyse graphique, fréquemment utilisée lors de l'étude de phénomènes de diffusion atomique dépendant de la composition dans les systèmes binaires, qui permet la détermination du coefficient d'interdiffusion en fonction de la concentration (dans notre cas ce sera celle du Germanium) pour une température donnée et indépendamment du temps de recuit [PHIL91], [KAIL99]. Nous avons utilisé cette procédure qui nécessite la résolution numérique de l'équation du même nom (équation 3.13) où  $D(C')$ ,  $t$ ,  $z$  et  $z_M$  sont respectivement le coefficient d'interdiffusion à une concentration  $C'$  en Germanium donnée, le temps de recuit, la profondeur et la position du plan de Matano.

$$D(C') = -\frac{1}{2t} \left( \frac{dz}{dC} \right)_{C'} \cdot \int_{C_L}^{C'} (z - z_M) dC \quad \text{(Equation 3.13)}$$

Le plan de Matano délimite sur les profils de concentrations deux aires égales (comme le montre la Figure 3.16a) [PHIL91]. Il représente une interface virtuelle à partir de laquelle s'établit un équilibre des masses [KAIL99]. La détermination de la position  $z_M$  du plan de Matano est un des points critiques de l'analyse puisqu'en effet, la précision du calcul du coefficient d'interdiffusion

dépend au premier ordre de sa localisation. Elle peut cependant être évaluée à partir de la résolution de l'équation 3.14 où  $C_L$  et  $C_R$  représentent respectivement les concentrations maximales et minimales en Germanium. Idéalement (conditions aux limites), ces valeurs devraient être 100 at.% et 0 at.%, mais comme nous pouvons le constater sur la Figure 3.15, ce point n'est pas toujours vérifié expérimentalement, puisque le Silicium peut avoir intégralement diffusé à travers la couche de Germanium notamment dans le cas des budgets thermiques les plus importants.

$$\int_{C_L}^{C_R} (z - z_M) dC = 0 \quad \text{(Equation 3.14)}$$



**Figure 3.16 :** Détermination graphique du plan de Matano (a, les deux aires bleues sont égales) et calcul du coefficient d'interdiffusion pour une concentration  $C'$  donnée (b).

A titre d'exemple, nous présentons dans le Tableau 3.5 les valeurs des positions du plan de Matano déduites d'intégrations numériques successives à partir de l'équation 3.14 des profils de diffusion du Germanium correspondants aux budgets thermiques les plus importants pour chaque température d'étude.

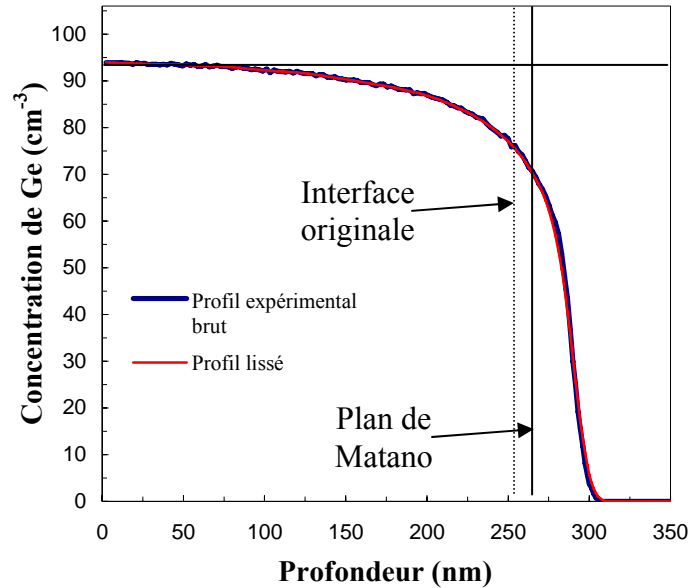
Température (°C)	Temps de recuit (min)	$z_M$ (nm)
900	30	270,4
850	60	259,9
800	180	254,9
750	1800	262,7

**Tableau 3.5 :** Positions du plan de Matano calculées pour les températures d'études et les temps de recuit les plus longs.

Un autre point critique concerne l'évaluation de la dérivée des profils SIMS. En effet, les courbes expérimentales sont le plus souvent fortement bruitées comme nous pouvons le constater sur la Figure 3.15, entraînant alors de fortes perturbations numériques lors du calcul de la dérivée.

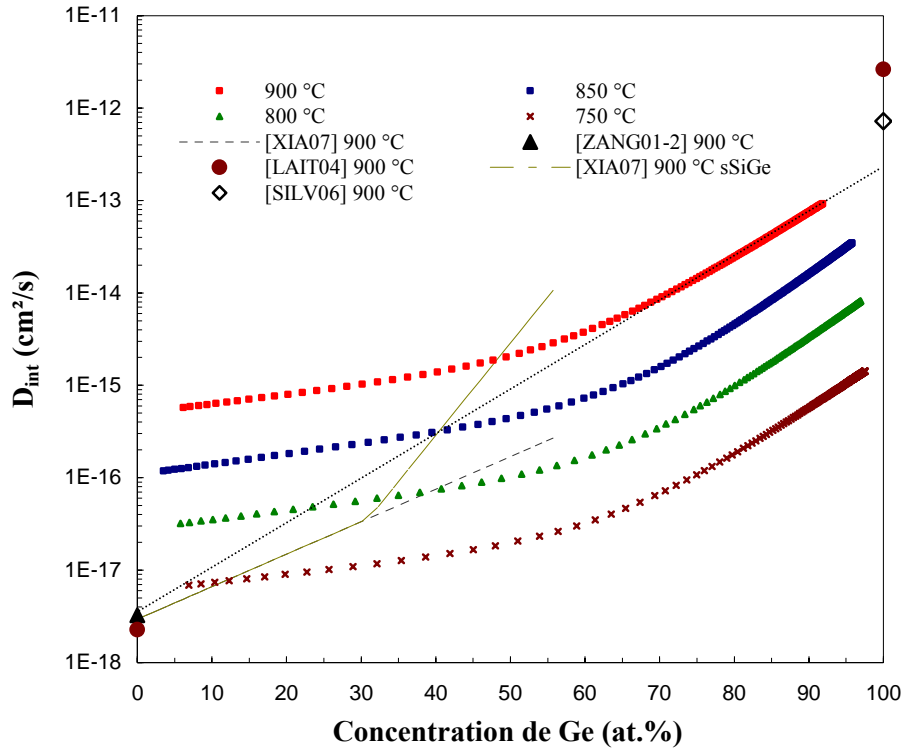
Un important travail de « lissage numérique » (dont nous donnons un exemple sur la Figure 3.17) des profils de concentration expérimentaux a donc été indispensable afin que la dérivée soit négative et parfaitement monotone.

Finalement, le calcul du coefficient d'interdiffusion est effectué par la détermination de l'intégrale et de la pente de la courbe, et donc de la dérivée, pour une concentration donnée (Figure 3.16b) [PHIL91].



**Figure 3.17 :** Exemple de profils de concentration du Germanium avant et après traitement de « lissage numérique » et position du plan de Matano déduite de l'équation 3.14.

Nous avons pu déterminer les coefficients d'interdiffusion pour toutes les températures étudiées en appliquant l'équation 3.13 aux profils de concentration du Germanium évalués par SIMS. Afin de vérifier la précision de nos calculs, nous avons également contrôlé que pour des durées de recuit différentes à une température donnée, les valeurs des coefficients correspondaient bien entre elles. Aucune dispersion importante n'a été constatée justifiant ainsi la qualité de notre procédure. Les erreurs dues à la méthodologie d'intégration et à des instabilités numériques ont pu être corrigées et/ou compensées par des simulations effectuées à partir du logiciel Sentauros Process développé par la société Synopsys. Des paramètres ont été déterminés et ont permis une excellente interpolation des profils de concentration expérimentaux. Les résultats obtenus sont schématisés sur la Figure 3.18.



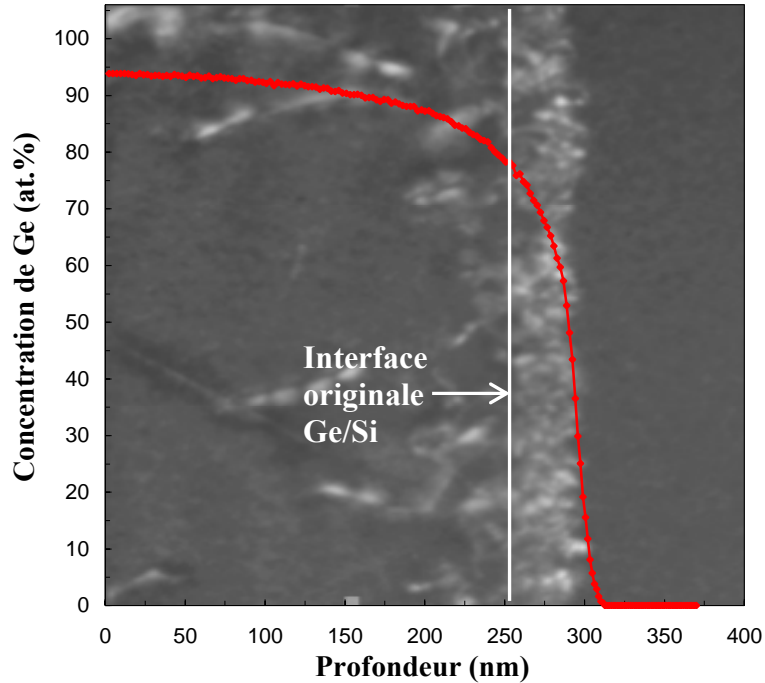
**Figure 3.18** : Evolutions du coefficient d'interdiffusion Ge-Si en fonction de la teneur en Germanium calculées à partir de la méthode de Boltzmann-Matano pour les différentes températures de notre étude (motifs de petite taille). Sont également représentées les valeurs d'interdiffusivité à 900 °C de Xia et al. pour des alliages SiGe en compression biaxiale (courbe marron-vert discontinue) et relaxées (courbe grise discontinue) ainsi que les coefficients de diffusion du Germanium dans le Silicium issus des données de Zangenberg et al. (triangle noir) et de Pauli Laitinen (rond marron) et d'autodiffusion dans le Germanium d'après Silvestri et al. (diamant contour noir) et Pauli Laitinen (rond marron).

Nous pouvons constater une forte dépendance du coefficient d'interdiffusion avec la concentration en Germanium ainsi qu'un comportement en double exponentielle, dont la forme générale est donnée par l'équation 3.15, laissant supposer à l'existence de deux effets physiques principaux ayant une influence sur l'interdiffusion Ge-Si. Chacun d'entre eux semblant prépondérant dans une certaine gamme de concentration en Germanium (i.e. de 0 at.% à ~ 50 at.% et de ~ 50 at.% à 100 at.%).

$$D_{\text{int}} = a \cdot \exp(b \cdot x_{\text{Ge}}) + c \cdot \exp(d \cdot x_{\text{Ge}}) \quad \text{(Equation 3.15)}$$

En comparant nos résultats avec des données d'interdiffusion et d'autodiffusion du Germanium choisies dans le Silicium, nous pouvons relever de très fortes divergences sur les valeurs des coefficients (Figure 3.18). Ces écarts importants peuvent certainement être expliqués en partie par les différences de qualité structurale des matériaux utilisés lors des diverses expérimentations puisqu'en effet, nos couches de Germanium monocristallines présentent des densités de

dislocations de misfit et traversantes très élevées par rapport aux structures SiGe de la littérature. Cependant, si l'on ne considère que la partie exponentielle associée aux très fortes concentrations atomiques en Germanium (i.e.  $> \sim 60$  at.%) de nos valeurs d'interdiffusivité, son extrapolation, que nous avons seulement illustrée pour  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  afin de ne pas surcharger la Figure 3.18 (trait discontinu gris clair), jusqu'à des teneurs nulles en Germanium permet de s'approcher voire de retrouver, pour toutes les températures considérées, les valeurs les plus couramment citées dans la littérature concernant la diffusion du Germanium dans le Silicium ou son autodiffusion. Il est en revanche à noter que les valeurs extrapolées du coefficient à 100 at.% sont inférieures à celles relevées dans la bibliographie (Figure 3.18). Une explication possible de cette divergence est que les expérimentations de Pauli Laitinen ont été effectuées sans protection de la surface et après introduction du radioisotope  $^{71}\text{Ge}$  par implantation ionique, ce qui a permis à Zangenberg de mettre en doute ces résultats, puisqu'en effectuant des manipulations équivalentes avec et sans couches protectrices en surface des structures, l'auteur a pu montrer de fortes déviations de diffusivité pouvant être expliquées par l'injection de défauts ponctuels [ZANG03-1]. Les valeurs citées par Silvestri et al. [SILV06] se réfèrent quant à elles à une publication ancienne. Ainsi des zones d'ombre subsistent nous empêchant d'établir de conclusions définitives. De plus si l'on extrapole jusqu'à 100 at.% les valeurs d'interdiffusivité de Xia et al. nous constatons qu'elles aussi sont nettement inférieures à celle de l'autodiffusion dans le Germanium pur. Mais, dans leurs expérimentations, les auteurs ont établi que l'énergie d'activation du phénomène migratoire était totalement indépendante de la composition ce qui est désaccord avec les observations faites dans le cas de l'autodiffusion du Germanium dans les alliages SiGe [ZANG01-2], [LAIT04]. Ainsi, en première approximation, il semble que nos coefficients d'interdiffusion, extrapolés jusqu'à des fractions nulles en Germanium, suivent une évolution exponentielle entre la diffusion du Germanium dans le Silicium ( $x \sim 0$  at.%) et l'autodiffusion dans le Germanium pur ( $x \sim 100$  at.%). L'effet de la composition chimique sur l'évolution de l'interdiffusivité semblant être de plus prépondérant. Nous pouvons aussi noter que l'influence des dislocations traversantes, initialement présentes dans le volume de la couche de Germanium, semble négligeable, nos analyses TEM ayant montré que leur densité semblait diminuer au cours des recuits thermiques (cf. chapitre 4) laissant supposer à une possible recombinaison en surface et/ou à proximité de l'interface originale. Ces observations sont en accord avec les expérimentations de Xia et al. [XIA07] effectuées à partir de couches à fortes densités de dislocations traversantes ( $\sim 10^8\text{ cm}^{-2}$ ) et à partir desquelles les auteurs n'ont pas observé de variations significatives de l'interdiffusivité, laissant ainsi conclure que l'influence de ces défauts structuraux était négligeable. Cependant il est à noter que dans une publication de 2006, Christensen et al. [CHRIS06] ont observé une importante accélération de la diffusion du Phosphore dans les alliages SiGe en présence d'un grand nombre de dislocations traversantes.



**Figure 3.19** : Superposition du profil de concentration du Germanium d'un échantillon issu de la structure S0B0 et recuit à 900 °C 30 minutes sur l'image obtenue par l'analyse TEM en « cross-section » (cliché CEMES, champ sombre faisceau faible, WBDF, [220]) de ce même échantillon. Les différences de contrastes observées sont associées aux défauts structuraux présents dans la couche.

En revanche, dans le cas des concentrations inférieures à 50 at.%, l'évolution du phénomène paraît beaucoup plus complexe. Les valeurs d'interdiffusivité que nous avons extraites sont beaucoup plus importantes (jusqu'à deux décades, cf. Figure 3.18) que celles d'autres expérimentations équivalentes ou d'études de l'autodiffusion du Germanium dans des alliages SiGe de compositions équivalentes. Cette accélération de la migration atomique par rapport aux données de la littérature ne peut être expliquée par le seul effet de la composition chimique. En effet, l'inflexion des courbes des coefficients, observée au voisinage de 50-60 at.% peut probablement être le résultat de « l'ajout » d'un phénomène physique supplémentaire. Comme nous l'avons présenté auparavant, Xia et al. [XIA07] ont mis en évidence une amplification de l'interdiffusivité Ge/Si (Figure 3.18, courbe marron vert discontinue) à partir d'hétérostructures SiGe/Si fabriquées par dépôts CVD sur un substrat virtuel SiGe permettant d'imposer un état de contrainte en compression biaxiale aux films SiGe présentant des teneurs supérieures en Germanium. Ainsi, l'effet de la contrainte de compression pourrait expliquer nos observations, mais il semble cependant être peu probable. En effet, l'inflexion des valeurs des coefficients semble pouvoir être associée au phénomène d'interdiffusion à proximité de l'interface originale Ge/Si où la densité de dislocations de misfit est particulièrement importante puisque la couche de Germanium est complètement relaxée (cette propriété n'a pas été contrôlée dans nos structures, mais des dépôts de couches de Germanium d'épaisseurs moindres et réalisés

au CEA-LETI dans des conditions expérimentales équivalentes ont montré, lors de mesures XRD, des taux de relaxation supérieurs à 95 %). Cette remarque nous laisse suggérer que les valeurs importantes d'interdiffusivité calculées de 0 at.% à ~ 60 at.% peuvent être en partie expliquées par la présence de nombreuses dislocations de misfit, ainsi qu'à leur évolution en cours de recuit thermique. Dans ce sens, nous avons effectué de nombreuses analyses TEM dont les observations peuvent en effet contredire l'hypothèse de l'influence de la contrainte comme l'illustre l'exemple de la Figure 3.19. Nous pouvons constater que les nombreuses dislocations de misfit initialement présentes à l'interface Ge/Si et intégralement contenues dans la couche de Germanium (Figure 3.12a) ont migré au-delà de l'interface initiale vers les faibles concentrations (~ 20-30 at.% par comparaison avec les profils SIMS) au cours des traitements thermiques sur une certaine épaisseur en formant ainsi une zone à forte densité de défauts structuraux. Seule une faible partie d'atomes de Germanium semble avoir diffusée en dehors de cette couche. Nos résultats nous permettent de suggérer que les couches graduelles de SiGe ainsi formées sont pratiquement intégralement relaxées et que seul l'effet des dislocations de misfit peut expliquer les accélérations d'interdiffusivité clairement mises en évidence au cours de notre étude pour les teneurs en Germanium inférieures à 50 at.%. Il est toutefois possible qu'une contrainte résiduelle de compression puisse exister et ainsi s'ajouter à l'influence des défauts structuraux notamment pour les compositions les plus faibles puisque dans ce cas, ces parties de couches peuvent être dans un état thermiquement stable en raison des faibles épaisseurs considérées. La vérification de ces hypothèses nécessite cependant des études structurales beaucoup plus approfondies par spectroscopie Raman et/ou diffraction des rayons X à haute résolution (HRXRD).

Finalement, l'analyse détaillée de nos résultats expérimentaux nous laisse suggérer que pour les fractions en Germanium supérieures à ~ 60 at.%, l'effet de la concentration est le phénomène dont l'influence est prépondérante sur l'interdiffusion Ge-Si, alors que pour les plus basses concentrations, la présence de défauts structuraux, et plus exactement les dislocations de misfit présentes initialement au voisinage de l'interface initiale Ge/Si, doit probablement être à l'origine des valeurs importantes que nous avons pu relever, mais ce point nécessiterait de nouvelles investigations pour être parfaitement confirmé.

Afin de déterminer les paramètres du processus migratoire Ge-Si, nous avons étudié l'évolution du coefficient d'interdiffusion avec la température dans la gamme complète de composition (i.e. de 0 at.% à 100 at.%). Comme nous pouvons le constater sur la Figure 3.20, la variation de l'interdiffusivité suit une loi d'Arrhenius (équation 3.4) et ce, pour toutes les concentrations en Germanium considérées. La détermination des coefficients d'interdiffusion associée aux graphes d'Arrhenius nous assure ainsi une extraction fiable de l'énergie d'activation et du préfacteur du phénomène dont nous avons représenté les variations avec la teneur en Germanium sur la Figure 3.21. Les valeurs de ces deux paramètres tendent à augmenter avec la concentration. Cette observation ne suit pas les constatations mises en évidence dans les expérimentations d'autodiffusion du Germanium effectuées par Zangenberg et al. [ZANG01-2] et



de Pauli Laitinen [LAIT04] pour lesquelles les auteurs ont montré un comportement inverse, en particulier dans le cas de l'énergie d'activation (Figure 3.8) qui avait été attribué à la diminution de l'énergie de formation des lacunes. Dans leur étude d'interdiffusion Ge-Si, Xia et al. [XIA07] ont quant à eux extrait une énergie d'activation indépendante de la composition et une augmentation exponentielle du préfacteur du phénomène plus en accord avec nos résultats expérimentaux.

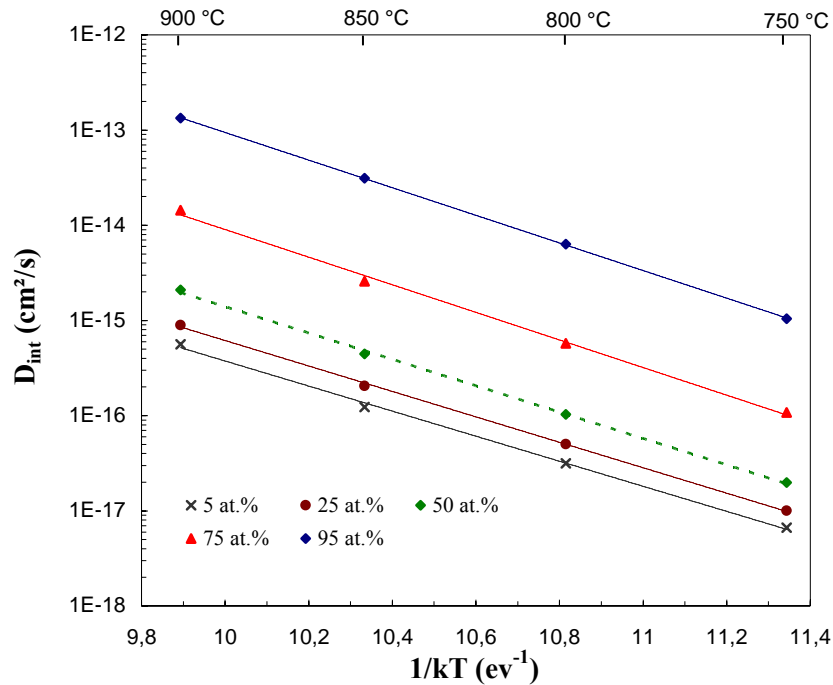
Si l'on s'intéresse plus en détail aux variations de l'énergie d'activation, nous pouvons constater que ce paramètre semble relativement stable, aux vues des incertitudes évaluées, dans deux domaines de composition en Germanium distinct (i.e. de  $\sim 0$  at.% à 50 at.% et de  $\sim 50$  at.% à 100 at.%). L'évolution du préfacteur s'effectue quant à elle en double exponentielle avec une inflexion au voisinage de 50 at.%. Ces constatations tendent à confirmer nos hypothèses précédentes sur l'existence de deux effets physiques principaux ayant une influence prépondérante dans ces deux gammes de concentration en Germanium.

Nous nous sommes également intéressés à comparer les valeurs des deux paramètres que nous avons extrapolés pour les compositions les plus extrêmes (i.e. 0 at.% et 100 at.%, Figure 3.21a) avec les données de la littérature. L'énergie d'activation de l'interdiffusion dans le Germanium pur ( $\sim 3,33$  eV) et le préfacteur ( $\sim 38,7$  cm<sup>2</sup>/s) que nous avons calculés diffèrent légèrement des valeurs de l'autodiffusion dans le même matériau (respectivement  $\sim 3,1$  eV et 81 cm<sup>2</sup>/s d'après Pauli Laitinen [LAIT04] dont les données paraissent être malgré tout peu fiables). Cependant, nos résultats sont en très bon accord avec ceux de Silvestri et al. [SILV06] ( $E_a \sim 3,32$  eV et  $D_0 \sim 42$  cm<sup>2</sup>/s) exprimant la diffusion du Silicium dans le Germanium pur. En extrapolant nos données dans le Silicium pur, nous avons pu évaluer une énergie d'activation et un préfacteur respectivement voisins de 3,02 eV et 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/s (Figure 3.21). La valeur du premier paramètre est très nettement inférieure à celle associée à la diffusion du Germanium dans le Silicium (Tableau 3.1) et à l'interdiffusion Ge-Si étudiée par Xia et al. [XIA07] ( $\sim 4,66$  eV) mais le préfacteur est en bon accord avec Zangenberg et al [ZANG01-2]. Ainsi, il semble que dans notre cas d'étude, l'interdiffusion Ge-Si soit semblable à la diffusion du Silicium dans les alliages fortement enrichis en Germanium, alors qu'aux faibles teneurs, elle paraît pouvoir être déterminée par la diffusion du Germanium. La diminution significative de l'énergie d'activation, pour les faibles teneurs en Germanium, par rapport aux données de la littérature pourrait être expliquée comme suggéré précédemment, par les fortes densités de dislocation de misfit, qui peuvent constituer des court-circuits de la diffusion [PHIL91], initialement présentes au voisinage de l'interface originale Ge/Si ainsi qu'à leur évolution en cours de recuit.

