



HAL
open science

Influence des défauts sur la canalisation d'ions de phosphore dans le silicium

Ph. Glotin

► **To cite this version:**

Ph. Glotin. Influence des défauts sur la canalisation d'ions de phosphore dans le silicium. Journal de Physique, 1968, 29 (10), pp.926-936. 10.1051/jphys:019680029010092600 . jpa-00206732

HAL Id: jpa-00206732

<https://hal.science/jpa-00206732>

Submitted on 4 Feb 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.

INFLUENCE DES DÉFAUTS SUR LA CANALISATION D'IONS DE PHOSPHORE DANS LE SILICIUM ⁽¹⁾

Par PH. GLOTIN ⁽²⁾,

Laboratoire d'Électronique et de Technologie de l'Informatique, C.E.N. de Grenoble.

(Reçu le 13 mars 1968, révisé le 14 juin 1968.)

Résumé. — L'article concerne les effets dopants produits par des ions de phosphore de 20 keV bombardant une cible en silicium suivant la direction de facile canalisation $\langle 110 \rangle$. Après une description succincte du canon à ions et des moyens de mesures des profils implantés (électriques et radioactives), on compare les résultats à la théorie de Lindhard, mettant en évidence l'effet de la structure cristalline sur la répartition des impuretés. On porte une attention particulière à la nature des défauts créés en fonction de la profondeur dans le matériau. En mesurant leurs températures et cinétiques de recuit, on peut, par comparaison aux défauts classiques dans le silicium irradié de type n , déterminer leur structure et leur composition. De plus, on montre que ces défauts jouent un rôle important sur la décanalisation des ions incidents et la diffusion accélérée des impuretés.

On détermine ainsi l'influence de la température et on montre, à titre d'exemple, les caractéristiques électriques de diodes implantées à diverses températures.

Abstract. — This paper deals with the doping effects of 20 keV phosphorus ions bombarding a silicon target along the easy channeling $\langle 100 \rangle$ direction. The ion gun is briefly described together with the apparatus for measuring implanted profiles (electrical and radioactive). Results are compared with Lindhard's theory, showing the influence of crystal structure on impurity distributions. Special attention is paid to nature of the defects as a function of depth into the material. By measuring annealing temperatures and kinetics, it is possible, by comparison with well known defects in irradiated n type silicon, to determine their structure and composition. In addition, defects are shown to play an important role in dechanneling of incoming ions and enhanced diffusion of impurities.

Temperature influence is thus determined and applied to the electrical characteristics of diodes implanted at various temperatures.

Introduction. — La tendance à la miniaturisation, c'est-à-dire à la réalisation de composants électroniques toujours plus petits, a conduit à intégrer le maximum d'éléments dans une même pastille de semi-conducteur. La méthode la plus couramment utilisée à l'heure actuelle est appelée « plane » et consiste à faire diffuser thermiquement des impuretés chimiques en quantités contrôlées à travers des masques d'oxyde gravés à la surface de l'échantillon [1].

Cependant, cette technique, qui est maintenant parfaitement au point, n'est pas assez souple pour certaines applications particulières [2]. Il a donc fallu chercher des solutions de remplacement ou de complément, telles que le dopage par bombardement ionique dont nous allons analyser quelques aspects.

Nous commencerons par décrire succinctement les moyens d'irradiation ou de mesure que nous avons utilisés, puis nous étudierons les formes des profils élémentaires de concentrations en impuretés ainsi obtenus. Nous verrons ainsi quels sont les avantages que nous avons trouvés à utiliser les propriétés d'anisotropie du matériau semi-conducteur, généralement connues sous le nom de phénomène de canalisation [3].

Nous insisterons surtout sur les défauts cristallins créés par les ions énergétiques entrant en interaction avec les atomes de la cible. Nous en déterminerons en partie la nature et étudierons leur influence sur les propriétés électriques et physiques de la zone bombardée.

La décomposition des résultats expérimentaux en phénomènes physiques élémentaires nous conduira enfin à montrer, par quelques applications simples, les avantages de l'implantation ionique à moyenne énergie et à délimiter, dans le cas d'ions phosphore pénétrant dans une cible en silicium, un domaine utile de températures de l'échantillon pendant ou après l'irradiation.