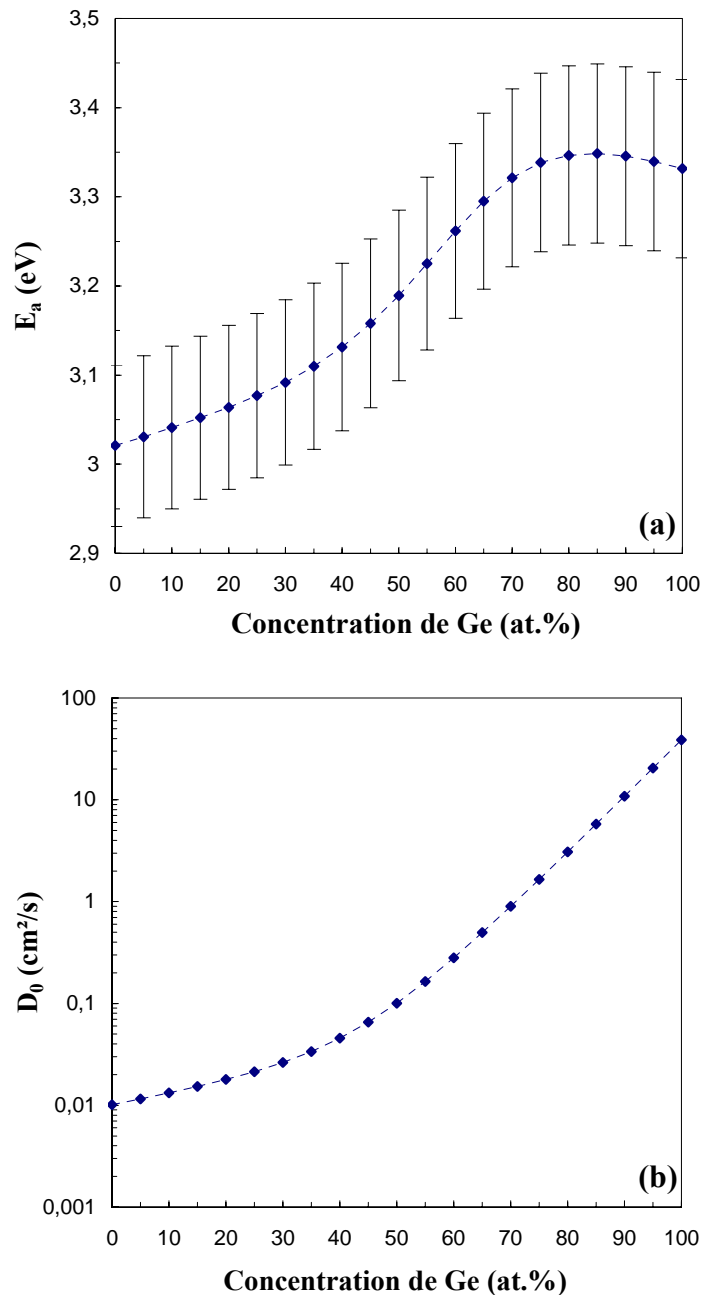
Cependant, il est à noter que Laitinen et al. [LAIT02] et Silvestri et al. [SIL06] ont respectivement montré que la diffusion du Silicium dans des alliages Si<sub>0,2</sub>Ge<sub>0,8</sub> et dans le Germanium pur était comparable mais légèrement moins importante que l'autodiffusion. En revanche, dans une publication de 1994, Cowern et al. [COW94] ont suggéré que l'interdiffusion

dans les alliages fortement enrichis en Silicium pouvait être principalement déterminé par la diffusion du Germanium dans le Silicium alors que dans les couches SiGe à fortes teneurs en Germanium elle pouvait s'exprimer par la diffusion du Silicium dans le Germanium. Ces remarques et constatations confortent alors nos hypothèses préalables. Nous pouvons donc voir que l'interdiffusion Ge-Si est un phénomène physique relativement complexe et d'autant plus difficile à contrôler si les couches composant les structures d'étude n'ont pas une très bonne qualité cristalline. Cependant, en suivant une méthodologie de caractérisations, d'analyses et de traitements des données rigoureuse, nous avons pu extraire une évolution du processus qui met en évidence des effets pouvant expliquer les comportements observés. L'influence de la composition en Germanium est incontestable, celui des dislocations de misfit paraît probable mais nécessiterait des approfondissements.

Ainsi, à partir de nos résultats expérimentaux, nous sommes en mesure de proposer un modèle incluant les divers effets énoncés afin de simuler le procédé d'interdiffusion Ge-Si dans le cas des structures comparables à celles que nous avons utilisées au cours de notre étude.



**Figure 3.20 :** Plots d'Arrhenius du phénomène d'interdiffusion représentés seulement pour quelques compositions afin de ne pas surcharger la figure. Les symboles représentent les valeurs expérimentales et les traits discontinus les interpolations associées.



**Figure 3.21** : Evolutions de l'énergie d'activation (a) et du préfacteur (b) de l'interdiffusion déduites des graphes d'Arrhenius.

### III.2.1.3 Simulations et modélisation

Comme nous l'avons vu, la détermination précise et rigoureuse des paramètres de l'interdiffusion nous assure la modélisation du phénomène physique. Nous avons ainsi modélisé le processus à partir de deux termes s'exprimant chacun sous la forme d'une loi d'Arrhenius et dont le préfacteur varie avec la teneur en Germanium. Chaque terme regroupe les effets ayant une influence sur le phénomène de migration atomique tels que nous les avons présentés

précédemment et dont la prépondérance varie suivant la composition des alliages SiGe formés en cours de recuit. Pour chacun d'entre eux, une énergie d'activation a été définie en respect avec les valeurs calculées et les incertitudes évaluées. Le modèle que nous avons pu définir est exprimé par l'équation 3.16.

$$D_{\text{mod}} = D_{01}(x_{\text{Ge}}) \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{kT}\right) + D_{02}(x_{\text{Ge}}) \cdot \exp\left(-\frac{E_{a2}}{kT}\right) \quad \text{(Equation 3.16)}$$

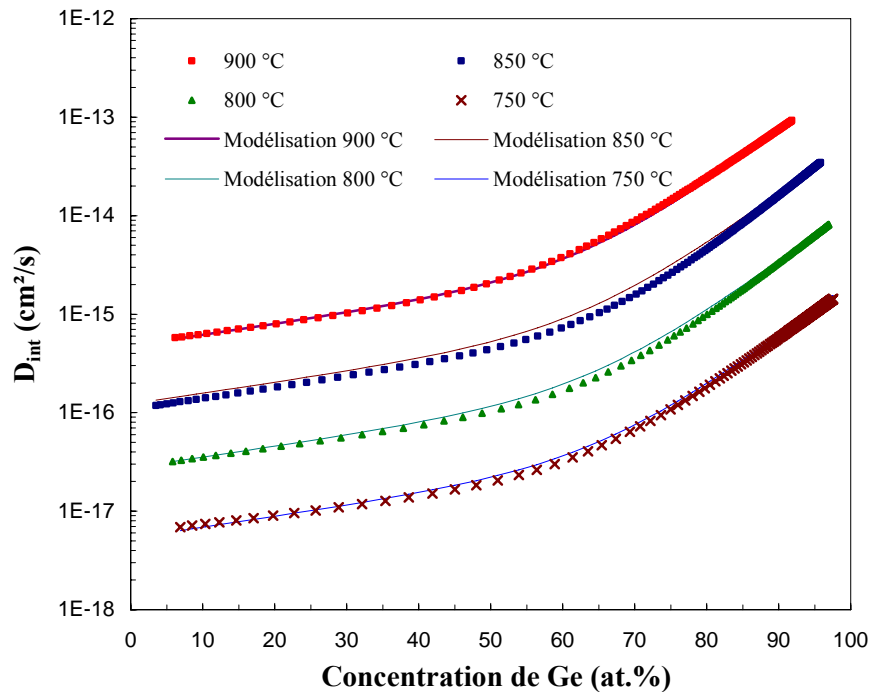
avec :

$$D_{01}(x_{\text{Ge}}) = 10^{-2} \cdot \exp(2,5 \cdot x_{\text{Ge}}) \quad \text{(Equation 3.17)}$$

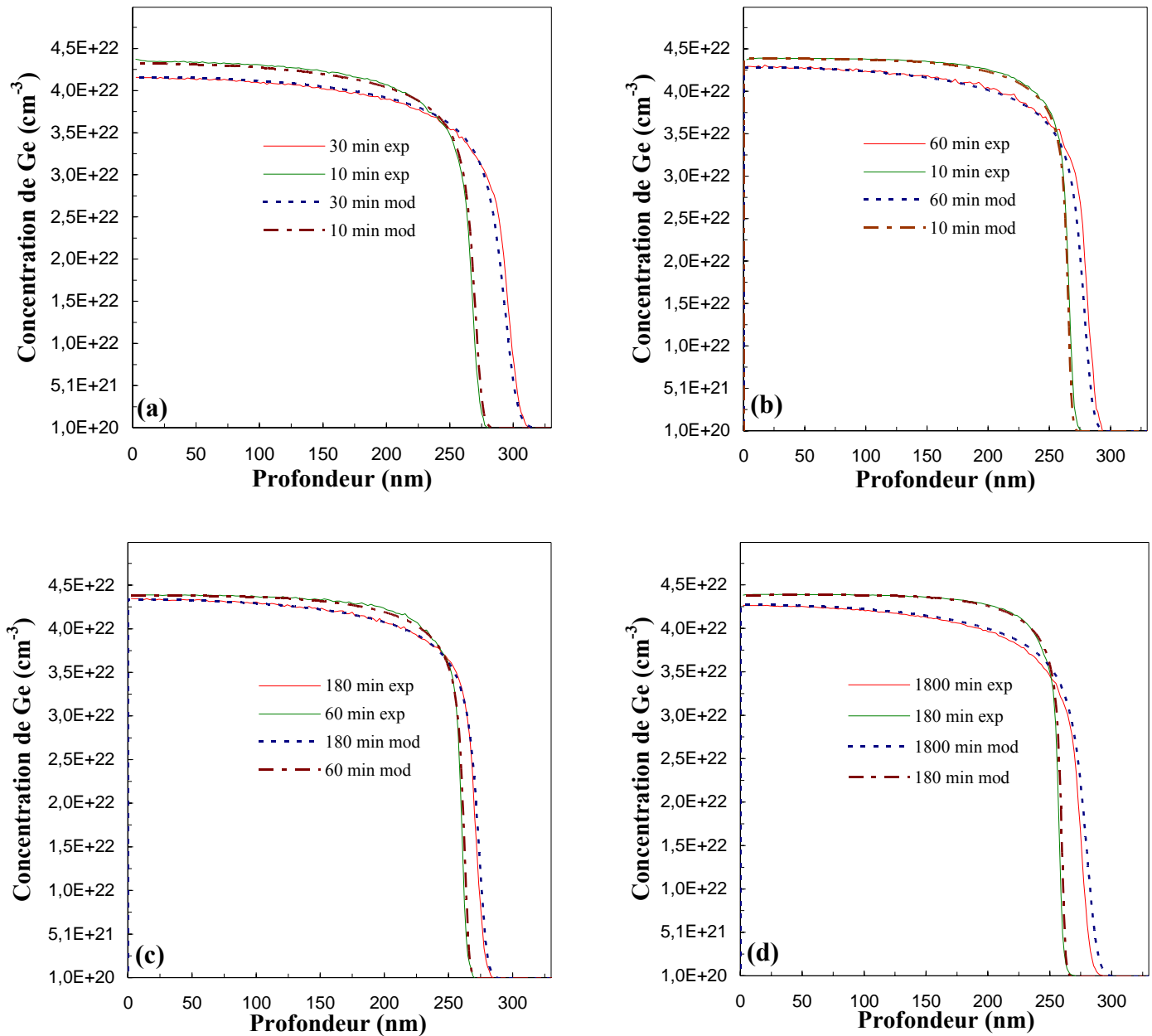
et :

$$D_{02}(x_{\text{Ge}}) = 1,12 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(12,75 \cdot x_{\text{Ge}}) \quad \text{(Equation 3.18)}$$

Les énergies d'activation respectivement associées au premier et au second terme sont  $E_{a1} = 3,10$  eV et  $E_{a2} = 3,30$  eV. Les comparaisons des coefficients d'interdiffusion modélisés avec ceux extraits de la méthode de Boltzmann-Matano sont illustrées sur la Figure 3.22 où un très bon accord entre modèle et expérimentations est clairement mis en évidence.



**Figure 3.22** : Coefficients d'interdiffusion Ge-Si déterminés par intégrations graphiques et numériques (méthode de Boltzmann-Matano, symboles) des profils de concentration du Germanium à 900 °C, 850 °C, 800 °C et 750 °C. et modélisations correspondantes (courbes continues).



**Figure 3.23 :** Profils de concentration du Germanium en fonction de la profondeur issus d’analyses SIMS (courbes continues) d’échantillons recuits à  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (a),  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  (b),  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (c) et  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (d) et modélisés (traits discontinus) à partir de l’équation 3.16. Il est à noter que les concentrations sont cette fois exprimées par unité de volume centimétrique (déduites de l’équation 3.12).

Afin de vérifier la précision de notre modélisation physique, nous avons effectué des simulations en utilisant le logiciel Sentaurus Process. L’équation 3.16 a été appliquée, pour toutes les températures correspondantes à notre étude, à un fichier d’entrée associé au profil « as-grown » expérimental du Germanium. Comme nous pouvons le constater sur la Figure 3.23, un très bon accord a été obtenu avec les résultats expérimentaux (afin de ne pas surcharger la figure,

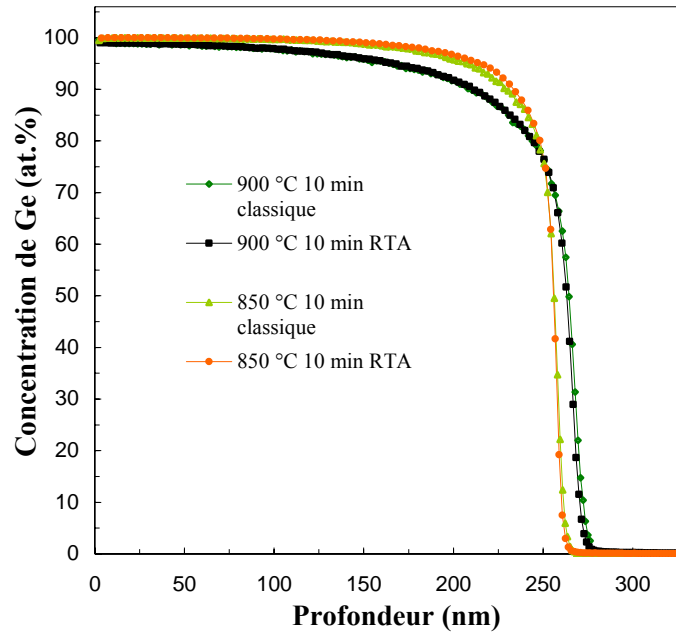
nous n'avons représenté que deux temps de recuit par température). Ainsi, nous pouvons conclure que notre modèle permet de reproduire et donc de contrôler avec une bonne précision le phénomène d'interdiffusion Ge-Si dans la gamme complète des compositions en Germanium et donc de maîtriser la formation de couches graduelles SiGe. Cependant, il reste encore limité à notre type de structure (i.e. sources solides Ge/Si) en raison de la particularité des couches de Germanium qui, bien qu'étant monocristallines, présentent des densités de défauts structuraux relativement importantes. En revanche, la méthodologie de caractérisation, d'analyse et de traitement des données que nous avons développée en suivant un protocole expérimental rigoureux est parfaitement appropriée à l'étude des phénomènes d'interdiffusion de tous les systèmes Ge(ou SiGe)/Si.

### III.2.1.4 Recuits thermiques rapides

Actuellement, la plupart des procédés technologiques de fabrication des composants microélectroniques nécessitent l'utilisation de recuits thermiques rapides (RTA), voire flash. En effet, en prenant comme exemple le cas critique et particulier du Bore, l'intégration de traitements thermiques ultra-rapides permet de limiter sa diffusion accélérée (TED due à une sursaturation de défauts ponctuels de type interstitiels introduits au cours des étapes d'implantations ioniques) et d'activer électriquement (passage en site substitutionnel) ce dopant à de très fortes concentrations afin de répondre aux exigences imposées par l'ITRS en termes de réduction des profondeurs de jonctions électriques et d'augmentation des concentrations d'atomes dopants. Dans notre cas d'étude, l'utilisation de recuits RTA, bien que limitée par le faible nombre de traitements réalisés, nous permet de comparer les différences de budgets thermiques avec les recuits dits classiques en contrôlant une éventuelle évolution des profils de diffusion du Germanium pour des températures et des temps de recuit équivalents. L'appareillage utilisé pour les procédés RTA est de plus beaucoup plus performant, permettant alors un contrôle de la température et des temps de traitement avec une grande exactitude. Un autre point qui a particulièrement contribué à la motivation d'intégrer ce type de recuits dans nos expérimentations est la possibilité, que nous n'avons pas au LAAS-CNRS, d'effectuer des traitements thermiques sous atmosphère nitrurée ( $\text{NH}_3$ ) dans le but de sursaturer les couches de nos structures d'étude en défauts ponctuels afin d'analyser les évolutions ainsi induites sur le phénomène d'interdiffusion Ge-Si, en comparaison avec les recuits réalisés sous atmosphère neutre.

A partir d'échantillons prélevés sur la structure S0B0, nous avons effectué une analyse de l'interdiffusion Ge-Si en suivant un protocole expérimental et une méthodologie de caractérisations, d'étude et de traitements des données équivalents à ceux présentés précédemment. Les recuits thermiques rapides (pour des températures de 850 °C et 900 °C et des temps variant de 1 à 10 minutes) ont été réalisés par la société Mattson. Dans le cas des traitements thermiques sous atmosphère d'Azote ( $\text{N}_2$ ), la détermination des profils de concentration par SIMS a permis d'observer que l'interdiffusion était parfaitement comparable avec les recuits classiques comme cela est illustré sur la Figure 3.24. L'extraction des coefficients

d'interdiffusion par la méthode de Boltzmann-Matano a également mis en évidence des valeurs voisines, à l'erreur de mesure près, et une évolution (non représentée ici) similaire avec la composition en Germanium.



**Figure 3.24 :** Comparaisons des profils de concentration du Germanium obtenus par analyses SIMS à partir d'échantillons issus de la même structure (S0B0) et recuits dans un « four classique » au LAAS-CNRS et dans un four RTA à Mattson à 900 °C et 850 °C pendant 10 minutes sous N<sub>2</sub>.

### III.2.2 Influences de phénomènes annexes

Nous avons présenté jusqu'à présent une étude basée sur des structures composées de couches de Germanium non dopées, de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur et déposées par CVD. Cependant, le procédé alternatif de fabrication de jonctions électriques Source et Drain en SiGe consisterait à utiliser des sources solides Germanium dopées Bore in-situ, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 (Figure 1.28), dont le but principal est de s'affranchir d'une étape d'implantation ionique. Différentes épaisseurs de couches pourraient être également être considérées. Il est donc important d'analyser l'influence de ces paramètres sur l'interdiffusion. Nous nous intéresserons de plus à observer l'effet de l'atmosphère de recuit nitrurée pour évaluer les mécanismes principaux de migration des espèces atomiques.

#### III.2.2.1 Recuits sous atmosphère nitrurée

L'analyse de la diffusion atomique activée thermiquement dans des conditions de recuits extrinsèques (i.e. sous l'injection de défauts ponctuels) permet la détermination des mécanismes de migration (lacunaires et/ou interstitiels) des espèces mis en jeu [FAHEY89-1], [FAHEY89-2].

Nous nous sommes donc intéressés à la réalisation de traitements thermiques par RTA sous atmosphère nitrurée (100 % NH<sub>3</sub>) d'échantillons de la structure S0B0 en comparaison avec les mêmes recuits effectués sous atmosphère neutre. Il est connu depuis longtemps que dans le Silicium massif, les recuits sous Ammoniac introduisent un excès de lacunes en raison de la réaction de nitruration de la surface (équation 3.19) [HAYA82].



Les données sont en revanche particulièrement manquantes concernant les alliages SiGe et d'autant plus pour le Germanium pur. De plus, en raison de la possible exodiffusion de cet élément à haute température, le dépôt en surface de nos échantillons d'une fine (~ 20 nm) couche de SiO<sub>2</sub> est nécessaire. Or, l'oxynitruration d'un film d'oxyde de Silicium de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur peut injecter dans le volume du Silicium, non plus de lacunes, mais des défauts ponctuels de type interstitiel [FAHEY85], [BONAR01]. Mais cet effet n'est pas encore bien compris, cette propriété reste donc à être parfaitement confirmée. Ainsi, il semble évident que l'atmosphère NH<sub>3</sub> imposée à nos échantillons lors des traitements thermiques rapides a une influence sur l'interdiffusion sans que cependant nous ne puissions directement déterminer la nature des défauts ponctuels injectés. Seul le contrôle de l'évolution des « delta-layers » de Bore, situés en dessous de l'interface Ge/Si (Figure 3.10), peut y contribuer puisque la diffusion de cette impureté s'effectue majoritairement par mécanisme interstitiel dans le Silicium ( $f_{\text{BI}} \sim 0,95$ ).

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 3.25, l'interdiffusion montre une légère accélération sous l'effet de l'atmosphère de recuit nitrurée et ce quelque soit la durée des traitements thermiques. La même constatation a été également relevée pour toutes les autres températures étudiées. Nous pouvons observer de plus que dans chaque cas (N<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>), les profils de concentration du Germanium se croisent en un même point (dont la valeur de concentration associée est légèrement supérieure pour les recuits NH<sub>3</sub>), au voisinage de l'interface originale représentée par le profil « as-grown ». L'analyse de Boltzmann-Matano, assurant l'extraction des coefficients d'interdiffusion, montre de plus que l'amplification du phénomène semble indépendante de la composition en Germanium. En effet, l'écart des interdiffusivités est relativement constant avec la concentration en Germanium (Figure 3.26).

Nous avons représenté sur la Figure 3.27 l'évolution des « delta-layers » de Bore contenus dans les échantillons de la structure S0B0 et recuits par RTA à 900 °C sous atmosphère neutre et nitrurée. Il est à noter que les valeurs maximales des pics associés aux profils recuits sont nettement sous estimées par rapport aux résultats des simulations. Il est probable qu'une erreur de calibration de l'intensité du Bore en soit à l'origine. Cependant, elle n'a aucune influence sur la comparaison des profils de diffusion. En effet, les échantillons ont tous été analysés le même jour (sauf la référence) et les signaux bruts calibrés à partir du même étalon.



Nous avons pu montrer que la diffusion sous atmosphère d'Azote s'est effectuée dans des conditions intrinsèques, aucune injection de défauts ponctuels n'a été constatée. En revanche, lors des recuits sous NH<sub>3</sub>, la migration atomique du Bore est nettement accentuée (Figure 3.27) nous laissant supposer qu'une sursaturation d'atomes interstitiels a été introduite lors de ces traitements thermiques dont la cause probable est l'oxynituration de la couche protectrice SiO<sub>2</sub>. Dans ce cas, et à partir de simulations assurant une correction rigoureuse des erreurs de mesure induites lors des analyses SIMS, nous avons pu évaluer que la sursaturation de défauts ponctuels interstitiels était voisine de 6,1 à 900 °C et pour un intervalle de temps de recuit de 0 à 10 minutes dans le cas du Bore. En effet, pour ce dopant, ayant une diffusion dans le Silicium presque uniquement assistée par interstitiels, la sursaturation d'interstitiels S<sub>I</sub> est donnée à un facteur près par l'équation 3.20 où, le caractère « \* » désigne l'équilibre thermodynamique.

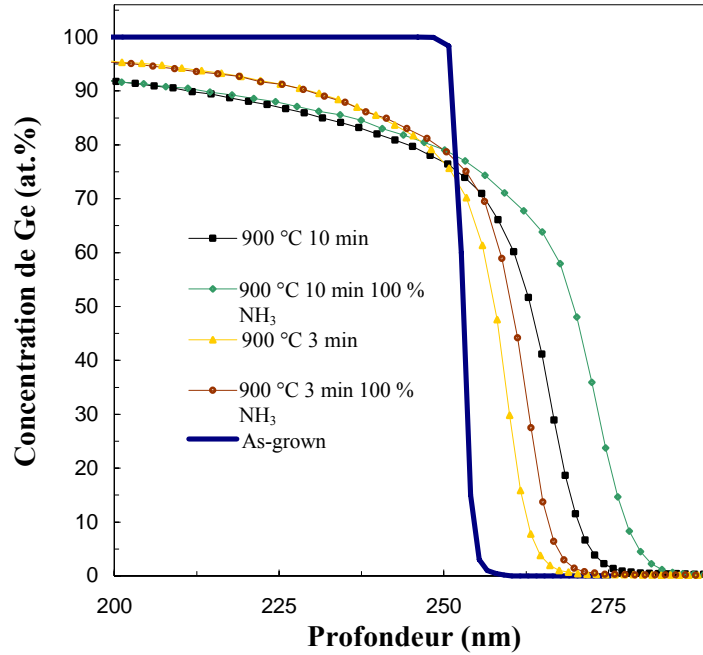
$$S_I = \frac{C_I}{C_I^*} \approx \frac{D_B}{D_B^*} \quad \text{(Equation 3.20)}$$

Or, nous pouvons également écrire en première approximation que :

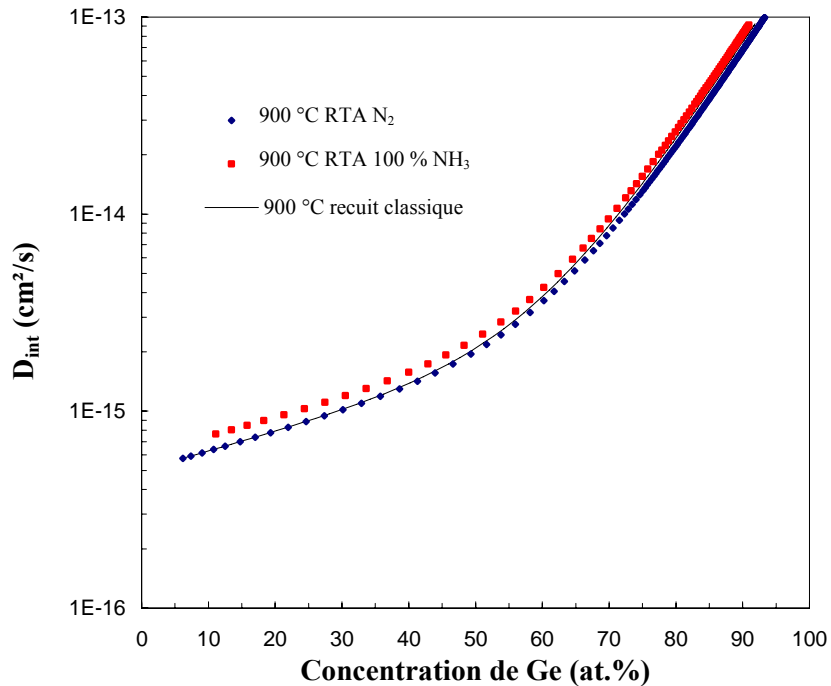
$$\frac{D_{int}/D_{int}^*}{D_B/D_B^*} = \frac{s_{int}}{s_B} \approx \frac{f_{Ge-SiI}}{f_{BI}} \quad \text{(Equation 3.21)}$$

De plus nous avons pu évaluer que le rapport moyen des coefficients d'interdiffusion ( $D_{int}/D_{int}^*$ ), à 900 °C et dans un intervalle de 0 à 10 minutes de temps de recuit, est voisin de 1,12 (Figure 3.26). Ainsi, l'analyse des résultats de nos expérimentations nous permet de donner une estimation de la fraction de mécanisme interstitiel associée au phénomène d'interdiffusion Ge-Si. Nous avons donc pu calculer que ce paramètre,  $f_{Ge-SiI}$ , est de l'ordre de 0,17 pour une température de 900 °C.