⁽¹⁾ Travail en partie subventionné par la Direction des Recherches et Moyens d'Essais et la Direction Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

⁽²⁾ Recherche effectuée dans le cadre d'une thèse de Doctorat ès Sciences Physiques présentée devant la Faculté des Sciences de Grenoble le 7 décembre 1967.

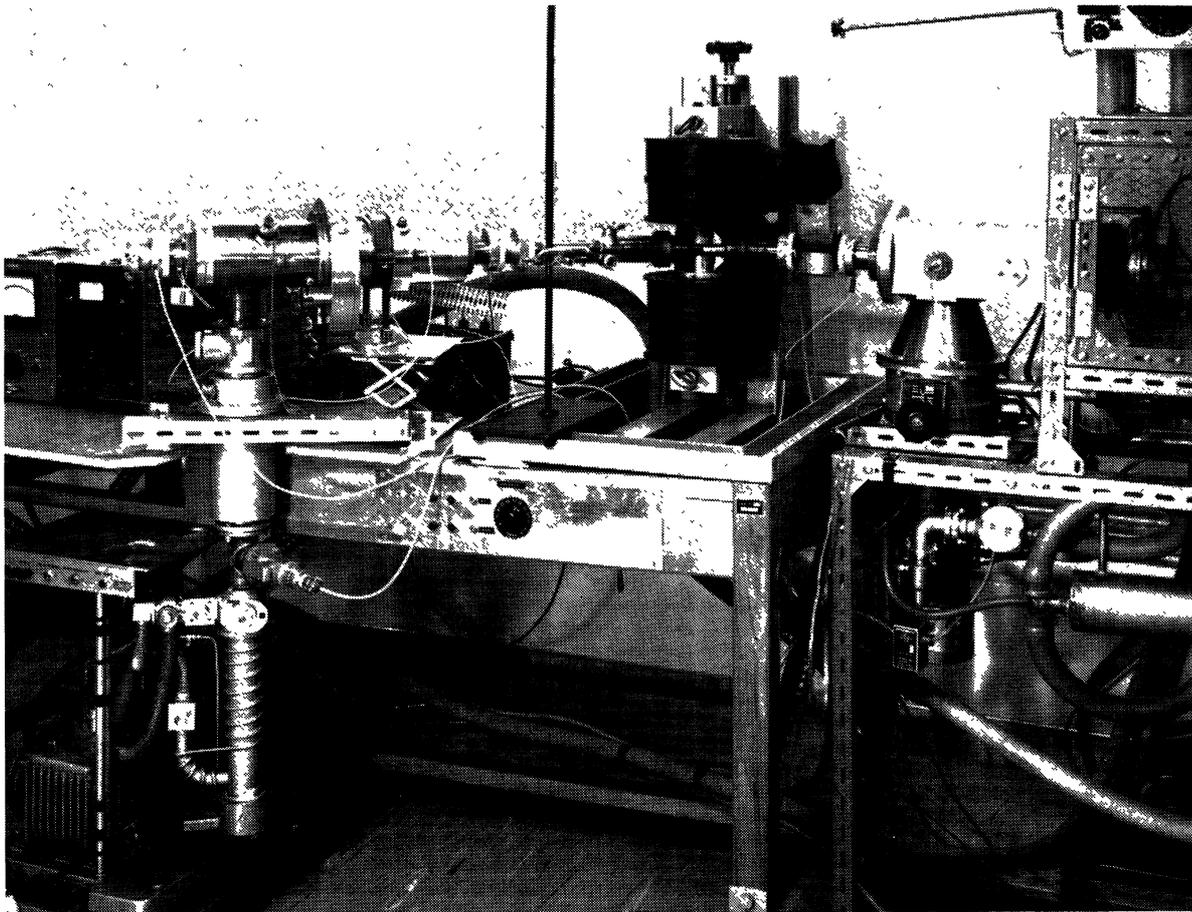


FIG. 1. — Vue de l'ensemble expérimental.

De droite à gauche : source d'ions, électrodes de focalisation, séparation isotopique, système de focalisation-déflexion, chambre de cible.

1. Description de l'accélérateur. — Nous allons décrire tout d'abord le canon à ions qui nous a permis d'obtenir des ions de phosphore de 20 keV. L'utilisation d'ions phosphore pour le dopage est particulièrement commode car il existe un isotope radioactif ^{32}P , émetteur bêta, dont la période (14,3 j) est suffisamment longue pour permettre une mesure commode des profils par la méthode qui sera décrite plus loin.

La figure 1 est une vue générale de l'ensemble. En régime permanent, le vide, assuré par deux groupes de pompage indépendants, est de l'ordre de 10^{-6} mm Hg dans le corps de l'accélérateur et la vitesse d'admission de la vapeur à ioniser permet de conserver une pression optimale de 10^{-2} mm Hg dans la source par suite de la faible conductance du canal d'extraction [4].

Nous avons utilisé une source haute fréquence pour obtenir les ions de phosphore, bien que son faible rendement (1 % d'ions P_{31}^+ pour un courant total de $2 \mu\text{A}$) et la dispersion en énergie des ions (de l'ordre de 200 eV) limitent la rapidité et la précision de l'implan-

tation et de la séparation isotopique. Les ions étaient extraits du pentachlorure de phosphore PCl_5 dont la tension de vapeur est adéquate à 25°C et qui ne se dépose pas sur les parois de la source. De plus, nous avons pu l'obtenir directement marqué au ^{32}P .

La figure 2 représente le trajet des ions dans l'accélérateur et le schéma de l'installation électrique : l'établissement d'une différence de potentiel de 1 à 2 kV entre l'anode de la source et le plateau haute tension dirige les ions vers le canal d'extraction, tandis qu'une bobine magnétique contrôle la forme et la position du plasma. Une fois extraits, les ions sont accélérés et focalisés à l'aide d'une optique du type Pierce à une seule électrode. L'accélération maximum est de 30 keV. Un petit électroaimant sépare ensuite les ions en masse et nous permet d'obtenir sur la cible, soit du ^{31}P pur, soit du ^{32}P pur, soit un mélange des deux isotopes. Enfin, nous avons utilisé les différentes plaques d'un système de lentilles quadrupolaires pour refocaliser et défléchir cycliquement le faisceau. Nous