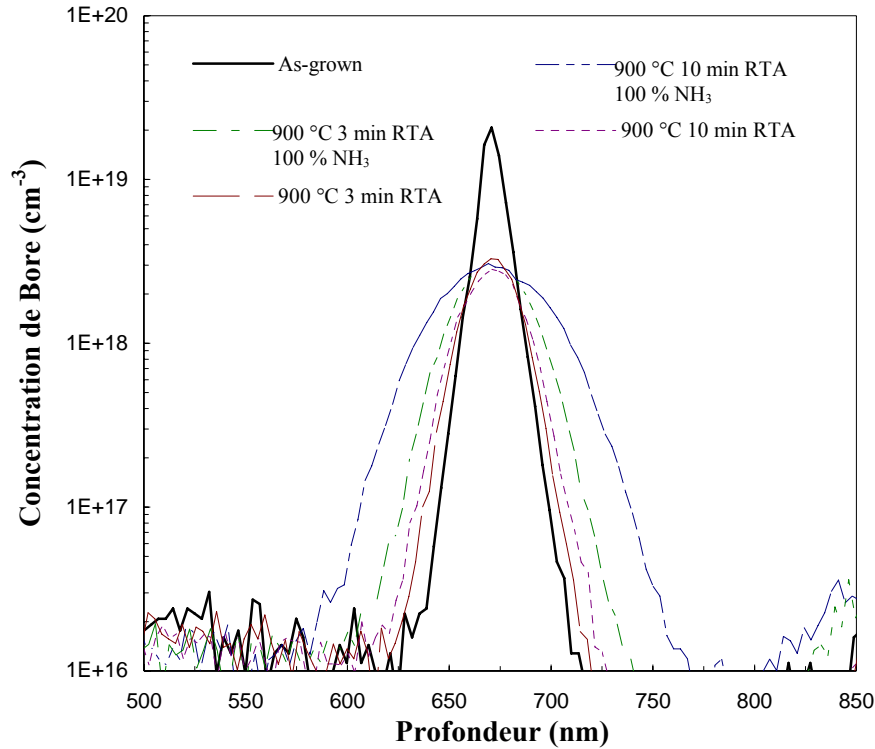
En conclusion, l'injection d'interstitiels tend à accélérer l'interdiffusion. Bien que l'intensité de ce phénomène paraîsse cependant être relativement faible, il ne peut pas être complètement négligé. Ces résultats et remarques nous laissent suggérer que l'interdiffusion Ge-Si est essentiellement régie par un mécanisme lacunaire avec une très faible fraction d'interstitiels. En raison de la complexité du phénomène, il est cependant difficile de déduire une évolution exacte du phénomène avec la composition, de nouvelles investigations plus approfondies pour compléter nos estimations seraient pour cela nécessaires. Il serait également important de déterminer des conditions expérimentales de recuit permettant d'injecter des lacunes dans nos structures afin de confirmer nos hypothèses.



**Figure 3.25 :** Comparaisons des profils de concentration du Germanium obtenus par analyses SIMS à partir d'échantillons issus de la structure S0B0 et recuits dans un four RTA à Mattson à 900 °C 3 et 10 minutes sous  $N_2$  et  $NH_3$ .



**Figure 3.26 :** Evolution du coefficient d'interdiffusion en fonction de l'atmosphère des recuits RTA à 900 °C (symboles). A titre comparatif, nous avons également représenté le coefficient déduit à la même température mais à partir d'échantillons ayant subi des « recuits classiques » (courbe continue noire).



**Figure 3.27 :** Profils SIMS (conditions expérimentales  $O_2^+$  à une énergie d'impact de 5,5, keV) des deltas de Bore d'échantillons de la structure S0B0 recuits à 900 °C dans un four RTA sous  $N_2$  et  $NH_3$ .

### III.2.2.2 Effets du dopage et/ou du gradient de Bore à l'interface Ge/Si

Afin d'étudier l'influence du dopage sur le phénomène d'interdiffusion Ge-Si, nous avons réalisé une étude équivalente à celle décrite précédemment, en suivant le même protocole expérimental de traitements physico-chimiques (« recuits classiques »), à partir d'échantillons issus des structures pour lesquelles les couches de Germanium ont été dopées avec (S0B1, 2, 3) ou sans (S1B1, 2, 3) gradient de Bore à l'interface originale Ge/Si (Figure 3.10). Il est à noter que même pour les températures d'étude les plus élevées, les niveaux de dopage Bore de nos structures (cf. Tableau 3.4) restent le plus souvent supérieurs à la solubilité limite maximale de cette impureté dans le Germanium pur qui, bien que mal définie en raison de l'absence de données fiables dans la littérature, n'est que l'ordre de quelques  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à 900 °C [UPPAL01], [UPPAL04]. Il est donc important de préciser que nos observations concernent les très forts dopages.

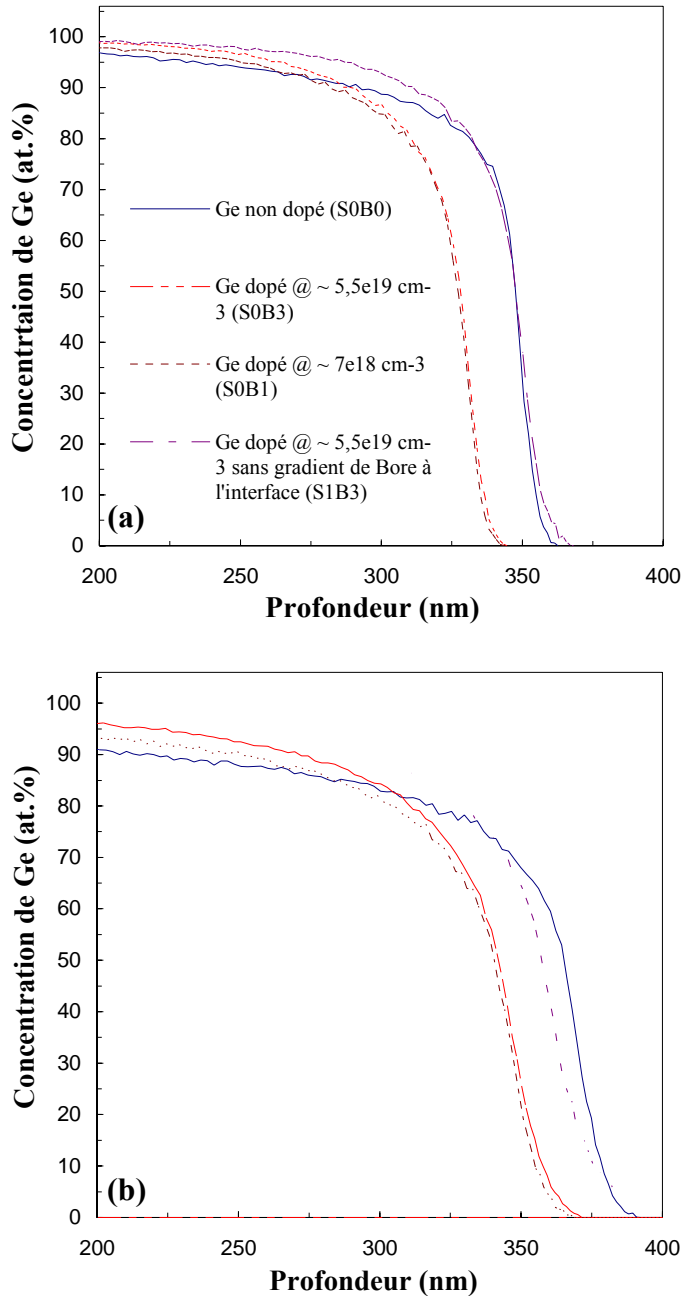
Un exemple de résultats comparatifs obtenus à partir de l'analyse SIMS d'échantillons recuits à 900 °C 10 et 30 minutes est schématisé sur la Figure 3.28 où seuls les profils des échantillons présentant des dopages extrêmes (i.e. B0, B1 et B3) ont été représentés afin de ne pas surcharger la figure. En raison des différences d'épaisseurs des films de Germanium initiaux, les différents profils de concentration ont du être translatés en prenant pour chacun une origine

commune (déterminée à partir des profils SIMS « as-grown ») afin de pouvoir les confronter de manière rigoureuse. Comme nous pouvons le constater, la présence de Bore dans la couche initiale de Germanium ralentit le phénomène d'interdiffusion. L'effet du dopage paraît de plus être transitoire, puisqu'en effet, les écarts mis en évidence entre les profils d'échantillons dopés et non dopés (Figure 3.28a et b) ne semblent pas varier avec la durée des recuits thermiques à la même température. L'influence du niveau de dopage des couches de Germanium s'avère également peu prépondérant, il aurait été cependant particulièrement intéressant d'analyser l'effet des faibles dopages en Bore (par exemple  $5 \cdot 10^{17}$  ou  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) afin d'observer une possible évolution du phénomène. Nos résultats sont en accord avec le ralentissement de l'autodiffusion du Germanium dans le matériau massif dopé p [LAIT04], [SILV06]. En revanche, ils contredisent formellement l'accélération de l'interdiffusion Ge-Si mise en évidence par Ranade et al. [RANA02-1] et Takeuchi et al. [TAKE02] sous l'effet du dopage Bore de couches Germanium polycristallines nous laissant ainsi supposer que les analyses SIMS effectuées par les auteurs sont peu fiables comme nous l'avons précisé précédemment.

L'absence de gradient de Bore à l'interface originale Ge/Si nous permet de montrer que le phénomène de ralentissement de l'interdiffusivité tend à disparaître lorsque le Bore ne diffuse plus (Figure 3.28 courbes violette discontinues). Cette observation laisse supposer à une origine de l'effet due à une possible codiffusion entre le Bore et le Germanium. Cependant, lorsque le temps de recuit augmente, un léger ralentissement de l'interdiffusion est mis en évidence (Figure 3.28b). Il est toutefois à noter qu'une légère discontinuité du dopage existe au niveau des interfaces Ge/Si (Tableau 3.4) et que les différences d'épaisseurs, parfois importantes (plusieurs dizaines de nanomètres), des différentes couches de Germanium peuvent également avoir une influence sur l'interdiffusion (effet « indirect » de la composition).

Ainsi, nos observations nous permettent d'établir plusieurs hypothèses. Lorsque le Bore diffuse (cas des structures avec gradient de concentration aux interfaces Ge/Si), une partie des défauts interstitiels pourrait être piégée par la migration atomique de cette espèce. En effet, ce dopant diffuse principalement par mécanisme interstitiel dans le Silicium et, il paraît conserver cette propriété dans le cas des alliages SiGe pour toute la gamme de concentration comme nous avons pu le voir précédemment. Ainsi, l'interdiffusion Ge-Si se trouverait alors ralentie par ce phénomène puisque nous avons montré dans le paragraphe précédent que la fraction d'interstitiel ne peut dans ce cas pas être considérée comme négligeable. En l'absence de gradient de Bore aux interfaces Ge/Si, et donc de diffusion de cet élément, le faible ralentissement de l'interdiffusivité observé lorsque le temps de recuit augmente est du second ordre. Il pourrait être la conséquence de la formation de paires B-Ge immobiles. De nouvelles investigations sont cependant nécessaires afin de vérifier ces hypothèses qui semblent toutefois parfaitement expliquer nos observations.

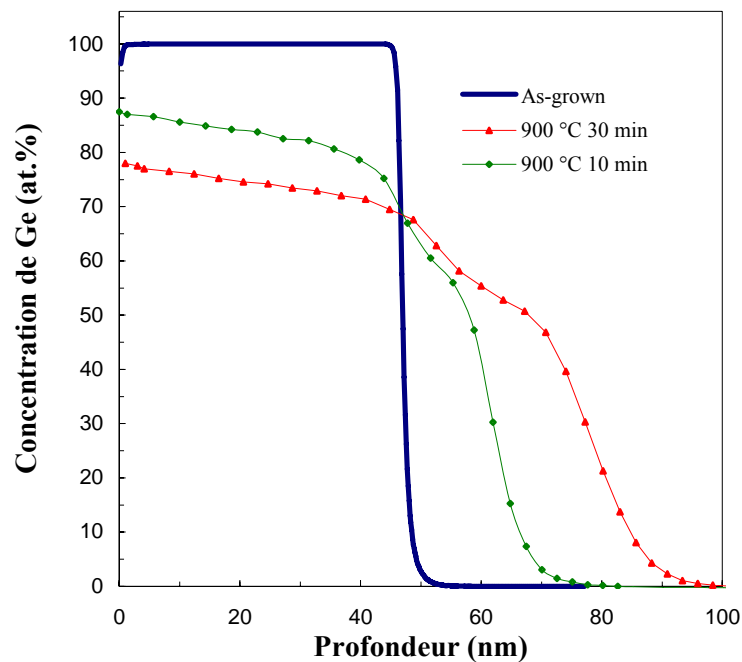
Finalement, l'effet du (fort) dopage Bore peut être contrôlé et ne semble pas présenter un obstacle majeur pour la formation de couches graduelles SiGe. Afin de compléter cette étude, l'analyse de l'influence du dopage des couches de Germanium par de l'Arsenic ou du Phosphore pourrait être également constructif.



**Figure 3.28 :** Profils SIMS du Germanium issus de l'analyse d'échantillons recuits (classiques) à 900 °C 10 min (a) et 30 min (b) avec couches de Germanium initialement non dopées (courbes bleues), dopées (courbes discontinues marron et rouge) et dopées sans gradient de Bore à l'interface Ge/Si (courbes discontinues violette).

### III.2.2.3 Effet de l'épaisseur des films de Germanium

En raison de la forte diffusivité du Silicium dans le Germanium pur, mais aussi dans les alliages SiGe enrichis par cet élément lors de l'interdiffusion Ge-Si, l'épaisseur de la couche initiale peut être un paramètre expérimental pouvant avoir une influence sur le phénomène migratoire. Afin d'observer l'importance et l'intensité de cet effet, nous avons fait croître par CVD une couche de Germanium, d'épaisseur voisine de 45 nm, sur un substrat Silicium 200 mm, orienté (001) et de type p. Des recuits classiques à 900 °C et pour différentes durées ont par la suite été réalisés, les échantillons ainsi traités ont enfin été analysés par SIMS en suivant notre méthodologie  $MCs_2^+$  (Figure 3.29).



**Figure 3.29 :** Profils SIMS de concentration du Germanium d'une hétérostructure composée d'une fine couche de Germanium (~ 45 nm) déposée par CVD et recuite à 900 °C.

Une discontinuité de la décroissance des profils de concentration du Germanium en fonction de la profondeur est clairement mise en évidence et devient plus prononcée lorsque la durée de recuit thermique augmente. L'intersection des profils SIMS s'effectue encore au voisinage de l'interface originale, mais pour une teneur en Germanium moindre à celle que nous avons pu évaluer précédemment. Nos observations laissent à supposer que l'interdiffusivité diminue brutalement à partir d'une certaine concentration, puis le phénomène tend à nouveau à être accéléré. Il est cependant difficile de déterminer l'origine de cet effet à partir de la seule analyse des profils SIMS, mais il est possible qu'il soit dû au fort enrichissement de la surface en Silicium. En effet, nous pouvons constater sur la Figure 3.29 que la concentration maximale de Germanium à 900 °C 30 minutes reste inférieure à 80 at.%. Les modifications importantes de

composition peuvent alors affecter localement et de manière transitoire l'interdiffusion, le graduel de concentrations initialement présent devenant rapidement de moins en moins important. Nous avons de plus émis précédemment l'hypothèse qu'aux fortes teneurs en Germanium l'interdiffusion Ge-Si était régie par la diffusion du Silicium. Ainsi, la migration de cette espèce peut être perturbée par l'enrichissement de la surface entraînant une diminution de sa diffusivité avant que le phénomène ne soit finalement régi par la diffusion du Germanium après une période de transition. Nos suggestions nécessitent cependant de nouvelles expérimentations en explorant en particulier une gamme d'épaisseur de couches de Germanium (par exemple de 10 nm à 100 nm) ainsi que différents traitements thermiques afin de conclure de manière rigoureuse sur l'effet de l'épaisseur des couches utilisées pour la formation de films SiGe graduels.

## IV. Conclusion du chapitre

A partir d'une étude approfondie de la littérature, nous avons pu montrer que la diffusion dans les alliages SiGe ne pouvait être simplement déduite du même phénomène migratoire dans le Silicium. Les modifications de compositions chimiques de la matrice, mais également des populations de défauts ponctuels entraînent des variations non négligeables de diffusivité des espèces atomiques dans ces matériaux qui restent encore aujourd'hui mal connues et font actuellement l'objet de nombreuses études.

Bien que pouvant être comparables, l'autodiffusion du Germanium dans les films SiGe et l'interdiffusion doivent être différenciées même si les données de la littérature montrent que les deux phénomènes sont cependant fortement dépendants de la composition atomique des couches.

Pour la première fois à notre connaissance, nous avons analysé l'évolution du phénomène d'interdiffusion sans limite de composition bien qu'en raison du misfit de 4,17 % entre le Germanium et le Silicium purs, nos structures ne soient pas d'une aussi bonne qualité structurale que celles exposées dans la bibliographie. Ainsi, afin d'étudier de manière fiable le procédé de formation de couches graduelles SiGe à partir de sources solides Germanium sur Silicium, nous avons fabriqué des structures d'étude permettant de différencier, en suivant un protocole expérimental et d'analyses rigoureux, divers effets pouvant avoir une influence sur l'interdiffusion Ge-Si. La variation de la concentration en Germanium accélère le phénomène physique en accord avec les résultats de la bibliographie. Nous avons montré une évolution en double exponentielle de l'interdiffusivité suggérant ainsi qu'un effet supplémentaire pour les teneurs inférieures à 50 at.% qui est probablement celui de l'existence et de l'évolution en cours de recuit thermique des dislocations de misfit initialement présentes aux interfaces Ge/Si en raison de l'état relaxée des couches de Germanium, comme l'ont exposé les observations en microscopie électronique à transmission. En se basant sur nos résultats, nous avons proposé une modélisation du processus qui a montré un très bon accord avec nos résultats expérimentaux. Le dopage Bore in-situ des couches de Germanium ralentit le phénomène de migration atomique en raison d'un possible piégeage des défauts ponctuels interstitiels, induit par la migration atomique de cette espèce et, au second ordre, de la formation de paires immobiles B-Ge. En effet, des recuits thermiques rapides réalisés sous  $\text{NH}_3$  ont permis de suggérer, en analysant l'évolution de « delta-layers » de Bore enterrés dans nos structures, que l'interdiffusion s'effectuait majoritairement par mécanisme lacunaire avec une faible part, non négligeable, de mécanisme interstitiel. La fraction d'interstitiels estimée étant voisine de 0,17.

Bien que de nombreuses expérimentations soient encore nécessaires pour compléter notre étude et/ou confirmer certaines de nos hypothèses, nous avons pu établir une importante base de données expérimentales en suivant une méthodologie extrêmement rigoureuse. Le modèle que nous avons développé reste encore limité à notre type de structures, mais permet de reproduire le



précédé de formation de couches graduelles SiGe avec une grande fidélité. La précision de nos résultats pourra alors servir de référence à de nouvelles investigations.

## Références Chapitre 3

- [ANTO90] A. Antonelli, and J. Bernholc, *Pressure and strain effects on diffusion*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 163, 523 (1990).
- [AUB05] D. B. Aubertine, and P. C. McIntyre, *Influence of Ge concentration and compressive biaxial stress on interdiffusion in Si-rich SiGe alloy heterostructures*, J. of Appl. Phys., 97, 013531 (2005).
- [AZIZ97] M. J. Aziz, *Thermodynamics of diffusion under pressure and stress: Relation to point defect mechanisms*, Appl. Phys. Lett., 70(21), 2810 (1997).
- [AZIZ01] M. J. Aziz, *Stress effects on defects and dopant diffusion in Si*, Mat. Sci. in Sem. Proc., 4, 397 (2001).
- [BARI93] J. M. Baribeau, *X-ray reflectometry study of interdiffusion in Si/Ge heterostructures*, J. of Appl. Phys., 74(6), 3805 (1993).
- [BOLT1894] L. Boltzmann, *Zur Integration der Diffusionsgleichung bei variablen Diffusions-coefficienten*, Wiedemanns Ann. Phys., 53, 959 (1894).
- [BONAR01] J. M. Bonar, A. F. W. Willoughby, A. H. Dan, B. M. McGregor, W. Lerch, D. Loeffelmacher, G. A. Cooke, and M. G. Dowsett, *Antimony and boron diffusion in SiGe and Si under the influence of injected point defects*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 12, 219 (2001).
- [BOR05] J. Borland, T. Seidel, W. Skinner, M. C. Benjamin, E. Gurer, and M. Schumaker, *Meeting challenges for engineering the gate stack*, Solid State Technology, July, (2005).
- [CHAK06] S. Chakravarthi, P. R. Chidambaram, C. F. Machala, and M. Mansoori, *Dopant diffusion modeling for heteroepitaxial SiGe/Si devices*, J. Vac. Sci. Technol. B, 24(2), 608 (2006).
- [CHEN99] C. H. Chen, U. M. Gösele, and T. Y. Tan, *Dopant diffusion and segregation in semiconductor heterostructures: Part 2. B in  $Ge_xSi_{1-x}/Si$  structures*, Appl. Phys. A, 68(19-24), 19 (1999).
- [CHRIS04] J. S. Christensen, *Dopant diffusion in Si and SiGe*, Thèse de doctorat, Institut Royal de Technologie de Stockholm, KTH, (2004).
- [CHRIS06] J. S. Christensen, A. Y. Kuznetsov, A. E. Gunnaes, B. G. Svensson, and H. H. Radamson, *Phosphorus diffusion in the presence of threading dislocations in strain relaxed SiGe films*, Mat. Sci. in Sem. Proc., 9, 650 (2006).
- [COW94] N. E. B. Cowern, P. C. Zalm, P. van der Sluis, D. J. Gravesteijn, and W. B. de Boer, *Diffusion in Strained Si(Ge)*, Phys. Rev. Lett., 72(16), 2585 (1994).

[COW96] N. E. B. Cowern, W. J. Kersten, R. C. M. de Kruif, W. B. de Boer, D. J. Gravesteijn, and C. W. T. Bulle-Liewma, *Interdiffusion mechanisms in coherently strained SiGe multilayers*, Electrochem. Soc. Proc., 96(4), 195 (1996).

[CSIK01] A. Csik, G. A. Langer, D. L. Beke, Z. Erdély, M. Menyhard, and A. Sulyok, *Interdiffusion in amorphous Si/Ge multilayers by Auger depth profiling technique*, J. of Appl. Phys., 89(1), 804 (2001).

[FAHEY85] P. M. Fahey, G. Barbuscia, M. Moslehi, and R. W. Dutton, *Kinetics of thermal Nitridation processes in the study of dopant diffusion mechanisms in silicon*, Appl. Phys. Lett., 46(8), 784 (1985).

[FAHEY89-1] P. M. Fahey, P. B. Griffin, and J. D. Plummer, *Point defects and dopant diffusion in silicon*, Rev. Mod. Phys., 61(2), 289 (1989).

[FAHEY89-2] P. M. Fahey, S. S. Lyer, and G. J. Scilla, *Experimental evidence of both interstitial- and vacancy-assisted diffusion of Ge in Si*, Appl. Phys. Lett., 54(9), 843 (1989).

[FANG96] T. T. Fang, W. T. C. Fang, P. B. Griffin, and J. D. Plummer, *Calculation of the fractional interstitial component of boron diffusion and segregation coefficient of boron in  $Si_{0.8}Ge_{0.2}$* , Appl. Phys. Lett., 68(6), 791 (1996).

[GRIG00] M. Griglione, T. J. Anderson, Y. M. Haddara, M. E. Law, K. S. Jones, and A. van den Bogaard, *Diffusion of Ge in  $Si_{1-x}Ge_x/Si$  single quantum wells in inert and oxidizing ambients*, J. of Appl. Phys., 88(3), 1366 (2000).

[HASA05] M. Hasanuzzaman, and Y. M. Haddara, *Modeling Si-Ge interdiffusion by a vacancy exchange mechanism*, IEEE CCECE/CCGEI, Saskatoon, 1547 (2005).

[HATT01] J. Hattendorf, W. -D. Zeitz, N. V. Abrosimov, and W. Schröder, *The interstitial boron and the boron-germanium complex in silicon-germanium crystals*, Physica B, 308-310, 535 (2001).

[HATT03] J. Hattendorf, W. -D. Zeitz, W. Schröder, and N. V. Abrosimov, *On the formation of boron-germanium pairs in silicon-germanium mixed crystals*, Physica B, 340-342, 858 (2003).

[HAYA82] Y. Hayafuji, and K. Kajiwara, *Nitridation of Silicon and Oxidized-Silicon*, J. Electrochem. Soc, 129(9), 2102 (1982).

[ISHII85] H. Ishii, Y. Takahshi, and J. Murota, *Selective Ge deposition on Si using thermal decomposition of  $GeH_4$* , Appl. Phys. Lett., 47, 863 (1985).

[KAIL99] S. K. Kailasam, J. C. Lacombe, and M. E. Glicksman, *Evaluation of the Methods for Calculating the Concentration-Dependent Diffusivity in Binary Systems*, Metall. and Mat. Trans. A, 30A, 2605 (1999).

[KRIN96] P. Kringhø, A. N. Larsen, and S. Y. Shiryayev, *Diffusion of Sb in Strained and Relaxed Si and SiGe*, Phys. Rev. Lett., 76, 3372 (1996).

[KUO95-1] P. Kuo, J. L. Hoyt, J. F. Gibbons, J. E. Turner, and D. Lefforge, *Effect of Si thermal oxidation on B diffusion in Si and strained Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> layers*, Appl. Phys. Lett., 67(5), 706 (1995).

[KUO95-2] P. Kuo, J. L. Hoyt, J. F. Gibbons, J. E. Turner, and D. Lefforge, *Boron diffusion in Si and Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 379, 373 (1995).

[KUO95-3] P. Kuo, J. L. Hoyt, J. F. Gibbons, J. E. Turner, and D. Lefforge, *Effects of strain on boron diffusion in Si and Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>*, Appl. Phys. Lett., 66(5), 580 (1995).

[LAIT02] P. Laitinen, A. Strohm, J. Huikari, A. Nieminen, T. Voss, C. Grodon, I. Riihimäki, M. Kummer, J. Äystö, P. Dendooven, J. Räisänen, W. Frand, and the ISOLDE Collaboration, *Self-Diffusion of <sup>31</sup>Si and <sup>71</sup>Ge in Relaxed Si<sub>0.2</sub>Ge<sub>0.8</sub> Layers*, Phys. Rev. Lett., 89(8), 085902 (2002).

[LAIT03] P. Laitinen, I. Riihimäki, and J. Räisänen, *Arsenic diffusion in relaxed Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>*, Phys. Rev. B, 68, 155209 (2003).

[LAIT04] P. Laitinen, *Self- and impurity diffusion in intrinsic relaxed Silicon-Germanium*, Thèse de doctorat, Université de Jyväskylä, (2004).

[LARS05] A. N. Larsen, N. R. Zangenberg, J. Fage-Pedersen, *The effect of biaxial strain on impurity diffusion in Si and SiGe*, Mat. Sci. and Eng. B, 124-125, 241 (2005).

[MARC07] O. Marcelot, *Ingénierie de défauts ponctuels pour le contrôle de la diffusion et de l'activation du Bore dans le Silicium*, Thèse de doctorat, INSA Toulouse, (2007).

[MATA33] C. Matano, *On the Relation between the Diffusion-Coefficients and Concentration of Solid Metals (The Nickel-Copper System)*, Jpn. J. Phys., 8(3), 109 (1933).

[MCVAY73] G. L. McVay, and A. R. DuCharme, *The diffusion of germanium in silicon*, J. of Appl. Phys., 44(3), 1409 (1973).

[MCVAY74] G. L. McVay, and A. R. DuCharme, *Diffusion of Ge in SiGe alloys*, Phys. Rev. B, 9(2), 627 (1974).

[OGI82] M. Ogino, Y. Oana, and M. Watanabe, *The Diffusion Coefficient of Germanium in Silicon*, Phys. Stat. Sol (a), 72, 535 (1982).

[OZGU07] N. Ozguven, and P. C. McIntyre, *Oxidation-enhanced interdiffusion in Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si<sub>1-y</sub>Ge<sub>y</sub> superlattices*, Appl. Phys. Lett., 90, 082107 (2007).

[PAKF03] A. Pakfar, *Modélisation de la diffusion des dopants dans les alliages SiGe et SiGeC*, Thèse de doctorat, INSA Lyon, (2003).

[PARK93] B. G. Park, C. A. King, D. J. Eaglesham, T. W. Sorsch, B. Weir, H. S. Luftman, and J. Bokor, *Ultrashallow  $p^+$ - $n$  junctions formed by diffusion from an RTCVD-deposited B:Ge layer*, Proc. SPIE, 2091, 122 (1993).

[PETR57] D. A. Petrov, Y. M. Shashkov, and I. P. Akimchenko, *Trudy II. Vop. Met. Fiz. Poluprov., Soveshch. Akad. Nauk SSSR, Moskva*, 130 (1957).

[PHIL91] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Les éditions de physique, ISBN 2-86883-004-8, 472 p. (1991).

[PICH02] P. Pichler, *Current Understanding and Modeling of Boron-Interstitial Clusters*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 717, 103 (2002).

[RADIC06] L. Radic, A. F. Saavedra, K. S. Jones, and M. E. Law, *Modeling of B diffusion in the presence of Ge*, J. Vac. Sci. Technol. B, 24(1), 478 (2006).

[RANA02-1] P. Ranade, H. Takeuchi, V. Subramanian, and T. J. King, *Observation of Boron and Arsenic Mediated Interdiffusion across Germanium/Silicon Interfaces*, Electrochem. and Solid-State Lett., 5(2), G5 (2002).

[RANA02-2] P. Ranade, H. Takeuchi, V. Subramanian, and T. J. King, *A Novel Elevated Source/Drain PMOSFET Formed by Ge-B/Si Intermixing*, IEEE Electron Device Letters, 23 (4), 218 (2002).

[SILV06] H. H. Silvestri, H. Bracht, J. Lundsgaard Hansen, A. N. Larsen, and E. E. Haller, *Diffusion of silicon in crystalline germanium*, Semicond. Sci. Technol., 21, 758 (2006).

[STRO01] A. Strohm, T. Voss, W. Frank, J. Räisänen, and M. Dietrich, *Self-diffusion of  $^{71}\text{Ge}$  in Si-Ge*, Physica B, 308-310, 542 (2001).

[TAKE02] H. Takeuchi, P. Ranade, V. Subramanian, and T. J. King, *Observation of dopant-mediated intermixing at Ge/Si Interface*, Appl. Phys. Lett., 80(20), 3706 (2002).

[UPPAL01] S. Uppal, A. F. W. Willoughby, J. M. Bonar, A. G. R. Evans, N. E. B. Cowern, R. Morris, and M. G. Dowsett, *Diffusion of ion-implanted boron in Germanium*, J. of Appl. Phys., 90(5), 4293 (2001).

[UPPAL03] S. Uppal, A. F. W. Willoughby, J. M. Bonar, N. E. B. Cowern, R. J. H. Morris, and M. Bolland, *Diffusion of Boron in Germanium and  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x > 50\%$ ) alloys*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 765, 217 (2003).

[UPPAL04] S. Uppal, A. F. W. Willoughby, J. M. Bonar, N. E. B. Cowern, T. Grasby, R. J. H. Morris, and M. G. Dowsett, *Diffusion of boron in germanium at 800-900 °C*, J. of Appl. Phys., 96(3), 1376 (2004).

[VAN89] G. F. A. Van de Walle, L. J. Van Ijzendoorn, A. A. Van Gorkum, R. A. Van den Heuvel, A. M. L. Theunissen, and D. J. Gravesteijn, *Germanium diffusion and strain relaxation in Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si structures*, Thin Solid Films, 183, 183 (1989).

[VEN02] P. Venezuela, G. M. Dalpian, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Vacancy-mediated diffusion in disordered alloys: Ge self-diffusion in Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>*, Phys. Rev. B, 65, 193306 (2002).

[WERN85] M. Werner, H. Mehrer, and H. D. Hochheimer, *Effect of hydrostatic pressure, temperature, and doping on self-diffusion in germanium*, Phys. Rev. B, 32, 3930 (1985).

[XIA06] G. M. Xia, O. Oluwamuyiwa, O. Olubuyide, J. L. Hoyt, and M. Canonico, *Strain dependence of Si-Ge interdiffusion in epitaxial Si/Si<sub>1-y</sub>Ge<sub>y</sub>/Si heterostructures on relaxed Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> substrates*, Appl. Phys. Lett., 88, 013507 (2006).

[XIA07] G. M. Xia, J. L. Hoyt, and M. Canonico, *Si-Ge interdiffusion in strained Si/strained SiGe heterostructures and implications for enhanced mobility metal-oxide-semiconductor field-effect-transistors*, J. of Appl. Phys., 101, 044901 (2007).

[ZANG01-1] N. R. Zangenberg, J. Fage-Pedersen, J. Lundsgaard Hansen, and A. N. Larsen, *Boron Diffusion in Strained and Relaxed Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>*, Proc. of DIMAT 2000, Defect and Diffusion Forum, 194-199, 703 (2001).

[ZANG01-2] N. R. Zangenberg, J. Lundsgaard Hansen, J. Fage-Pedersen, A. N. Larsen, *Ge Self-Diffusion in Epitaxial Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> Layers*, Phys. Rev. Lett., 87(12), 125901 (2001).

[ZANG03-1] N. R. Zangenberg, *Defect and diffusion studies in Si and SiGe*, Thèse de doctorat, Université d'Aarhus, Danemark, (2003).

[ZANG03-2] N. R. Zangenberg, J. Fage-Pedersen, J. Lundsgaard Hansen, and A. N. Larsen, *Boron and phosphorus diffusion in strained and relaxed Si and SiGe*, J. of Appl. Phys., 94(6), 3883 (2003).



## **Chapitre 4 :**

# **Etudes structurales, gravure humide sélective et perspectives**



# Chapitre 4 : Etudes structurales, gravure humide sélective et perspectives

## I. Analyses TEM

Dans le chapitre précédent, nous avons pu voir que les défauts structuraux, en particulier les dislocations de misfit, semblent avoir un effet important sur le phénomène d'interdiffusion Ge-Si. La formation de ces défauts du cristal a pour origine la relaxation des films monocristallins de Germanium déposés en phase vapeur sur des couches de Silicium. En effet, les épaisseurs considérées dans nos structures d'étude sont largement supérieures à la limite de relaxation plastique entraînant alors la génération et la multiplication de dislocations de misfit, sur le plan de l'interface Ge/Si, et traversantes, ces dernières étant intégralement localisées, avant recuit thermique, dans le Germanium (Figure 3.12a). De plus, les dislocations de misfit se déplacent en cours de recuit vers les zones à faible concentration de Germanium. Ce phénomène peut alors expliquer l'accélération de l'interdiffusion mais également être néfaste pour la fabrication de couches graduelles SiGe qui pourraient alors être partiellement, voire totalement, relaxées et donc inutilisables d'un point de vue technologique. Dans la première partie de ce chapitre, nous exposerons brièvement, à partir d'analyses effectuées en microscopie électronique à transmission, l'évolution des défauts structuraux en cours de traitement thermique afin de mettre en évidence les nécessités d'optimisation du procédé de gravure.

### I.1 Observations en « cross-section »

L'existence de défauts structuraux dans la couche de Germanium initiale (dislocations traversantes) mais également au niveau de l'interface Ge/Si (dislocations de misfit) est une des limitations majeures de l'utilisation de ces matériaux, synthétisés lors de dépôts en phase vapeur, pour la fabrication de dispositifs électroniques. En effet, ces imperfections de la structure cristalline peuvent être des centres de recombinaison ou de piégeage des porteurs de charges et donc altérer les performances de transport électrique. De plus, dans notre cas d'étude, la présence, la multiplication et la propagation de tels défauts à proximité de l'interface originale Ge/Si après recuits thermique d'interdiffusion peuvent laisser supposer à la formation de couches SiGe graduelles partiellement, voire totalement, relaxées contrairement à ce qui est initialement recherché pour des applications pMOSFETs à canal Silicium contraint (Figure 1.26, Figure 1.28).

Nous nous sommes donc intéressés à observer, à partir d'analyses effectuées en microscopie électronique à transmission, l'évolution des dislocations, initialement contenues dans la couche de Germanium, au cours des traitements thermiques. Nous avons représenté sur la Figure 4.1 des vues en section transverse d'échantillons issus de la structure SOB0 (i.e. dont la couche de Germanium est non dopée, cf. Tableau 3.4) et recuits (classiques) à 900 °C 3, 10 et 30

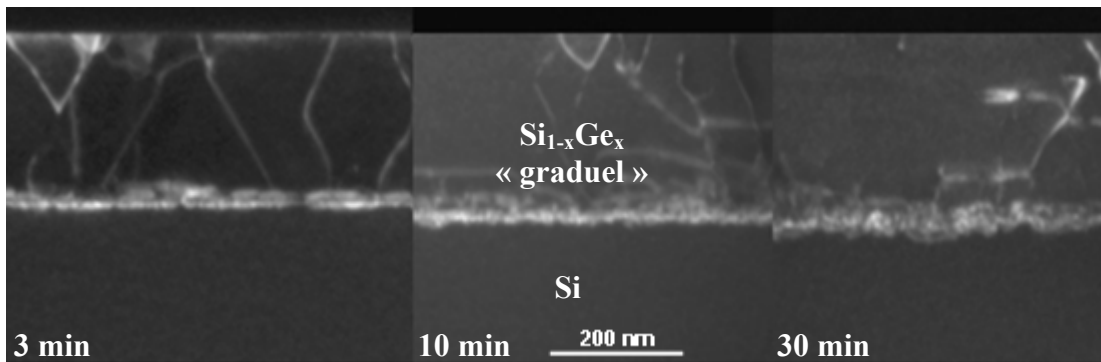
minutes. Au fur et à mesure que le temps de recuit augmente, la qualité de l'interface, qui tend à disparaître en raison de l'interdiffusion entre le Germanium et le Silicium, se détériore. En effet, les dislocations de misfit se redistribuent en profondeur, en suivant le profil graduel de diffusion du Germanium. Ces observations nous laissent supposer à une relaxation progressive par génération de dislocations de misfit des couches graduelles de SiGe formées par interdiffusion Ge-Si. En récapitulant, nous pouvons dire qu'à  $T_0$ , des dislocations de misfit sont initialement présentes à l'interface Ge/Si en raison de la relaxation pratiquement totale de la couche de Germanium. Au cours de l'interdiffusion Ge-Si, de nouvelles couches de SiGe se forment qui, à leur tour, semblent être au moins partiellement relaxées en fin de recuit, entraînant donc la redistribution des dislocations de misfit sur toute la couche graduelle afin de minimiser l'énergie du système.

Nous constatons également que la densité de dislocations traversantes paraît diminuer avec la durée de recuit. Ces défauts structuraux semblent en effet migrer et s'éloigner les uns des autres en générant alors des « bras de misfit supplémentaires », puis ils tendent progressivement à s'annihiler et voir donc leur nombre diminuer. En effet, les dislocations traversantes sont initialement présentes dans les couches de Germanium relaxées afin de permettre la terminaison des dislocations de misfit (mais sans minimiser l'énergie élastique). En cours de recuit thermique, les dislocations de misfit s'allongent entraînant un éloignement des dislocations traversantes qui, en se croisant, peuvent se recombinaison, leur densité pouvant donc diminuer.

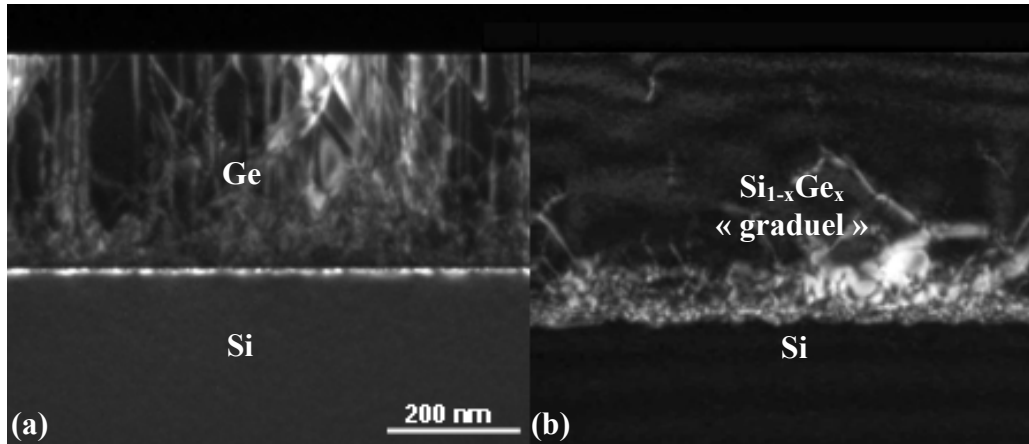
Afin de confirmer ces observations, nous avons fait croître par CVD et directement sur un substrat Silicium une couche de Germanium d'épaisseur proche de 420 nm et présentant une très forte densité de dislocations traversantes ( $\sim 10^{11}$  cm<sup>2</sup>, Figure 4.2a). Un recuit à 900 °C 60 minutes a ensuite été effectué. Comme nous pouvons le constater sur la Figure 4.2b, le nombre de dislocations traversantes de la structure a fortement diminué avec la formation d'une zone épaisse ( $\sim 80$  nm au-delà de l'interface originale) composée de défauts structuraux et probablement issue de la propagation et de la multiplication de dislocations de misfit dans le substrat.

Dans les procédés de fabrication de couches SiGe ou de Germanium pur à haute pureté cristalline, des cycles thermiques peuvent être appliqués pour minimiser la densité de dislocations traversantes [LUAN99]. L'application de traitements thermiques épisodiques permet de favoriser la recombinaison dans le volume des dislocations d'adaptation du réseau [MATT76]. Nos résultats sont donc en accord avec la propriété de minimisation de la densité de dislocations de couches relaxées lors de traitements thermiques succédant aux étapes de croissance. Au cours de ses travaux de thèse de doctorat, Mathieu Halbwax [HALB04] a également observé la diminution du nombre de dislocations traversantes d'une couche de Germanium de 500 nm d'épaisseur obtenue par reprise d'épitaxie à 600 °C sur une couche tampon ( $\sim 30$  nm, déposée à 330 °C) et ayant subi différents cycles de traitements thermiques. L'auteur a de plus montré une importante dégradation de l'interface Ge/Si comparable à notre cas d'étude.

Lors des recuits d'interdiffusion entre le Germanium et le Silicium, les dislocations traversantes montrent une diminution de leur nombre par annihilation progressive, alors qu'un réseau de dislocations de misfit semble rapidement se structurer et s'étendre au-delà de l'interface initiale entre les deux matériaux. L'origine de cet effet est probablement une relaxation progressive induite lors de la formation des couches graduelles SiGe. Nos observations tendent donc à confirmer le modèle que nous avons proposé dans le chapitre précédent, permettant de reproduire le processus d'interdiffusion induit par des traitements thermiques à haute température de sources solides Germanium sur Silicium. En effet, l'évolution des défauts structuraux à proximité de l'interface originale pourrait expliquer l'accélération anormale de l'interdiffusivité, pour les faibles teneurs en Germanium, par rapport aux valeurs relevées dans la littérature. La présence initiale de dislocations traversantes ne semblant jouer qu'un rôle mineur en raison notamment de la progressive diminution de leur densité. Bien que les analyses TEM effectuées en section transverse permettent d'établir en première approximation un comportement de l'évolution des défauts structuraux, elles doivent être complétées par des observations en vues planes, qui permettent d'examiner la projection des défauts structuraux présents dans le volume de l'échantillon, afin de confirmer ou non nos premières constatations.



**Figure 4.1 :** Images TEM en « cross-section » (clichés CEMES, champ sombre faisceau faible, WBDF, [400]) montrant l'évolution des défauts structuraux au voisinage de l'interface initiale Ge/Si en fonction du temps de recuit à 900 °C d'échantillons de la structure S0B0.

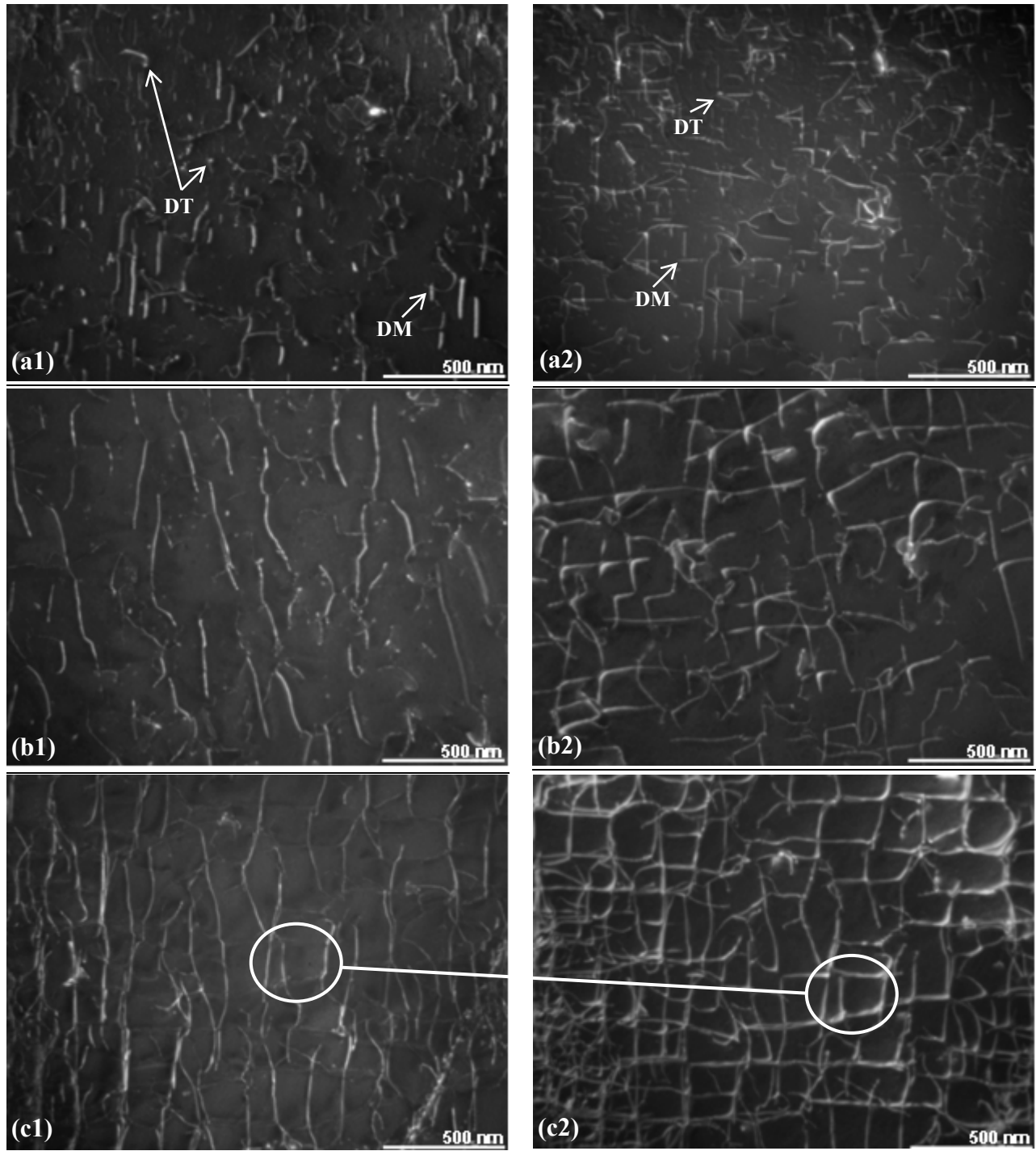


**Figure 4.2 :** Images TEM en « cross-section » (clichés CEMES, champ sombre faisceau faible, WBDF, [400]) montrant l'évolution des défauts structuraux au voisinage de l'interface initiale Ge/Si avant (a) et après (b) recuit à 900 °C 60 min d'un échantillon d'une hétérostructure Ge/Si (épaisseur de la couche initiale de Germanium voisine de 420 nm).

## I.2 Observations en vues planes

Nous avons représenté sur la Figure 4.3 des images obtenues par analyses TEM effectuées en vues planes en utilisant deux vecteurs de diffraction  $\mathbf{g}$  différents ([220] et [400] afin de clairement mettre en évidence tous les défauts présents dans les structures) sur les mêmes échantillons que ceux associés aux observations en section transverse présentées sur la Figure 4.1. Après recuit à 900 °C 3 minutes (Figure 4.3a1 et a2), nous pouvons observer la présence de nombreuses dislocations traversantes (DT) ainsi que de courts segments de misfit (DM). Lorsque la durée de recuit augmente jusqu'à dix minutes (Figure 4.3b1 et b2), la densité de dislocations traversantes diminue clairement, alors que les dislocations de misfit s'allongent et tendent à s'aligner suivant des directions  $\langle 110 \rangle$  pour finalement commencer à se structurer suivant un « réseau ». Finalement, après 30 minutes de recuit thermique à 900 °C (Figure 4.3c1 et c2), la réduction du nombre de dislocations traversantes est extrême, à tel point qu'il devient difficile de les distinguer sur les clichés TEM. La densité de dislocations de misfit a nettement augmenté et ces défauts se sont structurés pour former un réseau de misfit très bien orienté (Figure 4.3c2).

Ces observations sont en parfait accord avec les analyses effectuées précédemment en section transverse et tendent donc à confirmer nos hypothèses. La diminution rapide du nombre de dislocations traversantes laisse suggérer que leur effet sur l'interdiffusion n'est que peu importante. En revanche, le déplacement et l'extension de la « zone de misfit » semble être le résultat d'une relaxation progressive des couches graduelles de SiGe formées au cours des divers traitements thermiques. Ainsi, en jouant le rôle de court-circuits de la diffusion, la présence et la multiplication de ces défauts structuraux pourrait accélérer la migration des atomes de Germanium dans le Silicium et donc l'interdiffusivité entre les deux espèces notamment pour des teneurs en Germanium inférieures à 50-60 at.% comme dans le cas proposé dans notre modèle.



**Figure 4.3 :** Images TEM en vues planes (clichés CEMES, champ sombre faisceau faible, WBDF, [220] (a1, b1 et c1) et [400] (a2, b2 et c2)) montrant l'évolution des défauts structuraux dans le volume d'échantillons de la structure S0B0 recuits à 900 °C 3min (a1, a2), 10 min (b1, b2) et 30 min (c1, c2). Afin de mettre en évidence l'importance du choix de l'orientation, nous avons entouré sur les images c1 et c2 deux zones identiques pour lesquelles les différences de contraste des défauts sont nettement différentes.

### I.3 Bilan partiel

A partir d'observations TEM effectuées en section transverse et en vues planes, nous avons pu mettre en évidence une importante évolution, au cours des recuits thermiques, des défauts structuraux initialement présents dans les couches de Germanium et dus à une croissance monocristalline de ces films au-delà de leur épaisseur critique de relaxation plastique. La densité de dislocations traversantes décroît rapidement, alors que les dislocations de misfit tendent à progressivement s'étendre et se structurer pour former un réseau de misfit suivant une direction préférentielle. Ceci étant probablement le résultat d'une relaxation progressive des couches graduelles SiGe à proximité de l'interface initiale Ge/Si. Un état de relaxation total des couches graduelles de SiGe les rendrait difficilement utilisables pour des applications technologiques en raison d'une part, de la présence de défauts structuraux que nous avons décrit comme pouvant être des pièges pour les porteurs de charge (trous et électrons), mais d'autre part, par l'incapacité des ces couches à induire une contrainte de compression uniaxiale sur un canal Silicium lors de leur incorporation dans les régions Source et Drain de transistors pMOS. En revanche, nous avons pu observer précédemment (Figure 3.19) qu'une partie d'atomes de Germanium semblent diffuser au-delà de la zone étendue de dislocations de misfit laissant suggérer à un état de contrainte de compression biaxiale de cette couche ultra-fine.

L'optimisation d'une étape de gravure chimique est donc nécessaire afin de contrôler le retrait sélectif de la « zone indésirable » jusqu'à une profondeur et une concentration atomique en Germanium bien déterminées.

## II. Procédé de gravure humide de couches graduelles Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>

La fabrication de couches graduelles SiGe à partir de sources solides Germanium sacrificielles nécessite, après recuit thermique d'interdiffusion, le retrait sélectif du Germanium ou des régions SiGe fortement enrichies par cet élément. Nous avons pu voir dans la partie précédente, que la migration des défauts structuraux au-delà de l'interface originale Ge/Si induisait une contrainte supplémentaire en termes de contrôle de la profondeur d'attaque et donc, de la concentration de Germanium obtenue en fin d'étape. Dans cette partie, nous effectuerons dans un premier point une revue succincte de la littérature présentant les solutions chimiques assurant la gravure humide des matériaux SiGe et, en particulier, celles composées de peroxyde d'Hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Nos justifierons nos choix de solutions par le fait qu'elles doivent permettre de satisfaire aux exigences des procédés de fabrication conventionnels : forte sélectivité par rapport au Silicium et à son oxyde, mais également aux couches SiGe à faible teneur en Germanium, vitesse d'attaque importante et état de surface relativement peu rugueux. Nous présenterons le processus d'attaque chimique en phase humide de couches graduelles SiGe que nous avons pu développer en nous basant sur un protocole expérimental rigoureux et une calibration des vitesses de gravure déterminées à partir de substrats virtuels SiGe. Finalement, nous effectuerons un bilan des résultats obtenus et nous discuterons de la possibilité de l'utilisation alternative de sources solides Germanium polycristallines en remplacement, des films monocristallins.

### II.1 L'attaque chimique sélective de matériaux SiGe

La gravure humide du Germanium et des alliages SiGe a fait l'objet de nombreuses études et de nombreuses solutions chimiques ont été référencées [KERN78], [GHAN88]. La majorité des réactifs assurant une très bonne sélectivité avec le Silicium, ainsi que son oxyde, sont généralement composés de peroxyde d'Hydrogène, plus communément connue sous le nom d'eau oxygénée. La première étude détaillée de la gravure du Germanium à partir de ce réactif a été effectuée en 1957 par G. S. Supin [SUPIN59]. La réaction du Germanium avec une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> induit une oxydation de la surface du matériau suivant deux étapes (équation 4.1).



L'oxyde de Germanium étant soluble en milieu aqueux [HARV58], la gravure de cet élément s'effectue donc par une oxydation continue de la surface dont dépend de plus la cinétique de la réaction [SUPIN57]. Au cours de sa thèse de doctorat, John McCaslin Heck [HECK01] a effectué une étude complète de l'attaque chimique de couches polycristallines de Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) à partir de solutions de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> saturées à 30 %. Une variation exponentielle de la vitesse de gravure

avec la teneur en Germanium a pu être clairement mise en évidence ainsi qu'une sélectivité extrêmement importante par rapport au Silicium et à son oxyde, mais également aux alliages SiGe de teneurs en Germanium inférieures à 60 at.%, valeur à partir de laquelle la vitesse de la réaction peut être considérée comme négligeable. L'augmentation de la température amplifie de plus la cinétique de gravure.

Bien que pouvant satisfaire aux exigences précédemment énoncées dans le cas du Germanium et/ou des couches de SiGe fortement enrichies en Germanium, l'utilisation de solutions d'attaque chimique à base de peroxyde d'Hydrogène seul n'est pas adaptée à notre cas d'étude. En effet, la très forte sélectivité de ce réactif pour des compositions inférieures à 60 at.% représente une réelle barrière puisque nous devons pouvoir contrôler la gravure jusqu'à des teneurs en Germanium voisines de 20 at.% à 30 at.%. La cinétique d'attaque pourrait être améliorée en augmentant fortement la température de la solution, ce qui entraînerait alors une importante dégradation de l'état de surface. La formation d'une couche d'oxyde est de plus inévitable et nécessite un retrait dans une solution de HF. L'étape de gravure perdrait alors son caractère sélectif sur l'oxyde de Silicium.

En revanche, l'ajout de réactifs à une certaine dilution peut permettre une dissolution accélérée de l'oxyde de Germanium [SUPIN57]. Dans une publication de 1992, Johnson et al. [JOHN92] ont étudié la gravure humide d'alliages  $Si_{1-x}Ge_x$  polycristallins en utilisant des solutions composées de  $H_2O_2$  et d'autres réactifs tels que l'hydroxyde d'ammonium ( $NH_4OH$ ), l'acide nitrique ( $HNO_3$ ), l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) ou encore l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ). Les auteurs ont montré dans leurs travaux que le mélange  $NH_4OH : H_2O_2 : H_2O$ , plus connu sous la référence SC1 (« Standard Cleaning 1 »), permettait d'obtenir la plus grande sélectivité par rapport au Silicium et à son oxyde ainsi qu'une cinétique de gravure relativement élevée pour une dilution 1 : 1 : 5. De plus, l'acide nitrique et l'acide sulfurique ne réagissent pas suffisamment rapidement avec l'oxyde formé en cours de réaction pour l'empêcher de perdurer en fin d'attaque. L'acide phosphorique est particulièrement adapté pour la gravure de matériaux SiGe fortement enrichis en Germanium, mais la cinétique est beaucoup trop faible en deçà des teneurs inférieures à 40 at.%. La variation de la vitesse d'attaque avec la composition est exponentielle, cette propriété ayant été récemment confirmée [HECK01], [ABBA06] et peut être d'une importance particulière pour la détermination des temps de gravure de couches graduelles SiGe nécessaires pour obtenir la concentration de Germanium désirée en surface.

D'autres solutions chimiques permettent la gravure humide du Germanium et des alliages SiGe, c'est le cas par exemple des mélanges  $HNO_3 : HF : H_2O$ ,  $HNO_3 : HF : CH_3COOH$  ou encore  $H_2O_2 : HF : CH_3COOH$  [HECK01] (l'acide acétique permet de « lisser » la surface au cours de la réaction [GHAN88]) qui sont fortement sélectifs par rapport au Silicium, mais n'évitent pas le retrait de son oxyde en raison de la présence de HF.



Finalement, la solution SC1 paraît être la plus adaptée aux besoins de notre étude bien qu'une légère dégradation de la surface puisse être constatée notamment dans le cas des forts taux de Germanium [KOYA90].

## II.2 Protocole expérimental

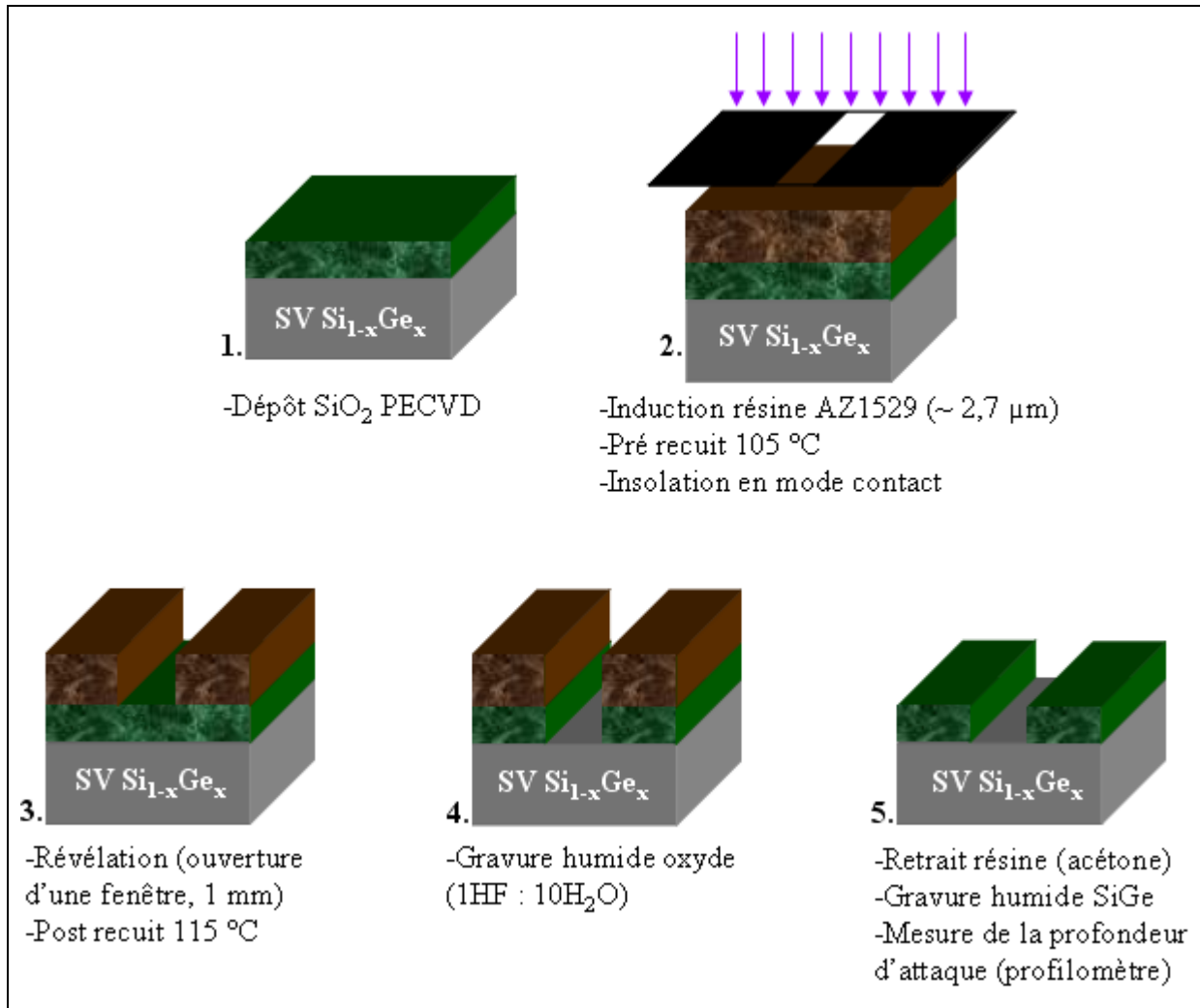
Le contrôle précis de la gravure humide de couches graduelles SiGe nécessite le développement d'un procédé rigoureux de traitements chimiques des échantillons après recuit thermique d'interdiffusion. La vitesse d'attaque de la réaction doit ainsi être calibrée en fonction de la concentration en Germanium. Afin de déterminer la dépendance de la cinétique de gravure du mélange  $1\text{NH}_4\text{OH} : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 5\text{H}_2\text{O}$  avec la composition, des substrats virtuels de teneurs en Germanium variant de 20 at.% à 85 at.% ont été fabriqués au CEA-LETI (à partir de substrats Silicium 200 mm). Des substrats de Silicium et de Germanium (100 mm de diamètre) ont également été utilisés pour évaluer la variation de la vitesse d'attaque dans la gamme complète de concentration. Les caractéristiques de tous les échantillons de référence sont données dans le Tableau 4.1.

Type de substrat	Orientation	Epaisseur (substrats virtuels, $\mu\text{m}$ )	Dopage (Bore $\text{cm}^{-3}$ )
Silicium	(001)	-	$10^{15}$
SV $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$	(001)	0,8	-
SV $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$	(001)	0,8	-
SV $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}$	(001)	0,8	-
SV $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$	(001)	0,8	-
SV $\text{Si}_{0,15}\text{Ge}_{0,85}$	(001)	0,48	-
Germanium	(001)	-	$10^{15}$

**Tableau 4.1 :** Caractéristiques des substrats (massifs et virtuels) utilisés pour déterminer la variation de la cinétique de gravure en fonction de la teneur en Germanium d'une solution SC1 diluée en 1 : 1 : 5.

Les différentes plaques ont par la suite été découpées en échantillons de  $\sim 2 \times 2 \text{ cm}^2$  d'aire qui furent traités suivant différentes étapes d'un simple processus de photogravure que nous avons développé et dont le schéma simplifié est représenté sur la Figure 4.4. Il est à noter qu'après dépôt de l'oxyde PECVD ( $\sim 300 \text{ nm}$ ), un traitement HMDS a été effectué afin d'améliorer l'adhérence de la résine photosensible. Le mélange SC1 1 : 1 : 5 a été préparé à partir de solutions  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$  standards saturées à 30 %. Nous avons pris soin de laisser reposer les solutions pendant une heure avant de procéder aux étapes de gravure. Les échantillons ont été placés dans des béciers contenant les réactifs sous agitation magnétique à  $19,5 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  pour observer l'influence de la température (qui a été contrôlée tout au long de la gravure avec une précision de  $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sur la cinétique d'attaque et l'évolution de l'état de surface. Des immersions

successives ont été effectuées. La mesure de la profondeur de gravure entre chacune d'entre elles à été effectuée à partir d'un profilomètre mécanique TENCOR KLA (précision  $\pm 10$  nm). Elle assure ainsi l'évaluation précise et rigoureuse du taux de gravure à partir d'une simple régression linéaire de l'évolution de la profondeur mesurée en fonction du temps d'attaque qui a pu varier de quelques minutes à plusieurs heures suivant la composition des couches de SiGe.



**Figure 4.4 :** Représentation simplifiée des différentes étapes technologiques du procédé de photogravure de matériaux SiGe développé au LAAS-CNRS.

Un point critique du procédé concerne la décomposition, mal connue, du peroxyde d'Hydrogène (équation 4.2).

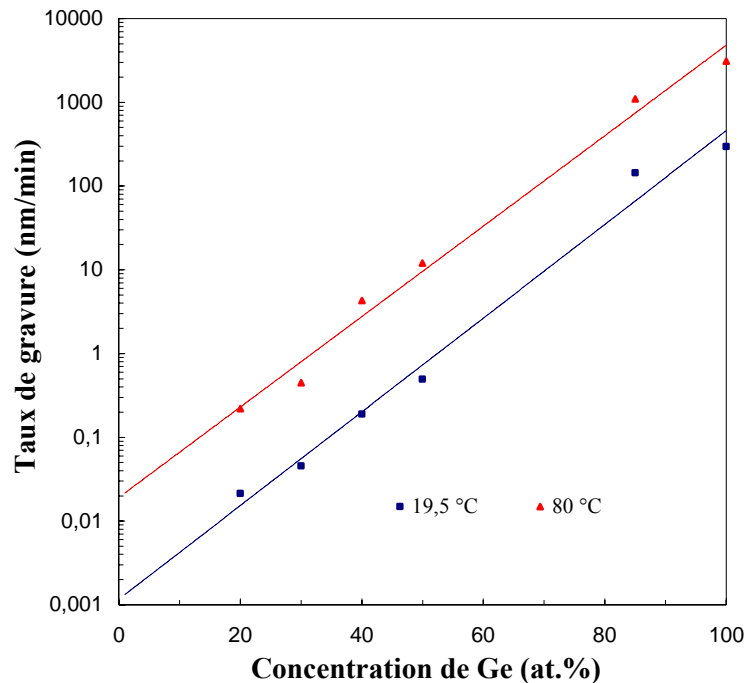


En effet, lorsque la concentration de la solution devient inférieure à 5 %, la vitesse de gravure du Germanium montre une très forte réduction [SUPIN57]. Cependant, John McCaslin Heck a pu

observer que les variations du taux d'érosion du Germanium à 90 °C étaient négligeables entre 2 et 20 heures de traitement chimique, justifiant alors que la limite de décomposition n'était pas atteinte [HECK01]. Ainsi, ne dépassant pas ces températures et ces durées d'attaque, nous ne serons donc pas affectés par ce problème.

## II.3 Variations du taux de gravure, application à l'attaque chimique de couches graduelles SiGe

### II.3.1 Vitesse d'érosion, sélectivité et état de surface



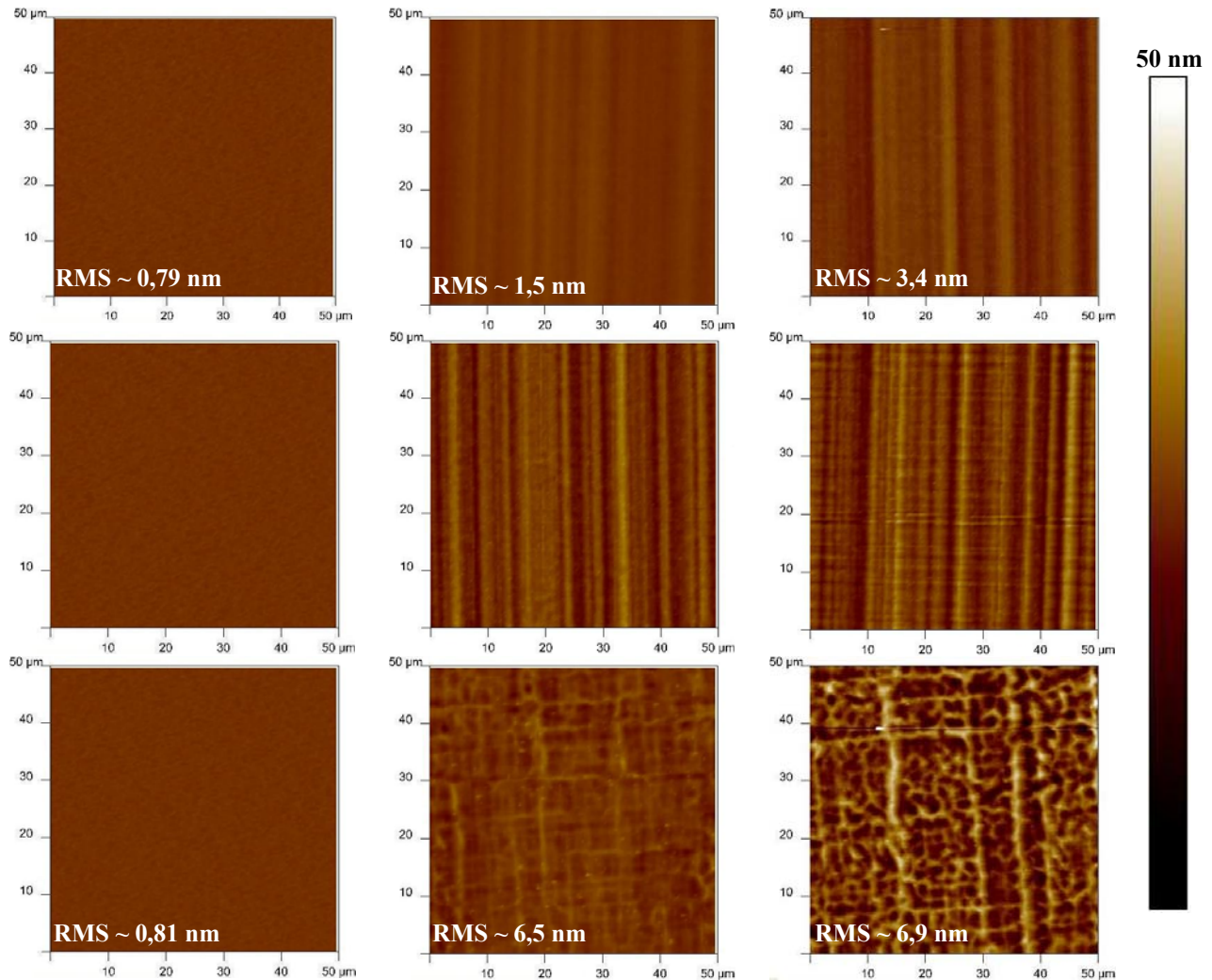
**Figure 4.5 :** Variations de la vitesse d'érosion en fonction de la composition en Germanium du mélange SC1 1 : 1 : 5 à température ambiante (19,5 °C, carrés bleus) et 80 °C (triangles rouges). Les courbes discontinues représentent le fit des valeurs expérimentales à partir de fonctions exponentielles.

Comme nous pouvons le prévoir au vue des résultats de la littérature, la dépendance du taux de gravure en fonction de la composition des alliages SiGe est exponentielle (Figure 4.5). Nos résultats sont de plus en très bon accord avec les expérimentations de John McCaslin Heck [HECK81] effectuées à 90 °C à partir d'une solution chimique et d'une dilution identiques. Ainsi, la réaction ne semble pas être dépendante de l'état monocristallin ou polycristallin des films initiaux. En revanche, nous avons pu relever d'importants écarts avec les valeurs expérimentales de Johnson et al. [JOHN92], sans que nous ne puissions donner d'explication claire.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 4.5, la solution chimique SC1 est extrêmement sélective par rapport au Silicium (nous n'avons pas représenté sur le graphique de valeur expérimentale, en effet, en raison du très faible taux d'érosion de ce matériau, il fut difficile d'estimer avec une bonne précision la vitesse de gravure), mais également aux alliages SiGe. Par exemple, le rapport des vitesses d'érosion entre le Germanium pur et une composition SiGe à 50 at.% est supérieur à 260 à 85 °C. Il peut alors être possible de contrôler la fin de la gravure à une concentration donnée lors du traitement chimique de couches graduelles SiGe en utilisant les dépendances du taux d'érosion comme courbes de calibration. A partir d'un échantillon témoin, nous avons pu confirmer que l'érosion de couches de SiO<sub>2</sub> était pratiquement négligeable à température ambiante, et approximativement voisine de 0,06 nm/min. Il est également intéressant de constater, pour les deux températures étudiées, une légère diminution de l'accélération du taux de gravure au-delà de 85 at.% (Figure 4.5). Cette observation peut être expliquée par le fait que de 20 at.% à 85 at.%, les matériaux d'étude étaient composés de substrats virtuels SiGe alors qu'à 100 at.%, un substrat massif de Germanium pur légèrement dopé Bore était considéré. Les substrats virtuels contiennent une plus grande densité de défauts structuraux qu'un matériau massif. Ainsi la réaction peut être sélective et accélérée par la présence de dislocations. Le dopage Bore peut également ralentir la cinétique de gravure en réduisant le nombre d'électrons disponibles pour la réaction chimique [JOHN92]. Cependant, dans notre cas d'étude, les concentrations de Bore considérées sont particulièrement faibles et leur effet sur la vitesse d'attaque peut être considéré comme négligeable.

Afin d'observer l'évolution de l'état de surface en fonction de la composition et de la température d'attaque chimique, des analyses AFM ont été effectuées sur des échantillons traités à température ambiante et à 80 °C pendant des durées équivalentes pour chaque composition. Nous avons représenté sur la Figure 4.6 les résultats obtenus pour des substrats virtuels SiGe à 40 at.% (première ligne), 50 at.% (deuxième ligne) et 85 at.% (troisième ligne) de teneurs en Germanium. L'aire de la zone analysée a été volontairement étendue à 50 µm de côté dans le but de clairement mettre en évidence l'apparition des défauts structuraux. Dans le cas des alliages possédant les plus faibles concentrations atomiques de Germanium (i.e. 20 at.% et 30 at.%), les variations de la rugosité de surface sont relativement faibles (de 0,4 à 0,5 nm à 80 °C) et les images obtenues n'ont pas été représentées afin de ne pas surcharger la figure. Une dégradation de l'état de surface est nettement mise en évidence et s'amplifie avec la température de la solution chimique. En effet, nous pouvons observer l'apparition des réseaux de dislocations de misfit alors qu'ils ne sont pas visibles avant gravure sur les substrats virtuels préalablement polis par CMP (Figure 4.6, première colonne). Il semble donc que l'hypothèse d'une sélectivité de l'attaque chimique à partir de solutions SC1 sur les défauts structuraux inclus dans les couches de SiGe puisse être vérifiée et semble même s'amplifier avec la température de la solution entraînant alors une dégradation importante de l'état de surface des matériaux. De plus, les analyses AFM effectuées sur les échantillons gravés et issus d'un substrat de Germanium massif ne montrent qu'une très légère dégradation de la rugosité en surface après attaque chimique.

En conclusion, bien que l'augmentation de la température accélère la cinétique de la réaction, il est évident que la gravure des couches graduelles SiGe à partir de solutions chimiques SC1 doit être effectuée à température ambiante afin de limiter le plus possible la dégradation de l'état de surface qui paraît toutefois être inévitable en raison d'une part, des fortes densités de défauts structuraux mises en évidence précédemment par TEM, et des importantes concentrations de Germanium considérées.



**Figure 4.6 :** Images AFM montrant l'évolution de l'état de surface avant (première colonne) et après gravure dans une solution chimique SC1 1 : 1 : 5 à 19,5 °C (deuxième colonne) et 80 °C (troisième colonne) de substrats virtuels  $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}$  (première ligne),  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  (deuxième ligne),  $\text{Si}_{0,15}\text{Ge}_{0,85}$  (troisième ligne). Les évolutions des rugosités de surface RMS sont également données.

### II.3.2 L'attaque chimique sélective de couches graduelles SiGe

La dépendance exponentielle de la vitesse de gravure en fonction de la composition peut être utilisée pour déterminer la durée d'attaque nécessaire à l'obtention d'une certaine teneur en

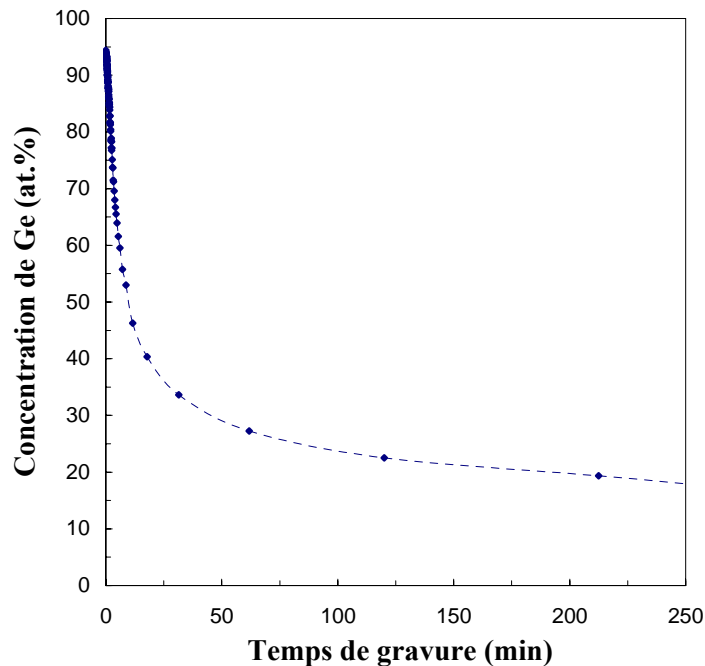
Germanium en surface lors du traitement chimique de matériaux SiGe à teneurs décroissantes en Germanium. La variation exponentielle de la vitesse d'érosion à 19,5 °C (Figure 4.5, courbe discontinue bleue) s'écrit sous la forme :

$$v = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(0,13 \cdot x_{\text{Ge}}) \quad \text{(Equation 4. 3)}$$

où  $v$  est le taux de gravure exprimé en nm/min. L'équation 4.3 appliquée à un profil de concentration du Germanium en fonction de la profondeur peut alors permettre de déterminer simplement la durée d'attaque chimique nécessaire pour atteindre la concentration désirée à une certaine profondeur à partir de l'intégration de l'inverse de la vitesse d'érosion donnée par l'équation 4.4 :

$$t = \int_0^{z_m} \frac{1}{v} \cdot dz \quad \text{(Equation 4. 4)}$$

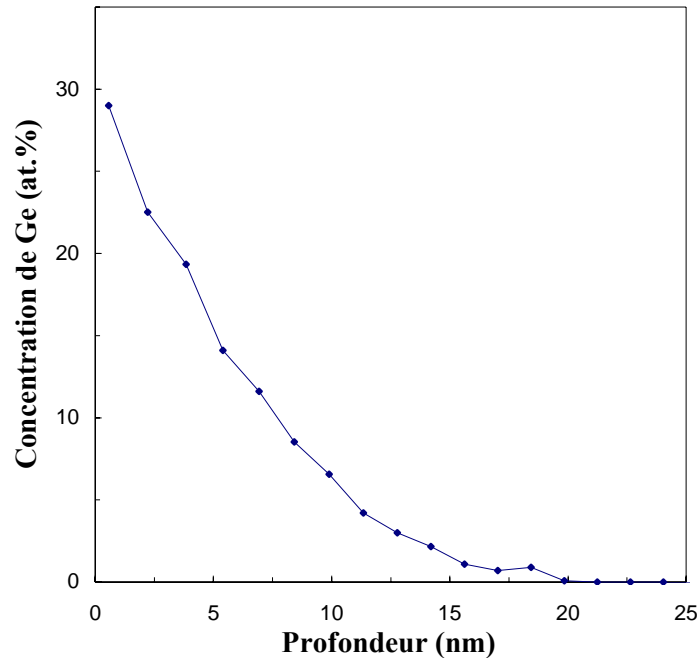
où  $t$  est le temps de gravure et  $z$  la profondeur respectivement exprimés en min et nm.



**Figure 4.7 :** Evolution estimée de la concentration de Germanium en surface en fonction du temps de traitement chimique dans une solution SC1 1 : 1 : 5 à température ambiante d'un échantillon de la structure S0B0 préalablement recuit à 900 °C 30 min.

Nous avons appliqué ces deux équations à un échantillon précédemment recuit à 900 °C 30 min et dont le profil SIMS de Germanium est superposé avec le cliché TEM correspondant sur la Figure 3.19. Notre choix s'est porté sur cet échantillon puisqu'il s'agit de celui dont le gradient de Germanium est le plus étendu. La variation estimée à partir des équations 4.3 et 4.4 de la

concentration de Germanium en surface en fonction du temps d'érosion est schématisée sur la Figure 4.7. En raison de la très forte sélectivité de la solution chimique SC1, la fraction de Germanium diminuera très rapidement et le temps de traitement nécessaire pour atteindre 40 at.% en surface est évalué proche de 15 minutes.

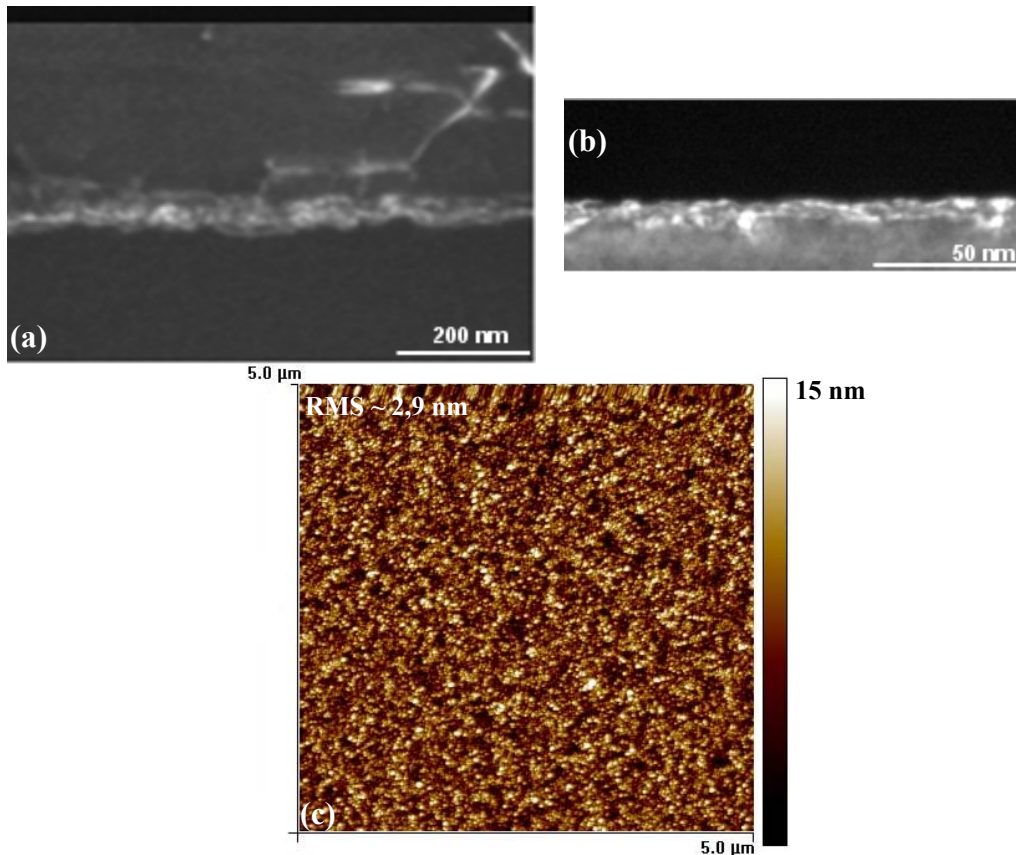


**Figure 4.8 :** Profil SIMS de concentration du Germanium après 15 minutes d'attaque chimique dans une solution SC1 1 : 1 : 5.

Afin de tester la validité de notre procédure, nous avons traité chimiquement l'échantillon en suivant le procédé de photogravure schématisé sur la Figure 4.4 à partir d'une solution SC1 1 : 1 : 5 à température ambiante et pendant une durée de 15 minutes. Il est à noter qu'en fin d'attaque, une fine couche d'oxyde (~ 2-3 nm) a pu être observée par TEM et a été par la suite sélectivement retirée dans une solution de HF dilué. Finalement, l'échantillon gravé a été analysé par SIMS (méthodologie  $MC_2^+$ , Figure 4.8), TEM et AFM (Figure 4.9).

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 4.8, la concentration maximale en surface est voisine de 30 at.% et décroît progressivement sur une vingtaine de nanomètres. Nous avons préalablement déterminé, à partir des équations 4.3 et 4.4 et de la Figure 4.7, le temps de gravure nécessaire pour obtenir une fraction de Germanium en surface proche de 40 at.% (~ 15 minutes). La présence de nombreux défauts structuraux à proximité de l'interface originale avant traitement chimique (Figure 4.9a) a pu accélérer localement la cinétique de la réaction en provoquant donc une légère surgravure. De plus, la décroissance de 40 at.% à 30 at.% de teneurs en Germanium avant attaque chimique s'effectue sur seulement quelques nanomètres (Figure 3.19) et il est donc très difficile de contrôler l'arrêt de la gravure au nanomètre près. De si faibles

écarts de profondeur sont difficilement discernables par profilométrie mécanique. Les observations effectuées par TEM (section transverse Figure 4.9b, les vues planes ne sont pas représentées) après gravure montrent la persistance des défauts structuraux (dislocations de misfit) sur quelques 10 nm laissant supposer à une relaxation au moins partielle de la couche graduelle SiGe. Une légère ondulation de la surface est également observée et est due à une dégradation de l'état de surface (augmentation de la rugosité) comme le montrent les analyses AFM (Figure 4.9c), bien qu'une très bonne homogénéité puisse être constatée.



**Figure 4.9** : Images TEM en « cross-section » (clichés CEMES, champ sombre faisceau faible, WBDF, [400]) avant (a) et après (b) gravure sélective pendant 15 minutes d'un échantillon de la structure S0B0 initialement recuit à 900 °C 30 min. L'image obtenue par analyse AFM après attaque est également représentée (c).

## II.4 Discussion et alternatives

A partir d'une solution SC1 diluée en 1 : 1 : 5 nous avons établi un procédé de gravure d'alliages SiGe avec une excellente sélectivité par rapport au Silicium, à son oxyde mais également aux films SiGe pour des faibles teneurs en Germanium (< 30 at.%). La dépendance exponentielle du taux de gravure en fonction de la composition peut être utilisée pour calibrer la durée d'attaque nécessaire afin d'obtenir une certaine concentration de Germanium en surface lors des traitements chimiques des couches graduelles SiGe. Nous avons pu systématiquement

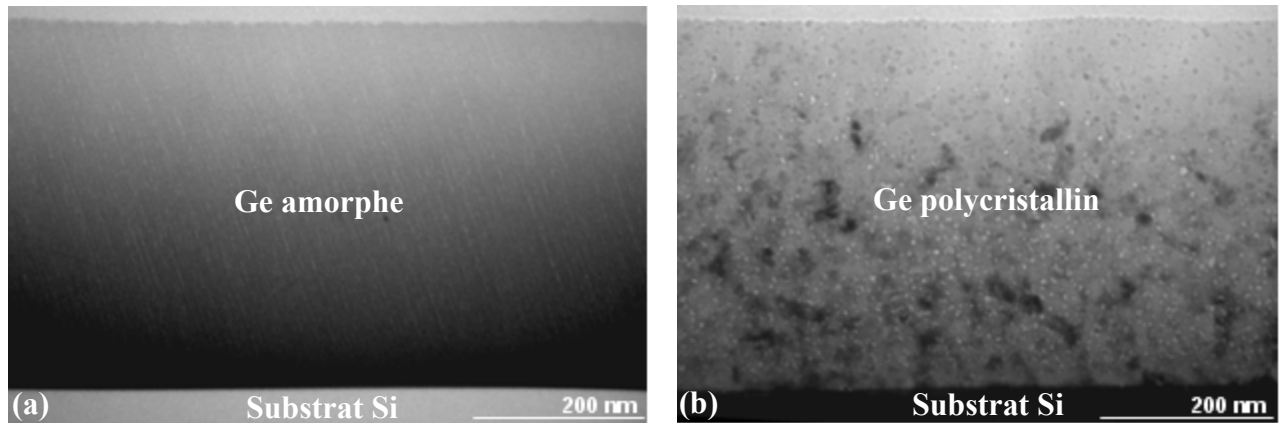


constater une dégradation de l'état de surface en fin de gravure nous laissant suggérer à une optimisation du procédé en utilisant par exemple de nouvelles solutions bien que le mélange SC1 soit particulièrement adapté aux besoins de notre étude.

Lors des recuits d'interdiffusion Ge-Si, nous avons montré précédemment que les défauts structuraux, initialement présents dans la couche de Germanium et dus à une croissance monocristalline du Germanium au-delà de l'épaisseur critique de relaxation plastique, tendent à se déplacer au travers de l'interface originale Ge/Si en raison d'une probable relaxation continue des couches graduelles SiGe formées en cours de recuit. La gravure de ce type de couche semble pouvoir être contrôlée à partir de notre procédé à quelques pourcentages atomiques près de Germanium. Nous avons pu voir (Figure 4.8) que seule une infime partie du Germanium paraît avoir diffusé au-delà de la zone des défauts structuraux. Ainsi, il semble que l'utilisation de sources solides sacrificielles recuites dans des conditions classiques conduit en fin de gravure à la formation de couches graduelles SiGe au moins partiellement relaxées. Cette hypothèse ne peut cependant être confirmée qu'à partir de mesures DRX et/ou spectroscopie Raman que nous n'avons pas effectuées, mais qui sont cependant nécessaires.

Afin d'améliorer la qualité structurale et l'état de contrainte des couches graduelles, une optimisation des procédés de dépôt de films monocristallins de Germanium et des étapes de recuit (par exemple budget thermique important dans un temps très court) paraît être indispensable pour des applications technologiques.

Une solution alternative pour limiter, voire éviter, la multiplication et la propagation des défauts structuraux tels que les dislocations de misfit pourrait être l'utilisation de sources solides de Germanium polycristallin. En effet, nous avons brièvement présenté précédemment les travaux d'auteurs ayant utilisé au cours de leurs expérimentations de fines couches de Germanium polycristallin implantées Bore pour la réalisation de jonctions électriques surélevées en SiGe graduels par interdiffusion Ge-Si [RANA02-1], [RANA02-2], [TAKE02]. Bien que la méthodologie de caractérisation de l'interdiffusivité puisse être contestable, les performances électriques des dispositifs fabriqués sont incontestables [RANA02-2]. Dans une publication de 1993, Park et al. [PARK93] ont utilisé des films de Germanium polycristallins comme sources solides sacrificielles du Bore dans le Silicium afin de former des jonctions électriques ultra-minces p+/n. Après recuit RTA à 900 °C 1 min et retrait sélectif du Germanium dans 1 solution SC1 1 : 1 : 5 pendant 5 minutes, les auteurs ont observé par SIMS au-delà de la région polycristalline et dans une zone libre de défauts structuraux, la présence d'atomes de Germanium sur quelques dizaines de nanomètres avec une concentration maximale en surface supérieure à 15 at.%, nous laissant supposer à la possibilité de former des couches graduelles SiGe de bonne qualité structurale à partir de ce type de matériaux.

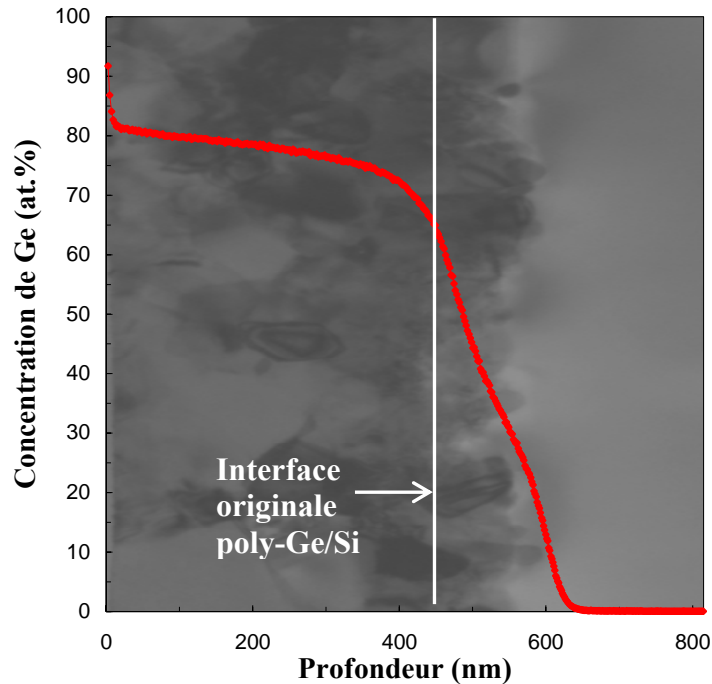


**Figure 4.10** : Images TEM en « cross-section » (cliché CEMES, champ clair, « off-Bragg » (a) et axe de zone (b)) d'une couche de Germanium déposée par évaporation sous vide avant (a) et après (b) recuit de cristallisation à 450 °C 60 min. A noter que les pores sombres sont dus à des défauts de préparation.

Ces résultats issus de la littérature nous ont incités à effectuer des essais à partir de couches de Germanium polycristallines. Dans ce sens, un dépôt de Germanium (~ 430 nm) a été réalisé au LAAS-CNRS par évaporation sous vide. Les observations TEM (Figure 4.10a) ont montré qu'en fin de croissance, la couche était amorphe et structurée sous forme colonnaire fortement poreuse. Un recuit à 450 °C 60 min a permis la polycristallisation complète du film de Germanium, mais avec la formation de nombreuses cavités présentes dans tout le volume des couches. Les analyses TEM effectuées en champ sombre, faisceau faible (non représentées ici) ont permis de montrer l'absence totale de défauts structuraux, hormis les joints de grain constituant le polycristal, en particulier à proximité de l'interface poly-Ge/Si (pas de dislocations de misfit). Finalement, un recuit classique à 900 °C 60 min a été réalisé sur un échantillon qui a par la suite été caractérisé par TEM et SIMS (Figure 4.11).

La détermination de l'évolution de la concentration de Germanium en fonction de la profondeur permet de constater une très forte interdiffusivité Ge-Si qui peut être associée à la présence initiale des cavités, et donc à la sursaturation en lacunes du matériau non recuit, l'interdiffusion s'effectuant principalement par mécanisme lacunaire comme nous l'avons vu précédemment. L'état polycristallin du Germanium peut également en être une cause, la présence de joints de grains pouvant accélérer localement l'interdiffusion [PHIL91]. Nous pouvons de plus observer qu'une partie relativement importante d'atomes de Germanium (jusqu'à ~ 30 at.%) semble avoir diffusé au-delà de la région polycristalline sur plusieurs dizaines de nanomètres. Il est cependant à noter qu'en raison de l'état polycristallin du matériau, l'estimation de l'échelle des profondeurs a pu être faussée. En effet, la vitesse d'érosion du faisceau d'ions primaires pouvant varier par rapport à un monocristal [SIMST04]. Les observations TEM en champ sombre, faisceau faible, n'ont pas mis en évidence la formation de défauts structuraux hors de la zone polycristalline. L'absence pratiquement totale de cavités a pu également être constatée, elles semblent s'être agglomérées et avoir diffusé vers la surface pour se recombinaison. En revanche, les

grains se sont élargis de façon inhomogène en cours de recuit thermique ainsi que leur extension à travers l'interface originale. Cependant, il est intéressant de constater sur le cliché TEM de la Figure 4.11 des zones de contrastes au-delà de la région polycristalline qui pourraient être associées à des champs de contrainte bien qu'étant non réguliers. Mais encore une fois, cette constatation nécessiterait un approfondissement par des mesures DRX.



**Figure 4.11** : Superposition du profil de concentration du Germanium d'un échantillon issu d'une couche de Germanium polycristalline et recuit à 900 °C 60 minutes sur l'image obtenue par l'analyse TEM en « cross-section » (cliché CEMES, champ clair, axe de zone) de ce même échantillon. Les différences de contrastes observées peuvent être associées à diverses orientations des grains dans la zone polycristalline.

Bien qu'étant encore à l'état d'expérimentations et de tests, l'utilisation de sources solides Germanium polycristallin pourrait être une alternative pour la fabrication de couches graduelles de bonne qualité structurale. Le matériau que nous avons utilisé pour nos premiers essais n'est que d'une médiocre qualité et nécessiterait l'optimisation du procédé de dépôt notamment par CVD ainsi que des étapes de recuit afin de limiter la croissance et l'extension des grains. La diffusion, et donc l'interdiffusion, dans un polycristal n'est que peu comparable au même processus dans un matériau monocristallin et les méthodes de caractérisations chimiques et structurales doivent être ajustées. Une étude complète de l'interdiffusion à partir de ce type de matériau doit être effectuée en prenant comme référence les développements que nous avons présentés dans le précédent chapitre.

L'optimisation du procédé de gravure n'est pas aisée, en effet, nous avons pu observer lors de tests préliminaires une extrême dégradation de l'état de surface avec des rugosités RMS pouvant dépasser 20 nm. Une des principales raisons est probablement l'inhomogénéité des grains constituant le cristal.

Finalement, les couches de Germanium polycristallines peuvent être une très bonne alternative pour la fabrication de couches graduelles SiGe, de nombreux développements sont en revanche encore nécessaires.

### III. Conclusion du chapitre

La croissance monocristalline de couches de Germanium sur Silicium au-delà de l'épaisseur de relaxation plastique induit la génération d'importantes densités de défauts structuraux (dislocations traversantes et de misfit) initialement localisées dans les films de Germanium. Nous avons pu montrer, à partir d'observations TEM, une réduction rapide du nombre de dislocations traversantes au cours des recuits d'interdiffusion. En revanche, les dislocations de misfit tendent à se multiplier et à se propager à travers l'interface Ge/Si originale sur une certaine épaisseur, laissant supposer à une relaxation des couches graduelles formées au cours des recuits nécessitant alors une optimisation d'un procédé de gravure afin de contrôler la profondeur d'attaque chimique et donc la concentration maximale en surface.

Parmi toutes les solutions chimiques assurant la gravure humide du Germanium et des alliages SiGe, le mélange  $1\text{NH}_4\text{OH} : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 5\text{H}_2\text{O}$  (SC1) paraît être le plus adapté aux besoins de notre étude en raison d'une variation exponentielle du taux d'érosion avec la composition, mais également une très forte sélectivité par rapport au Silicium, à son oxyde mais aussi aux matériaux SiGe de fractions en Germanium inférieures à 30 at.%. Cependant, une dégradation de l'état de surface a pu être relevée notamment lors de l'augmentation de la température de la solution, nécessitant donc le traitement des échantillons à température ambiante. Nous avons utilisé la dépendance exponentielle de la vitesse de gravure pour calibrer, et donc estimer, le temps d'attaque nécessaire permettant de parvenir à une certaine concentration maximale de Germanium en surface lors du traitement, en suivant un simple procédé de photogravure développé au LAAS-CNRS, des couches graduelles obtenues au cours des recuits thermiques d'interdiffusion. Bien que la gravure puisse être contrôlée à quelques nanomètres et quelques pourcentages atomiques près, nous avons pu mettre en évidence la persistance de défauts structuraux dans les couches graduelles SiGe post attaques chimique, seule une faible partie de Germanium ayant diffusé hors des défauts structuraux. Ces constatations nous laissent supposer à une relaxation au moins partielle des couches, mais elles nécessiteraient des investigations approfondies par DRX et/ou spectroscopie Raman. Finalement, les procédés de dépôts et les étapes de recuit doivent être optimisés pour améliorer la qualité structurale des matériaux.

A partir d'une simple couche de Germanium amorphe déposée par évaporation sous vide et polycristallisée à 450 °C 60 min, nous avons montré que l'utilisation de sources solides Germanium polycristallin pourrait être une alternative pour la fabrication de couches graduelles SiGe de bonne qualité structurale. En effet, une partie non négligeable des atomes de Germanium semble diffuser hors des régions polycristallines, dans des zones libres de défauts structuraux. Les observations TEM ont de plus montré l'absence quasi totale de dislocations de misfit avant et après recuit d'interdiffusion ainsi que d'autres défauts structuraux hormis les joints de grain constituant le polycristal. L'état d'avancement des expérimentations à partir de ces matériaux est encore à la phase de tests, mais les premiers résultats que nous avons obtenus à partir d'une

couche de Germanium polycristalline de médiocre qualité cristalline sont cependant prometteurs. Un effort devra cependant être apporté sur les procédés de dépôt de ces films par CVD.

## Références Chapitre 4

- [ABBA06] A. Abbadie, J. M. Hartmann, C. Di Nardo, T. Billon, Y. Campidelli, and P. Besson, *An efficient wet-cleaning of SiGe virtual substrates and of thick, pure Ge layers on Si(001) after a chemical mechanical planarization step*, *Microelec. Eng.*, 83, 1986 (2006).
- [GHAN88] S. K. Ghandhi, and J. E. Ayers, *Chemical Etching of Germanium*, *J. Electrochem. Soc.*, 135(8), 2053 (1988).
- [HALB04] M. Halbwx, *Elaboration et caractérisation de couches de germanium épitaxié sur silicium pour la réalisation d'un photodétecteur en guide d'ondes*, Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, (2004).
- [HARV58] W. W. Harvey, and H. C. Gatos, *The Reaction of Germanium with Aqueous Solutions, I. Dissolution Kinetics in Water Containing Dissolved Oxygen*, *J. Electrochem. Soc.*, 105(11), 654 (1958).
- [HECK01] J. M. Heck, *Polycrystalline Silicon Germanium for Fabrication, Release, and Packaging of Microelectromechanical Systems*, Thèse de doctorat, Université de Berkeley (Californie), (2001).
- [JOHN92] F. S. Johnson, D. S. Miles, D. T. Grider, and J. J. Wortman, *Selective Chemical Etching of Polycrystalline SiGe Alloys with Respect to Si and SiO<sub>2</sub>*, *J. of Elec. Mat.*, 21(8), 805 (1992).
- [KERN78] W. Kern, *Chemical Etching of Silicon, Germanium, Gallium, Arsenide, and Gallium Phosphide*, *RCA Review*, 39, 278 (1978).
- [KOYA90] K. Koyama, M. Hiroi, T. Tatsumi, and H. Hirayama, *Etching characteristics of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloy in ammoniac wet cleaning*, *Appl. Phys. Lett.*, 57(21), 2202 (1990).
- [LUAN99] H. C. Luan, D. R. Lim, K. K. Lee, K. M. Chen, J. G. Sandland, K. Wada, and L. C. Kimerling, *High-quality Ge epilayers on Si with low threading-dislocation densities*, *Appl. Phys. Lett.*, 75(19), 2909 (1999).
- [MATT76] J. W. Matthews, and A. E. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers III. Preparation of almost perfect multilayers*, *J. of Crystal Growth*, 32(2), 265 (1976).
- [PARK93] B. G. Park, C. A. King, D. J. Eaglesham, T. W. Sorsch, B. Weir, H. S. Luftman, and J. Bokor, *Ultrashallow p<sup>+</sup>-n junctions formed by diffusion from an RTCVD-deposited B:Ge layer*, *Proc. SPIE*, 2091, 122 (1993).
- [PHIL91] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Les éditions de physique, ISBN 2-86883-004-8, 472 p. (1991).

[RANA02-1] P. Ranade, H. Takeuchi, V. Subramanian, and T. J. King, *Observation of Boron and Arsenic Mediated Interdiffusion across Germanium/Silicon Interfaces*, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 5(2), G5 (2002).

[RANA02-2] P. Ranade, H. Takeuchi, V. Subramanian, and T. J. King, *A Novel Elevated Source/Drain PMOSFET Formed by Ge-B/Si Intermixing*, *IEEE Electron Device Letters*, 23 (4), 218 (2002).

[SIMST04] *Secondary Ion Mass Spectrometry Theory Tutorial*, <http://pprco.tripod.com/SIMS/Theory.htm>, (2004).

[SUPIN59] G. S. Supin, *Dissolution of monocrystalline germanium in hydrogen peroxide*, *J. of Appl. Chem. of the USSR*, 32(3), 506 (1959).

[TAKE02] H. Takeuchi, P. Ranade, V. Subramanian, and T. J. King, *Observation of dopant-mediated intermixing at Ge/Si Interface*, *Appl. Phys. Lett.*, 80(20), 3706 (2002).





## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Les objectifs principaux de ce travail de thèse consistaient à observer, analyser et modéliser le phénomène d'interdiffusion Ge-Si induit lors de recuits thermiques de sources solides sacrificielles Germanium sur Silicium afin de former des couches graduelles SiGe dont la teneur maximale de Germanium en surface pourrait être contrôlée par un procédé de gravure humide sélectif. Un tel processus de fabrication pourrait être une alternative pour la réalisation de transistors pMOS dont les parties Source et Drain sont composées d'alliages SiGe afin de contraindre uniaxialement le canal de conduction Silicium, et donc augmenter la mobilité des porteurs de charge, comme dans le cas du procédé mis en œuvre par la société INTEL.

Au cours de ce manuscrit, nous avons tout d'abord présenté dans un premier chapitre les évolutions des technologies de la microélectronique ainsi que les problèmes physiques limitant actuellement les performances des composants MOS Silicium. Nous avons détaillé les propriétés structurales et électriques des matériaux SiGe qui peuvent être une alternative pour continuer la diminution de la réduction en taille des dispositifs, le Silicium et le Germanium étant complètement miscibles. De plus, et en raison des différences des paramètres de maille de ces deux matériaux, l'association de ces alliages SiGe avec des substrats ou de fines couches de Silicium induit des contraintes biaxiales lorsque les épaisseurs des films déposés restent inférieures à une épaisseur dite critique. Une couche de SiGe sur un substrat Silicium sera ainsi en compression biaxiale et un film de Silicium épitaxié sur un substrat virtuel SiGe relaxé sera alors en tension biaxiale. La structure de bande des matériaux contraints ainsi que les propriétés de transport électrique en seront donc modifiées, et plus exactement améliorées dans le cas qui nous intéresse. Ainsi, l'ingénierie de contrainte peut permettre la réalisation de composants à haute mobilité, c'est le cas des transistors pMOS avec des régions Source et Drain en SiGe.

L'utilisation de sources solides Germanium peut être une alternative pour la fabrication de jonctions électriques SiGe(p<sup>+</sup>)/Si(n) et présente de nombreux avantages. Il a été cependant indispensable d'effectuer un travail approfondi portant sur la caractérisation chimique par SIMS de couches Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> afin de pouvoir étudier de façon rigoureuse le phénomène d'interdiffusion Ge-Si dans la gamme complète de concentrations en Germanium (i.e. 0 < x < 1). Ainsi, dans le second chapitre, nous avons tout d'abord effectué une étude complète des effets de matrice (non linéarité des réponses SIMS), parasitant de manière irréversible la mesure SIMS lors de la caractérisation de matériaux SiGe dont les teneurs en Germanium dépassent 30 at.%, afin de déterminer les conditions expérimentales les plus adaptées aux besoins de notre étude. Nous avons pu voir que la détection d'ions secondaires polyatomiques Cs<sub>2</sub>Ge<sup>+</sup> positifs présente de nombreux avantages. Ces ions moléculaires sont plus sensibles que les paires CsGe<sup>+</sup>, la variation de leur intensité à une énergie d'impact de 1 keV est de plus linéaire dans la gamme complète de

concentration en Germanium, suggérant ainsi une absence d'effets de matrice qui n'est pas observée lors de l'analyse des ions  $\text{CsGe}^+$ . Nous avons donc développé une méthodologie de quantification du Germanium dans les alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  pour des teneurs (constantes ou graduelles) pouvant varier de 0 à 100 at. %. Cette technique  $\text{MCs}_2^+$  est basée sur la détection des ions secondaires  $\text{Cs}_2\text{Ge}^+$  et  $\text{Cs}_2\text{Si}^+$  lors d'un bombardement Césium à une énergie d'impact de 1 keV et  $45^\circ$  d'angle d'incidence. Pour la première fois à notre connaissance, la méthodologie  $\text{MCs}_2^+$  développée dans ce manuscrit dans le cas des matériaux SiGe, permet d'effectuer une étude fiable, reproductible et complète de l'analyse de l'interdiffusion du Ge-Si sans limite de concentration en Germanium.

Dans le troisième chapitre présentant nos investigations sur ce phénomène de migration atomique, nous avons en premier lieu montré, à partir d'une étude approfondie de la littérature, que la diffusion dans les alliages SiGe ne pouvait être simplement déduite du même phénomène migratoire dans le Silicium. Nous avons également explicité que l'interdiffusion devait être différenciée de l'autodiffusion bien que des similitudes puissent être relevées.

A partir d'un protocole expérimental de caractérisation et d'étude de l'interdiffusion, nous avons mis en évidence que l'augmentation de la concentration en Germanium accélère le phénomène physique. L'évolution en double exponentielle de l'interdiffusivité suggère également qu'un effet supplémentaire, pour les teneurs inférieures à 50 at.%, existe et est probablement celui de l'accélération de l'interdiffusion Ge-Si en présence des dislocations de misfit formées aux interfaces Ge/Si en raison de l'état relaxé des couches de Germanium. Nos observations et hypothèses nous ont permis d'établir une modélisation du processus qui a montré un très bon accord avec nos résultats expérimentaux. De plus, nous avons clairement montré que le dopage Bore in-situ des couches de Germanium ralentit, de manière transitoire, le phénomène de migration atomique en raison d'un possible piégeage des défauts ponctuels interstitiels, induit par la migration atomique de cette espèce et, au second ordre, de la formation de paires immobiles B-Ge. En effet, des recuits thermiques rapides réalisés sous  $\text{NH}_3$  ont permis de suggérer, en analysant l'évolution de « delta-layers » de Bore enterrés dans nos structures, que l'interdiffusion s'effectuait majoritairement par mécanisme lacunaire avec une faible part de mécanisme interstitiel. La fraction d'interstitiels estimée étant voisine de 0,17.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, les analyses effectuées en microscopie électronique à transmission (TEM) ont mis en évidence une réduction rapide du nombre de dislocations traversantes au cours des recuits d'interdiffusion. En revanche, les dislocations de misfit tendent à se multiplier et à se propager à travers l'interface Ge/Si originale sur une certaine épaisseur, laissant supposer à une relaxation des couches graduelles formées au cours des recuits, confirmant ainsi nos hypothèses sur l'influence de ces défauts structuraux sur l'interdiffusion.

Nous avons pu développer un procédé de gravure humide rigoureux à partir du mélange  $1\text{NH}_4\text{OH} : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 5\text{H}_2\text{O}$  (SC1) qui est fortement sélectif par rapport au Silicium, à son oxyde, mais aussi aux matériaux SiGe de fractions en Germanium inférieures à 30 at.%. La dépendance exponentielle de la cinétique de gravure nous a permis de calibrer, et donc d'estimer, le temps d'attaque nécessaire permettant de parvenir à une certaine concentration maximale de Germanium en surface lors du traitement chimique des couches graduelles obtenues au cours des recuits thermiques d'interdiffusion. La persistance de défauts structuraux résiduels observés dans les couches graduelles SiGe post attaque chimique nous a laissé supposer à une relaxation au moins partielle des couches, nécessitant donc une optimisation des procédés de dépôts et des étapes de recuit pour améliorer la qualité structurale des matériaux.

En perspective, nous avons finalement vu que l'utilisation de sources solides Germanium polycristallin pourrait être une alternative pour la fabrication de couches graduelles SiGe de bonne qualité structurale. En effet, une partie non négligeable des atomes de Germanium semble diffuser hors des régions polycristallines, dans des zones libres de défauts structuraux. Les observations TEM ont de plus montré l'absence quasi totale de dislocations de misfit avant et après recuit d'interdiffusion, ainsi que d'autres défauts structuraux hormis les joints de grain constituant le polycristal. L'état d'avancement des expérimentations à partir de ces matériaux est encore à la phase de tests, mais les premiers résultats, que nous avons obtenus à partir d'une couche de Germanium polycristalline de médiocre qualité cristalline, sont cependant prometteurs.

Au cours de nos travaux, nous avons pu établir une base de données conséquente, décrire et modéliser un phénomène physique complexe de la manière la plus rigoureuse possible. Bien que de nombreux développements soient encore nécessaires pour améliorer la qualité des analyses SIMS, la méthodologie de caractérisation SIMS  $\text{MCs}_2^+$  que nous avons pu développer, ce point n'étant pas initialement prévu au commencement de cette thèse, semble prometteuse, d'autant plus que les matériaux SiGe seront désormais de plus en plus présents dans les technologies de la microélectronique. Même si les couches graduelles que nous avons fabriquées ne sont pas encore d'une qualité optimale pour être intégrées dans des dispositifs, nous espérons que ce manuscrit sera d'une aide précieuse pour la continuation de ces travaux, notamment dans les cas des investigations effectuées à partir de couches de Germanium polycristallin.

## **Bibliographie générale**

## Bibliographie générale

[ABBA06] A. Abbadie, J. M. Hartmann, C. Di Nardo, T. Billon, Y. Campidelli, and P. Besson, *An efficient wet-cleaning of SiGe virtual substrates and of thick, pure Ge layers on Si(001) after a chemical mechanical planarization step*, Microelec. Eng., 83, 1986 (2006).

[ANTO90] A. Antonelli, and J. Bernholc, *Pressure and strain effects on diffusion*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 163, 523 (1990).

[ARM97] C. Armand, communication privée, (1997).

[AUB05] D. B. Aubertine, and P. C. McIntyre, *Influence of Ge concentration and compressive biaxial stress on interdiffusion in Si-rich SiGe alloy heterostructures*, J. of Appl. Phys., 97, 013531 (2005).

[AZIZ97] M. J. Aziz, *Thermodynamics of diffusion under pressure and stress: Relation to point defect mechanisms*, Appl. Phys. Lett., 70(21), 2810 (1997).

[AZIZ01] M. J. Aziz, *Stress effects on defects and dopant diffusion in Si*, Mat. Sci. in Sem. Proc., 4, 397 (2001).

[BARI93] J. M. Baribeau, *X-ray reflectometry study of interdiffusion in Si/Ge heterostructures*, J. of Appl. Phys., 74(6), 3805 (1993).

[BEAN84] J. C. Bean, L. C. Feldman, A. T. Fiory, S. Nakahara, and I. K. Robinson,  *$Ge_xSi_{1-x}/Si$  strained-layer superlattice grown by molecular beam epitaxy*, J. Vac. Sci. Technol. A, 2, 436 (1984).

[BOEUF04] F. Bœuf, F. Payet, N. Casanova, Y. Campidelli, N. Villani, O. Kermarrec, J. M. Hartmann, N. Emonet, F. Leverd, P. Morin, C. Perrot, V. Carron, C. Laviron, F. Arnaud, S. Jullian, D. Bensahel, and T. Skotnicki, *Strained-Si for CMOS 65nm node,  $Si_{0.8}Ge_{0.2}$  SRB or Low Cost approach?*, Proc. SSDM, 16 (2004).

[BOLT1894] L. Boltzmann, *Zur Integration der Diffusionsgleichung bei variabeln Diffusions-coefficienten*, Wiedemanns Ann. Phys., 53, 959 (1894).

[BONAR01] J. M. Bonar, A. F. W. Willoughby, A. H. Dan, B. M. McGregor, W. Lerch, D. Loeffelmacher, G. A. Cooke, and M. G. Dowsett, *Antimony and boron diffusion in SiGe and Si under the influence of injected point defects*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 12, 219 (2001).

[BONI07] S. Boninelli, S. Mirabella, E. Bruno, F. Priolo, F. Cristiano, A. Claverie, D. De Salvador, G. Bisgnin, and E. Napolitani, *Evolution of boron-interstitial clusters in crystalline Si studied by transmission electron microscopy*, Appl. Phys. Lett., 91, 031905 (2007).

[BOR05] J. Borland, T. Seidel, W. Skinner, M. C. Benjamin, E. Gurer, and M. Schumaker, *Meeting challenges for engineering the gate stack*, Solid State Technology, July, (2005).

- [BRAUN58] R. Braunstein, R. A. Moore, and F. Herman, *Intrinsic optical absorption in germanium-silicon alloys*, Phys. Rev., 109(3), 695 (1958).
- [BUSS05] D. Buss, *Physics of deep submicron CMOS VLSI*, Proc. Int. Conf. Phys. Semicond., 772, 1591 (2005).
- [CHAK06] S. Chakravarthi, P. R. Chidambaram, C. F. Machala, and M. Mansoori, *Dopant diffusion modeling for heteroepitaxial SiGe/Si devices*, J. Vac. Sci. Technol. B, 24(2), 608 (2006).
- [CHANB06] A. R. Chanbasha, and A. T. S. Wee, *Depth resolution studies in SiGe delta-doped multilayers using ultralow-energy  $O_2^+$  secondary-ion-mass spectrometry*, J. Vac. Sci. Technol. B, 24(2), 547 (2006).
- [CHANE05] D. Chanemougame, *Conception et fabrication de nouvelles architectures CMOS et étude du transport dans les canaux de conduction ultra minces obtenus avec la technologie SON*, Thèse de doctorat, INSA Lyon, (2005).
- [CHEN99] C. H. Chen, U. M. Gösele, and T. Y. Tan, *Dopant diffusion and segregation in semiconductor heterostructures: Part 2. B in  $Ge_xSi_{1-x}/Si$  structures*, Appl. Phys. A, 68(19-24), 19 (1999).
- [CHRIS04] J. S. Christensen, *Dopant diffusion in Si and SiGe*, Thèse de doctorat, Institut Royal de Technologie de Stockholm, KTH, (2004).
- [CHRIS06] J. S. Christensen, A. Y. Kuznetsov, A. E. Gunnaes, B. G. Svensson, and H. H. Radamson, *Phosphorus diffusion in the presence of threading dislocations in strain relaxed SiGe films*, Mat. Sci. in Sem. Proc., 9, 650 (2006).
- [CLAV03] A. Claverie, B. Colombeau, B. De Mauduit, C. Bonafos, X. Hébras, G. Ben Assayag, and F. Cristiano, *Extended defects in shallow implants*, Appl. Phys. A, 76, 1025 (2003).
- [COW94] N. E. B. Cowern, P. C. Zalm, P. van der Sluis, D. J. Gravesteijn, and W. B. de Boer, *Diffusion in Strained Si(Ge)*, Phys. Rev. Lett., 72(16), 2585 (1994).
- [COW96] N. E. B. Cowern, W. J. Kersten, R. C. M. de Kruif, W. B. de Boer, D. J. Gravesteijn, and C. W. T. Bulle-Liewma, *Interdiffusion mechanisms in coherently strained SiGe multilayers*, Electrochem. Soc. Proc., 96(4), 195 (1996).
- [CRIS06] F. Cristiano, Y. Lamrani, F. Séverac, M. Gavelle, S. Boninelli, N. Cherkashin, O. Marcelot, A. Claverie, W. Lerch, S. Paul, and N. Cowern, *Defects evolution and dopant activation anomalies in ion implanted silicon*, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B, 253(1-2), 68 (2006).



- [CSIK01] A. Csik, G. A. Langer, D. L. Beke, Z. Erdély, M. Menyhard, and A. Sulyok, *Interdiffusion in amorphous Si/Ge multilayers by Auger depth profiling technique*, J. of Appl. Phys., 89(1), 804 (2001).
- [DISM64] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, and R. J. Paff, *Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys*, J. Phys. Chem., 68(10), 3021 (1964).
- [DONG00] G. Dong, Q. Chao, Z. Yizheng, C. Liangzhen, F. Desse, and M. Schuhmacher, *SIMS depth profiling of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si hétérostructures*, Proc. of the SIMS XII, Elsevier, Brussels 1999, 711 (2000).
- [DONG01] G. Dong, C. Liangzhen, L. Rong, and A. T. S. Wee, *SIMS quantification of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloys using polyatomic secondary ions*, Surf. and Interf. Anal., 32, 171 (2001).
- [DPAUL99] D. J. Paul, *Silicon-Germanium Strained Layer Materials in Microelectronics*, Adv. Mater., 11(3), 191 (1999).
- [EHRKE05] H. U. Ehrke, and H. Maul, *Quantification of Ge and B in SiGe using secondary ion mass spectrometry*, Mat. Sci. in Sem. Proc., 8, 111 (2005).
- [FAHEY85] P. M. Fahey, G. Barbuscia, M. Moslehi, and R. W. Dutton, *Kinetics of thermal Nitridation processes in the study of dopant diffusion mechanisms in silicon*, Appl. Phys. Lett., 46(8), 784 (1985).
- [FAHEY89-1] P. M. Fahey, P. B. Griffin, and J. D. Plummer, *Point defects and dopant diffusion in silicon*, Rev. Mod. Phys., 61(2), 289 (1989).
- [FAHEY89-2] P. M. Fahey, S. S. Lyer, and G. J. Scilla, *Experimental evidence of both interstitial- and vacancy-assisted diffusion of Ge in Si*, Appl. Phys. Lett., 54(9), 843 (1989).
- [FANG96] T. T. Fang, W. T. C. Fang, P. B. Griffin, and J. D. Plummer, *Calculation of the fractional interstitial component of boron diffusion and segregation coefficient of boron in Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>*, Appl. Phys. Lett., 68(6), 791 (1996).
- [FARES04] B. Fares, *Caractérisation par spectrométrie de masse des ions secondaires des zones actives du CMOS ultime : étude de la rugosité en fond de cratère et de ses conséquences sur la vitesse d'érosion et sur la résolution en profondeur*, Thèse de doctorat, INSA Lyon, (2004).
- [GELP02] J.C. Gelpey, K. Elliott, D. Camm, S. McCoy, J. Ross, D.F. Downey, and E.A. Arevalo, *Advanced annealing for sub-130nm junction formation*, Electrochem. Soc. Proc., 11, 313 (2002).
- [GHAN88] S. K. Ghandhi, and J. E. Ayers, *Chemical Etching of Germanium*, J. Electrochem. Soc., 135(8), 2053 (1988).
- [GHYS05] B. Ghyselen, *Strain engineering in SOI-type materials for future technologies*, Mat. Sci. and Eng. B, 124-125, 16 (2005).

[GRIG00] M. Griglione, T. J. Anderson, Y. M. Haddara, M. E. Law, K. S. Jones, and A. van den Bogaard, *Diffusion of Ge in Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si single quantum wells in inert and oxidizing ambients*, J. of Appl. Phys., 88(3), 1366 (2000).

[HALB04] M. Halbwx, *Elaboration et caractérisation de couches de germanium épitaxié sur silicium pour la réalisation d'un photodétecteur en guide d'ondes*, Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, (2004).

[HALL06] E. E. Haller, *Germanium: From its discovery to SiGe devices*, Mat. Sci. in Sem. Proc., 9, 408 (2006).

[HARP06] R. Harper, *Epitaxial engineered solutions for ITRS scaling roadblocks*, Mat. Sci. and Eng. B, 134, 154 (2006).

[HART06] J. M. Hartmann, L. Baud, G. Rolland, J. M. Fabbri, and T. Billon, *Very High Temperature Growth of SiGe Virtual Substrates (15% ≤ [Ge] ≤ 45%)*, ECS Trans., 3, 219 (2006).

[HART07] J. M. Hartmann, *Low temperature growth kinetics of high Ge content SiGe in reduced pressure-chemical vapor deposition*, J. of Crystal Growth, 305, 113 (2007).

[HARV58] W. W. Harvey, and H. C. Gatos, *The Reaction of Germanium with Aqueous Solutions, I. Dissolution Kinetics in Water Containing Dissolved Oxygen*, J. Electrochem. Soc., 105(11), 654 (1958).

[HASA05] M. Hasanuzzaman, and Y. M. Haddara, *Modeling Si-Ge interdiffusion by a vacancy exchange mechanism*, IEEE CCECE/CCGEI, Saskatoon, 1547 (2005).

[HATT01] J. Hattendorf, W. -D. Zeitz, N. V. Abrosimov, and W. Schröder, *The interstitial boron and the boron-germanium complex in silicon-germanium crystals*, Physica B, 308-310, 535 (2001).

[HATT03] J. Hattendorf, W. -D. Zeitz, W. Schröder, and N. V. Abrosimov, *On the formation of boron-germanium pairs in silicon-germanium mixed crystals*, Physica B, 340-342, 858 (2003).

[HAYA82] Y. Hayafuji, and K. Kajiwara, *Nitridation of Silicon and Oxidized-Silicon*, J. Electrochem. Soc, 129(9), 2102 (1982).

[HEB03] X. Hébras, *Contributions à l'étude de la diffusion, de l'agglomération et de l'activation du Bore dans le Silicium : Application à la réalisation de jonctions ultraminces pour le MOS fortement submicronique*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, (2003).

[HECK01] J. M. Heck, *Polycrystalline Silicon Germanium for Fabrication, Release, and Packaging of Microelectromechanical Systems*, Thèse de doctorat, Université de Berkeley (Californie), (2001).

- [HERZ99] H. J. Herzog, *Crystal structure, lattice parameters and liquidus-solidus curve of the SiGe system*, IEE EMIS Datareviews Series, INSPEC, Ed. E. Kasper and K. Lyutovich, 24, 45 (1999).
- [HOLL02] P. Holliger, F. Laugier, and J. C. Dupuy, *SIMS depth profiling of ultrashallow P, Ge and As implants in Si using  $MCs_2^+$  ions*, Surf. and Interf. Anal., 34, 472 (2002).
- [HULL99] R. Hull, *Equilibrium theories of misfit dislocation networks in the SiGe/Si system*, IEE EMIS Datareviews Series, INSPEC, Ed. E. Kasper and K. Lyutovich, 24, 9 (1999).
- [INT05] R. Hiremane, *From Moore's Law to Intel Innovation-Prediction to reality*, Technology@Intel Magazine, Avril (2005).
- [ISHII85] H. Ishii, Y. Takahashi, and J. Murota, *Selective Ge deposition on Si using thermal decomposition of  $GeH_4$* , Appl. Phys. Lett., 47, 863 (1985).
- [JACK90] J. A. Jackman, L. Dignard-Bailey, R. S. Storey, C. MacPherson, S. Rolfe, L. Van Der Zwan, and T. E. Jackman, *Matrix effects in SIMS depth profiles of SiGe superlattices*, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B, 45, 592 (1990).
- [JIANG06] Z. X. Jiang, K. Kim, J. Lerma, A. Corbett, D. Sieloff, M. Kottke, R. Gregory, and S. Schauer, *Quantitative SIMS analysis of SiGe composition with low energy  $O_2^+$  beams*, Appl. Surf. Sci., 252, 7262 (2006).
- [JOHN92] F. S. Johnson, D. S. Miles, D. T. Grider, and J. J. Wortman, *Selective Chemical Etching of Polycrystalline SiGe Alloys with Respect to Si and  $SiO_2$* , J. of Elec. Mat., 21(8), 805 (1992).
- [JUHEL04] M. Juhel, and F. Laugier, *SIMS depth profiling of SiGe:C structures in test pattern areas using low energy cesium with a CAMECA IMS Wf*, Appl. Surf. Sci., 231-232, 698 (2004).
- [KAIL99] S. K. Kailasam, J. C. Lacombe, and M. E. Glicksman, *Evaluation of the Methods for Calculating the Concentration-Dependent Diffusivity in Binary Systems*, Metall. and Mat. Trans. A, 30A, 2605 (1999).
- [KASP75] E. Kasper, H. J. Herzog, and H. Kibbel, *One-dimensional silicon germanide superlattice grown by UHV [ultra-high vacuum] epitaxy*, Appl. Phys., 8, 199 (1975).
- [KERN78] W. Kern, *Chemical Etching of Silicon, Germanium, Gallium, Arsenide, and Gallium Phosphide*, RCA Review, 39, 278 (1978).
- [KOYA90] K. Koyama, M. Hiroi, T. Tatsumi, and H. Hirayama, *Etching characteristics of  $Si_{1-x}Ge_x$  alloy in ammoniac wet cleaning*, Appl. Phys. Lett., 57(21), 2202 (1990).
- [KRIN96] P. Kringhø, A. N. Larsen, and S. Y. Shiryayev, *Diffusion of Sb in Strained and Relaxed Si and SiGe*, Phys. Rev. Lett., 76, 3372 (1996).

[KUO95-1] P. Kuo, J. L. Hoyt, J. F. Gibbons, J. E. Turner, and D. Lefforge, *Effect of Si thermal oxidation on B diffusion in Si and strained Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> layers*, Appl. Phys. Lett., 67(5), 706 (1995).

[KUO95-2] P. Kuo, J. L. Hoyt, J. F. Gibbons, J. E. Turner, and D. Lefforge, *Boron diffusion in Si and Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 379, 373 (1995).

[KUO95-3] P. Kuo, J. L. Hoyt, J. F. Gibbons, J. E. Turner, and D. Lefforge, *Effects of strain on boron diffusion in Si and Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>*, Appl. Phys. Lett., 66(5), 580 (1995).

[LAIT02] P. Laitinen, A. Strohm, J. Huikari, A. Nieminen, T. Voss, C. Grodon, I. Riihimäki, M. Kummer, J. Äystö, P. Dendooven, J. Räisänen, W. Frand, and the ISOLDE Collaboration, *Self-Diffusion of <sup>31</sup>Si and <sup>71</sup>Ge in Relaxed Si<sub>0.2</sub>Ge<sub>0.8</sub> Layers*, Phys. Rev. Lett., 89(8), 085902 (2002).

[LAIT03] P. Laitinen, I. Riihimäki, and J. Räisänen, *Arsenic diffusion in relaxed Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>*, Phys. Rev. B, 68, 155209 (2003).

[LAIT04] P. Laitinen, *Self- and impurity diffusion in intrinsic relaxed Silicon-Germanium*, Thèse de doctorat, Université de Jyväskylä, (2004).

[LAM05] Y. Lamrani, *Contribution à l'étude expérimentale et à la simulation de la diffusion anormale du Bore dans le Silicium*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, (2005).

[LANG85] D. V. Lang, R. People, J. C. Bean, and A. M. Sergent, *Measurement of the band gap of Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/Si strained-layer heterostructures*, Appl. Phys. Lett., 47(12), 1333 (1985).

[LARS05] A. N. Larsen, N. R. Zangenberg, J. Fage-Pedersen, *The effect of biaxial strain on impurity diffusion in Si and SiGe*, Mat. Sci. and Eng. B, 124-125, 241 (2005).

[LEE05] M. L. Lee, E. A. Fitzgerald, M. T. Bulsara, M. T. Currie, and A. Lochtefeld, *Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors*, J. of Appl. Phys., 97, 011101 (2005).

[LEGO91] F. K. LeGoues, B. S. Meyerson, and J. Morar, *Anomalous Strain Relaxation in SiGe Thin Films and Superlattices*, Phys. Rev. Lett., 66(22), 2903 (1991).

[LERCH05] W. Lerch, S. Paul, J. Niess, S. MacCoy, T. Selinger, J. Gelpey, F. Cristiano, F. Séverac, M. Gavelle, S. Boninelli, P. Pichler, and D. Bolze, *Advanced activation of ultra-shallow junctions using flash-assisted RTP*, Mat. Sci. and Eng. B, 124-125, 24 (2005).

[LOGAN64] R. A. Logan, J. M. Rowell, and F. A. Trumbore, *Phonon Spectra of Ge-Si Alloys*, Phys. Rev., 136(6A), 1751 (1964).

[LUAN99] H. C. Luan, D. R. Lim, K. K. Lee, K. M. Chen, J. G. Sandland, K. Wada, and L. C. Kimerling, *High-quality Ge epilayers on Si with low threading-dislocation densities*, Appl. Phys. Lett., 75(19), 2909 (1999).

- [MANC01] G. Mancina, *Amélioration de la résolution en profondeur de l'analyse SIMS par déconvolution : algorithmes spécifiques et application aux couches dopées ultra-minces de la micro-électronique silicium*, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2001).
- [MARC07] O. Marcelot, *Ingénierie de défauts ponctuels pour le contrôle de la diffusion et de l'activation du Bore dans le Silicium*, Thèse de doctorat, INSA Toulouse, (2007).
- [MARIE95] Y. Marie, Y. Gao, F. Saldi, and H. N. Migeon, *Influence of the Cs Concentration on the Formation of  $MCs^+$  in SIMS Analysis*, Surf. and Interf. Anal., 23, 38 (1995).
- [MARIE97] Y. Marie, W. Bieck, and H. N. Migeon,  *$MCs^+$  and  $MCs_2^+$  relative ion yields of 16 elements implanted in Si, SiC and SiO<sub>2</sub>*, Proc. of the SIMS X, Wiley, Chichester, 685 (1997).
- [MATH04] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Editions Masson, 5<sup>ème</sup> édition, ISBN 2-10-048633-0, 826 p. (2004).
- [MATA33] C. Matano, *On the Relation between the Diffusion-Coefficients and Concentration of Solid Metals (The Nickel-Copper System)*, Jpn. J. Phys., 8(3), 109 (1933).
- [MATT74] J. W. Matthews, and A. E. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers : I. Misfit dislocations*, J. Crystal Growth, 27, 118 (1974).
- [MATT76] J. W. Matthews, and A. E. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers III. Preparation of almost perfect multilayers*, J. of Crystal Growth, 32(2), 265 (1976).
- [MCVAY73] G. L. McVay, and A. R. DuCharme, *The diffusion of germanium in silicon*, J. of Appl. Phys., 44(3), 1409 (1973).
- [MCVAY74] G. L. McVay, and A. R. DuCharme, *Diffusion of Ge in SiGe alloys*, Phys. Rev. B, 9(2), 627 (1974).
- [MONF06] S. Monfray, T. Skotnicki, P. Coronel, S. Harrison, D. Chanemougame, F. Payet, D. Dutartre, A. Talbot, and S. Borel, *Applications of SiGe Material for CMOS and Related Processing*, IEEE BCTM 10.4, (2006).
- [MOOR65] G. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, Electronics, 38 (8), (1965).
- [OGI82] M. Ogino, Y. Oana, and M. Watanabe, *The Diffusion Coefficient of Germanium in Silicon*, Phys. Stat. Sol (a), 72, 535 (1982).
- [OLSEN04] S. H. Olsen, K. S. K. Kwa, L. S. Driscoll, S. Chattopadhyay, and A. G. O'Neill, *Design, fabrication and characterisation of strained Si/SiGe MOS transistors*, Nanoelectronics, IEE Proc.-Circuits Devices Syst., 151(5), 431 (2004).
- [OZGU07] N. Ozguven, and P. C. McIntyre, *Oxidation-enhanced interdiffusion in Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si<sub>1-y</sub>Ge<sub>y</sub> superlattices*, Appl. Phys. Lett., 90, 082107 (2007).

- [OZT02] M.C. Öztürk, J. Liu, H. Mo, and N. Pesovic, *Advanced Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> Source/Drain and Contact Technologies for Sub-70 nm CMOS*, IEDM Tech. Dig., 375 (2002).
- [OZT05] M. C. Öztürk, and J. Liu, *Source/Drain Junctions and Contacts for 45 nm CMOS and Beyond*, Characterization And Metrology for ULSI Technology, AIP Conf. Proc., 788, 222 (2005).
- [PAKF03] A. Pakfar, *Modélisation de la diffusion des dopants dans les alliages SiGe et SiGeC*, Thèse de doctorat, INSA Lyon, (2003).
- [PARK92] B. G. Park, J. Bokor, H. S. Luftman, C. S. Rafferty, and M. R. Pinto, *Ultrashallow Junctions for ULSI Using As<sub>2</sub><sup>+</sup> Implantation and Rapid Thermal Anneal*, IEEE Electron Device Letters, 13(10), 507 (1992).
- [PARK93] B. G. Park, C. A. King, D. J. Eaglesham, T. W. Sorsch, B. Weir, H. S. Luftman, and J. Bokor, *Ultrashallow p<sup>+</sup>-n junctions formed by diffusion from an RTCVD-deposited B:Ge layer*, Proc. SPIE, 2091, 122 (1993).
- [PAUL06] S. Paul, W. Lerch, B. Colombeau, N. Cowern, F. Cristiano, S. Boninelli, and D. Bolze, *Effect of fluorine on the activation and diffusion behavior of boron implanted preamorphized silicon*, J. Vac. Sci. Tech. B, 24(1), 437 (2006).
- [PENN99] C. Penn, T. Fromherz, and G. Bauer, *Energy gaps and band structure of SiGe and their temperature dependence*, IEE EMIS Datareviews Series, INSPEC, Ed. E. Kasper and K. Lyutovich, 24, 125 (1999).
- [PETR57] D. A. Petrov, Y. M. Shashkov, and I. P. Akimchenko, *Trudy II. Vop. Met. Fiz. Poluprov., Soveshch. Akad. Nauk SSSR, Moskva*, 130 (1957).
- [PHIL91] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Les éditions de physique, ISBN 2-86883-004-8, 472 p. (1991).
- [PICH02] P. Pichler, *Current Understanding and Modeling of Boron-Interstitial Clusters*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 717, 103 (2002).
- [PIDD92] A. J. Pidduck, D. J. Robbins, A. G. Cullis, W. Y. Leong, and A. M. Pitt, *Evolution of surface morphology and strain during SiGe epitaxy*, Thin Solid Films, 222(1-2), 78 (1992).
- [PRUD97a] G. Prudon, J. C. Dupuy, M. Bonneau, L. Vandroux, C. Dubois, B. Gautier, J. P. Vallard, J. Delmas, P. Warren, and D. Dutartre, *Quantitative analysis in Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> system under oblique O<sub>2</sub><sup>+</sup> bombardment*, Proc. of the SIMS X, Wiley, Munster, 689 (1997).
- [PRUD97b] G. Prudon, B. Gautier, J. C. Dupuy, C. Dubois, M. Bonneau, J. Delmas, J. P. Vallard, G. Bremond, and R. Brenier, *Quantification of germanium and boron in heterostructures Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si by SIMS*, Thin Solid Films, 294, 54 (1997).

- [RADIC06] L. Radic, A. F. Saavedra, K. S. Jones, and M. E. Law, *Modeling of B diffusion in the presence of Ge*, J. Vac. Sci. Technol. B, 24(1), 478 (2006).
- [RANA02-1] P. Ranade, H. Takeuchi, V. Subramanian, and T. J. King, *Observation of Boron and Arsenic Mediated Interdiffusion across Germanium/Silicon Interfaces*, Electrochem. and Solid-State Lett., 5(2), G5 (2002).
- [RANA02-2] P. Ranade, H. Takeuchi, V. Subramanian, and T. J. King, *A Novel Elevated Source/Drain PMOSFET Formed by Ge-B/Si Intermixing*, IEEE Electron Device Letters, 23 (4), 218 (2002).
- [RIM02] K. Rim, J. Chu, H. Chen, K. A. Jenkins, T. Kanarsky, K. Lee, A. Mocuta, H. Zhu, R. Roy, J. Newbury, J. Ott, K. Petrarca, P. Mooney, D. Lacey, S. Koester, K. Chan, D. Boyd, M. Jeong, and H. S. Wong, *Strained Si for Sub-100 nm MOSFETs*, VLSI Symp. Tech. Dig., 98, (2002).
- [SAHA07] B. Saha, and P. Chakraborty, *Secondary ion mass spectrometry of  $MCs_n^+$  molecular ion complexes*, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B, 258, 218 (2007).
- [SANCH04a] F. Sánchez-Almazán, E. Napolitani, A. Carnera, A. V. Drigo, G. Isella, H. von Känel, and M. Berti, *Matrix effects in SIMS depth profiles of SiGe relaxed buffer layers*, Appl. Surf. Sci., 231-232, 704 (2004).
- [SANCH04b] F. Sánchez-Almazán, E. Napolitani, A. Carnera, A. V. Drigo, M. Berti, J. Stangl, Z. Zhong, G. Bauer, G. Isella, and H. von Känel, *Ge quantification of high Ge content relaxed buffer layers by RBS and SIMS*, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B, 226, 301 (2004).
- [SCHAF97] F. Schäffler, *High-mobility Si and Ge structures*, Semicond. Sci. Technol., 12, 1515 (1997).
- [SCHOC64] WB. Shockley, J. Bardeen and WH. Brattain, Nobel lectures, Physics 1942-1962. Amsterdam : Elsevier ; (1964).
- [SHIMA03] A. Shima, H. Ashihara, T. Mine, Y. Goto, M. Horiuchi, Y. Wang, S. Talwar, and A. Hiraiwa, *Self-limiting laser thermal process for ultra-shallow junction formation of 50-nm gate CMOS*, IEDM Tech. Dig., 493 (2003).
- [SHIR05] Y. Shiraki, and A. Sakai, *Fabrication of SiGe hetero-structures and their properties*, Surf. Sci. Rep., 59, 153 (2005).
- [SILV06] H. H. Silvestri, H. Bracht, J. Lundsgaard Hansen, A. N. Larsen, and E. E. Haller, *Diffusion of silicon in crystalline germanium*, Semicond. Sci. Technol., 21, 758 (2006).
- [SIMST04] *Secondary Ion Mass Spectrometry Theory Tutorial*, <http://pprc.tripod.com/SIMS/Theory.htm>, (2004).

- [SKOT00] T. Skotnicki, *Transistor MOS et sa technologie de fabrication*, Techniques de l'ingénieur, E2430, 19 (2000).
- [STOHR39] H. Stöhr, and W. Klemm, *Über Zweistoffsysteme mit Germanium., I Germanium/Aluminium, Germanium/Zinn und Germanium/Silicium*, Z. Anorg. Allgem. Chem., 241, 305 (1939).
- [STRO01] A. Strohm, T. Voss, W. Frank, J. Räisänen, and M. Dietrich, *Self-diffusion of  $^{71}\text{Ge}$  in Si-Ge*, Physica B, 308-310, 542 (2001).
- [SUPIN59] G. S. Supin, *Dissolution of monocrystalline germanium in hydrogen peroxide*, J. of Appl. Chem. of the USSR, 32(3), 506 (1959).
- [TAKE02] H. Takeuchi, P. Ranade, V. Subramanian, and T. J. King, *Observation of dopant-mediated intermixing at Ge/Si Interface*, Appl. Phys. Lett., 80(20), 3706 (2002).
- [THOM04] S. E. Thompson, M. Armstrong, C. Auth, S. Cea, R. Chau, G. Glass, T. Hoffman, J. Klaus, Z. Ma, B. McIntyre, A. Murthy, B. Obradovic, L. Shifren, S. Sivakumar, S. Tyagi, T. Ghani, K. Mistry, M. Bohr, and Y. El-Mansy, *A Logic Nanotechnology featuring Strained-Silicon*, IEEE Electron Device Letters, 25(4), 191 (2004).
- [UPPAL01] S. Uppal, A. F. W. Willoughby, J. M. Bonar, A. G. R. Evans, N. E. B. Cowern, R. Morris, and M. G. Dowsett, *Diffusion of ion-implanted boron in Germanium*, J. of Appl. Phys., 90(5), 4293 (2001).
- [UPPAL03] S. Uppal, A. F. W. Willoughby, J. M. Bonar, N. E. B. Cowern, R. J. H. Morris, and M. Bolland, *Diffusion of Boron in Germanium and  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x > 50\%$ ) alloys*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 765, 217 (2003).
- [UPPAL04] S. Uppal, A. F. W. Willoughby, J. M. Bonar, N. E. B. Cowern, T. Grasby, R. J. H. Morris, and M. G. Dowsett, *Diffusion of boron in germanium at 800-900 °C*, J. of Appl. Phys., 96(3), 1376 (2004).
- [VAN89] G. F. A. Van de Walle, L. J. Van Ijzendoorn, A. A. Van Gorkum, R. A. Van den Heuvel, A. M. L. Theunissen, and D. J. Gravesteijn, *Germanium diffusion and strain relaxation in  $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  structures*, Thin Solid Films, 183, 183 (1989).
- [VANDER72] J. H. Van Der Merwe, *Structure of epitaxial crystal interfaces*, Surf. Sci., 31, 198 (1972).
- [VELO07] A. Veloso, T. Hoffmann, A. Lauwers, H. Yu, S. Severi, E. Augendre, S. Kubicek, P. Verheyen, N. Collaert, P. Absil, M. Jurczak, and S. Biesemans, *Advanced CMOS device technologies for 45 nm node and below*, Sci. and Tech. of Adv. Mat., 8, 214 (2007).
- [VEN02] P. Venezuela, G. M. Dalpian, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Vacancy-mediated diffusion in disordered alloys: Ge self-diffusion in  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$* , Phys. Rev. B, 65, 193306 (2002).



[VILLA00] A. Villaret, *Effets des contraintes mécaniques dans le Si et les alliages SiGe sur le comportement électrique des transistors MOS*, Rapport de stage de DEA PCM, Université de Grenoble I, (2000).

[WERN85] M. Werner, H. Mehrer, and H. D. Hochheimer, *Effect of hydrostatic pressure, temperature, and doping on self-diffusion in germanium*, Phys. Rev. B, 32, 3930 (1985).

[XIA06] G. M. Xia, O. Oluwamuyiwa, O. Olubuyide, J. L. Hoyt, and M. Canonico, *Strain dependence of Si-Ge interdiffusion in epitaxial Si/Si<sub>1-y</sub>Ge<sub>y</sub>/Si heterostructures on relaxed Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> substrates*, Appl. Phys. Lett., 88, 013507 (2006).

[XIA07] G. M. Xia, J. L. Hoyt, and M. Canonico, *Si-Ge interdiffusion in strained Si/strained SiGe heterostructures and implications for enhanced mobility metal-oxide-semiconductor field-effect-transistors*, J. of Appl. Phys., 101, 044901 (2007).

[YANG06] M. H. Yang, G. Mount, and I. Mowat, *Ultrashallow profiling using secondary ion mass spectrometry : Estimating junction depth error using mathematical deconvolution*, J. Vac. Sci. Technol. B, 24(1), 428 (2006).

[ZALM91] P. C. Zalm, C. J. Vriezema, D. J. Gravesteijn, G. F. A. Van de Walle, and W. B. De Boer, *Facts and Artefacts in the Characterization of Si/SiGe Multilayers with SIMS*, Surf. and Interf. Anal., 17, 556 (1991).

[ZANG01-1] N. R. Zangenberg, J. Fage-Pedersen, J. Lundsgaard Hansen, and A. N. Larsen, *Boron Diffusion in Strained and Relaxed Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>*, Proc. of DIMAT 2000, Defect and Diffusion Forum, 194-199, 703 (2001).

[ZANG01-2] N. R. Zangenberg, J. Lundsgaard Hansen, J. Fage-Pedersen, A. N. Larsen, *Ge Self-Diffusion in Epitaxial Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> Layers*, Phys. Rev. Lett., 87(12), 125901 (2001).

[ZANG03-1] N. R. Zangenberg, *Defect and diffusion studies in Si and SiGe*, Thèse de doctorat, Université d'Aarhus, Danemark, (2003).

[ZANG03-2] N. R. Zangenberg, J. Fage-Pedersen, J. Lundsgaard Hansen, and A. N. Larsen, *Boron and phosphorus diffusion in strained and relaxed Si and SiGe*, J. of Appl. Phys., 94(6), 3883 (2003).

## **Production scientifique**

## Publication :

M. Gavelle, E. Scheid, F. Cristiano, C. Armand, J. M. Hartmann, Y. Campidelli, A. Halimaoui, P. F. Fazzini, and O. Marcelot, *Detection of  $Cs_2Ge^+$  clusters for the quantification of germanium atoms by secondary ion mass spectrometry: Application to the characterization of  $Si_{1-x}Ge_x$  layers ( $0 \leq x \leq 1$ ) and germanium diffusion in silicon*, J. of Appl. Phys., 102, 074904 (2007).

## Contributions :

P. F. Fazzini, F. Cristiano, C. Dupre, A. Claverie, T. Ernst, and M. Gavelle, *Defect evolution after germanium pre-amorphization in silicon on insulator structures*, J. of Vac. Sci. & Technol. B: Micro. And Nanometer Struct., 26(1), 342, (2008).

F. Cristiano, Y. Lamrani, F. Séverac, M. Gavelle, S. Boninelli, N. Cherkashin, O. Marcelot, A. Claverie, W. Lerch, S. Paul, and N. Cowern, *Defects evolution and dopant activation anomalies in ion implanted silicon*, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B, 253(1-2), 68 (2006).

W. Lerch, S. Paul, J. Niess, S. MacCoy, T. Selinger, J. Gelpey, F. Cristiano, F. Séverac, M. Gavelle, S. Boninelli, P. Pichler, and D. Bolze, *Advanced activation of ultra-shallow junctions using flash-assisted RTP*, Mat. Sci. and Eng. B, 124-125, 24 (2005).

## Conférences & Workshop :

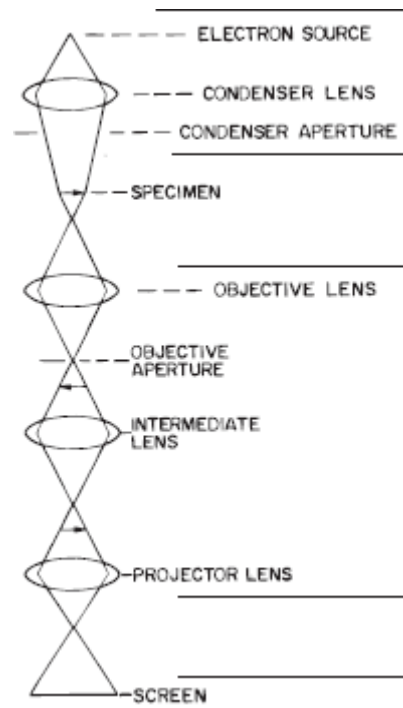
M. Gavelle, E. M. Bazizi, E. Scheid, C. Armand, P. F. Fazzini, O. Marcelot, Y. Campidelli, A. Halimaoui, and F. Cristiano, *Study of Germanium-Silicon interdiffusion from pure Ge deposited layers. Application to formation of gradual SiGe ultra-shallow layers*, EMRS, accepté pour présentation orale Symposium I, 26-30 Mai, Strasbourg, (2008).

M. Gavelle, C. Armand, E. Scheid, Y. Campidelli, F. Cristiano, and A. Halimaoui, *Détection de paires  $Cs_2Ge^+$  pour la quantification d'atomes de Germanium par SIMS : application à l'analyse de couches nanométriques SiGe*, GDR Nanoélectronique, Simulation et caractérisation des nanocomposants, 19-20 Octobre, Grenoble (2006).

M. Gavelle, E. Scheid, O. Marcelot, Y. Campidelli, C. Armand, A. Halimaoui, F. Cristiano, *Germanium and Boron codiffusion in Silicon from B-doped Ge deposited layers. Application to formation of SiGe ultra-shallow junctions*, International SINANO Workshop, Epitaxy for Si nanoelectronics, 6-7 Juillet, Aix en Provence, (2006).

## **Annexes**

## Annexe 1 : Microscopie Électronique en Transmission



**Figure A.1** : Schéma de principe de transmission du faisceau électronique à travers l'échantillon à analyser.

La microscopie électronique en transmission a été un outil d'analyse souvent sollicité au cours de cette étude. Elle nous a permis de mesurer les épaisseurs locales des cristaux, des couches amorphes, d'identifier les différents types de défauts présents dans nos structures ainsi que leur position et leur évolution dans les matériaux. Toutes les analyses ont été effectuées au CEMES par Olivier Marcelot sur un microscope JEOL 2010-HC. Pour accéder aux différents paramètres, plusieurs modes d'imagerie ont été utilisés :

### **Mode Image à un Faisceau**

Dans ce mode, les images proviennent d'un contraste d'amplitude. Le contraste final de l'image résulte de la variation à la sortie de l'échantillon de l'amplitude du faisceau d'électrons. L'amplitude des faisceaux transmis et diffractés dépend de différents facteurs comme la nature des atomes, l'épaisseur ou l'orientation du cristal.

**Champ clair à deux ondes** : On oriente l'échantillon de façon à ce qu'une seule famille de plans cristallographiques satisfasse la loi de Bragg et donc seuls le faisceau transmis et le faisceau

diffraqué correspondant émergeant de l'échantillon. On sélectionne le faisceau transmis au moyen du diaphragme de contraste.

Cette méthode permet de visualiser les variations d'épaisseur dans un matériau cristallin, les couches amorphes ainsi que les défauts étendus. Les couches amorphes apparaissent plus sombres que les zones cristallines qui diffractent le faisceau incident.

**Champ sombre à deux ondes :** On sélectionne le faisceau diffracté. Les électrons qui contribuent à la formation de l'image ne proviennent que des zones cristallines. On obtient le "négatif" de l'image précédente.

Pour la mesure de la couche amorphe ainsi que pour visualiser la présence de défauts et leur profondeur (en section transverse), on utilise indifféremment ces deux méthodes. Par contre, pour mesurer la taille de certains défauts nous devons nous libérer de l'effet du champ de contrainte, qui peut s'étendre sur de longues distances (plusieurs centaines de nm) et nous rapprocher du cœur des défauts. Pour cela on utilise la technique du faisceau faible.

**Faisceau faible (weak-beam) :** Lorsqu'on veut imager des dislocations ou plus généralement des défauts avec une résolution optimale, on va se placer dans une situation particulière. Ce sont les parties très distordues du cristal qui sont placées en position de Bragg, ce qui nous rapproche du cœur des défauts. C'est alors bien leur taille que l'on mesure sur de telles images.

Dans la pratique, cette technique dite faisceau faible ou "weak beam" consiste à former l'image à partir de l'un des spots faiblement excité d'une rangée systématique, c'est à dire pour lequel l'écart à la position de Bragg est important.

Par rapport à l'examen classique en condition de Bragg ( $s=0$ ) à deux ondes, la technique du faisceau faible permet de gagner un facteur d'environ 10 sur les largeurs d'image, en éliminant les champs de moindre déformation à plus longue portée. On ne visualise ainsi que la région proche du cœur du défaut (région fortement déformée) sous la forme, en champ sombre, d'une ligne blanche intense sur un fond continu sombre. L'image est d'autant plus proche du cœur du défaut que l'écart  $s$  à la position de Bragg est important.

Un détail clair sur fond sombre se détachant mieux qu'un détail sombre sur fond clair, la limite de résolution réelle du faisceau faible, est meilleure en champ sombre qu'en champ clair. On travaillera donc préférentiellement en conditions expérimentales Weak beam Dark Field (WBDF).

## **Etude expérimentale de l'interdiffusion Ge-Si à partir de sources solides Germanium sur Silicium. Application à la formation de couches graduelles $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ pour les transistors pMOSFETs.**

**Résumé :** Dans la course à la miniaturisation des dispositifs de la microélectronique, les alliages SiGe sont des matériaux remarquables pour poursuivre l'amélioration des performances des composants de type CMOS, le Silicium atteignant aujourd'hui ses limites physiques. En effet, une méthode originale pour appliquer une contrainte de compression uniaxiale au canal de conduction Silicium, afin d'augmenter la mobilité des trous des transistors pMOS, consiste à remplacer le Silicium dans les régions Source et Drain par des couches SiGe pseudomorphiques. L'utilisation de sources solides sacrificielles de Germanium peut être une solution pour la fabrication de telles structures. Dans ce travail, nous avons ainsi étudié l'interdiffusion Ge-Si, induite par recuit thermique à haute température, à partir d'hétérostructures Ge/Si dont la couche de Germanium est déposée par CVD. Le développement de la méthodologie SIMS  $\text{MCs}_2^+$ , que nous réalisons dans cette thèse, assure la caractérisation chimique de couches graduelles  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  dans la gamme complète de concentrations ( $0 \leq x \leq 1$ ). Nous montrons que l'interdiffusion Ge-Si est fortement dépendante de la composition en Germanium mais également des défauts structuraux formés aux interfaces Ge-Si. Nous avons alors développé un modèle qui permet de reproduire fidèlement les profils expérimentaux. L'effet du dopage Bore tend à réduire légèrement l'interdiffusivité. Finalement, nous montrons que l'utilisation de couches de Germanium polycristallin est prometteuse pour la fabrication de couches graduelles  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . En effet, elle permet de réduire la densité de défauts structuraux initialement présents dans les films monocristallins.

**Mots-clefs :** MOS, Ingénierie de contrainte, Germanium, SiGe, Interdiffusion, CVD, SIMS,  $\text{MCs}_2^+$ , Boltzmann-Matano, Défauts structuraux, Gravure humide

## **Study of Silicon-Germanium interdiffusion from pure Germanium deposited layers. Application to the formation of gradual $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ultra-shallow layers for pMOSFETs transistors.**

**Abstract :** As Silicon limits are reached, Ge-based materials are expected to be progressively introduced in the fabrication of advanced microelectronic devices. SiGe layers are already used as Source/Drain regions to induce uniaxial compressive stress in the Si channel, which results in the enhancement of hole mobility in PMOS. In this work, we study an alternative method for the fabrication of shallow SiGe regions, in which a pure Ge layer is deposited on a Si substrate and the Ge in-diffusion is induced by a subsequent anneal. The optimisation of such a technology requires the accurate measurement of the Ge concentration in the full range of Ge composition and the understanding of the Si-Ge interdiffusion occurring during the formation of the SiGe layers. Pure Ge(:B) layers were grown on Si substrates by CVD. We present a novel SIMS  $\text{MCs}_2^+$  methodology for the accurate measurement of the Ge diffused profiles. Boltzmann-Matano analysis was used to extract the interdiffusion coefficients. Si-Ge interdiffusion is found to be strongly dependent on the Ge concentration. Also, an effect of dislocations near the Ge/Si original interface is suggested by our results. A physical model including the various observed effects is proposed, that gives a very good agreement with experiments. We also show that the effect of the in-situ B doping of the pure Ge layer is to reduce the interdiffusion. Finally, we suggest that the use of polycrystalline Ge films is a promising route for the formation of gradual  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  layers.

**Keywords :** MOS, Strain Engineering, Germanium, SiGe, Interdiffusion, CVD, SIMS,  $\text{MCs}_2^+$ , Boltzmann-Matano, Structural defects, Wet etching