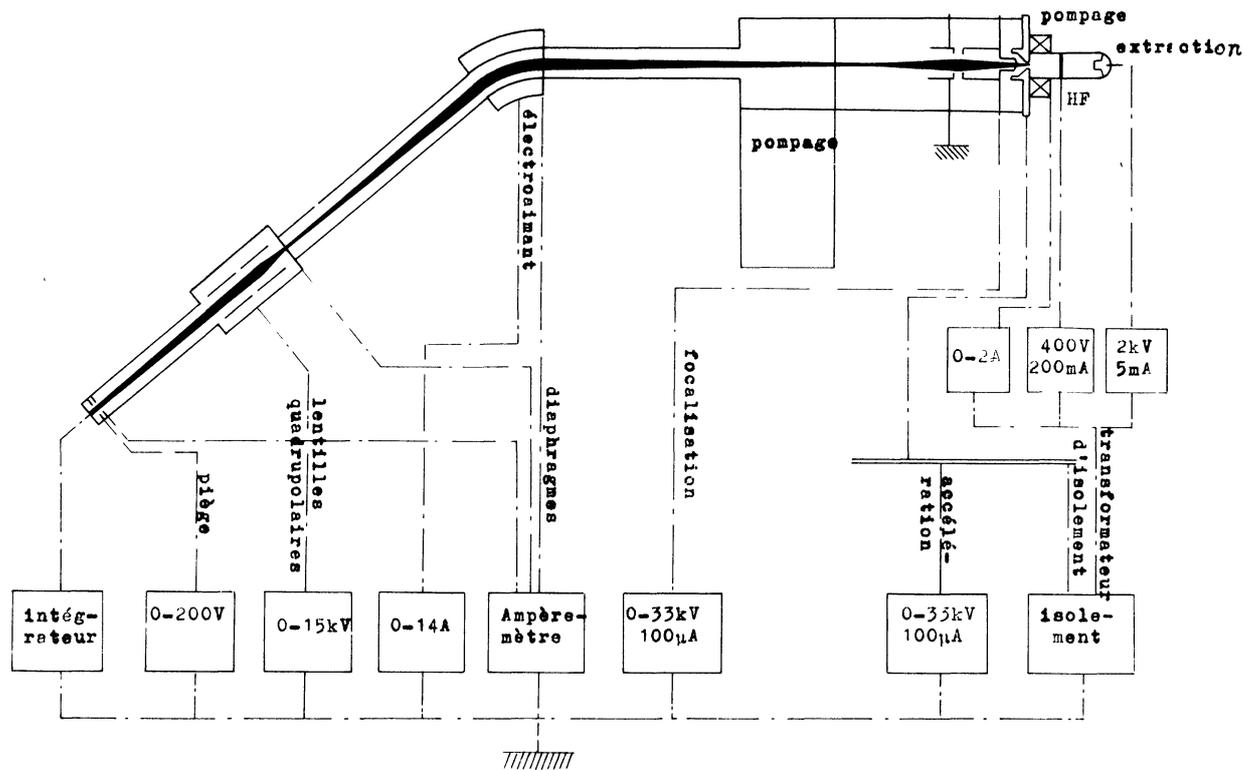


FIG. 2. — Trajet des ions et schéma électrique de l'accélérateur.

avons pu ainsi obtenir une dose intégrée uniforme sur un cercle de 6 mm de diamètre, l'angle d'incidence d'un bord à l'autre de la plage bombardée variant d'environ 1° .

Les expériences d'implantation qui vont être décrites ont eu lieu, soit à température ordinaire, soit à des températures inférieures ou égales à 700°C . Nous avons construit un four spécial qui définit la température de l'échantillon sous vide à $\pm 10^\circ$ près et permet une mesure précise du courant ionique frappant la cible. Le chauffage est obtenu par un enroulement de thermocoax placé à l'extérieur de l'enceinte et isolé électriquement par de la pyrophyllite. Les électrons secondaires sont repoussés par un diaphragme, placé à quelques millimètres de la cible, et porté à un potentiel négatif ($\sim 100\text{ V}$).

Nous n'insisterons pas sur les causes d'erreurs expérimentales qui peuvent être dues :

- à un manque de pureté du faisceau après déflexion (la masse 32 correspond aux ions PH^+ , O_2^+ , S^+ ...),
- à une erreur sur le comptage de la dose (le faisceau incident comporte une certaine proportion de particules non chargées),
- à un dépôt d'impuretés sur la cible pendant le bombardement, ce dépôt, de nature amorphe, pouvant masquer le phénomène de canalisation, et les atomes qui le composent pouvant être injectés dans la masse par un processus de recul.

2. Moyens de mesure. — Les moyens de mesure qui ont été développés avaient pour but de connaître les concentrations locales en impuretés et en défauts, ce qui nous a permis de tracer leurs répartitions en fonction de la profondeur.

La concentration locale en impuretés physiquement présentes est directement proportionnelle à la concentration locale en impuretés radioactives, c'est-à-dire à l'activité d'une couche donnée. Pour mesurer celle-ci, nous opérons par différence entre les comptages avant et après attaque de la couche. Cette attaque a lieu en formant, à température ordinaire, une couche d'oxyde de silicium anodique [5] (dont l'épaisseur est contrôlée par la tension appliquée aux bornes de la cuve d'oxydation), puis en dissolvant sélectivement cette couche dans de l'acide fluorhydrique.

Notons que, au cours de ces mesures, nous ne tenons pas compte des concentrations en atomes non radioactifs. Nous pouvons donc utiliser le ^{32}P comme marqueur pour mettre en évidence des phénomènes liés à la présence d'autres atomes ou de défauts cristallins.

Un système automatique permet d'effectuer cycliquement l'oxydation, l'attaque chimique et le comptage, et enregistre les résultats (tensions d'oxydation, temps, activité) sur bande perforée. Les profils de concentrations ainsi obtenus sont traités sur calculateur. Dans un premier temps, on lisse les courbes intégrales à l'aide des polynômes de Sheppard [6], puis,

à partir de ces tracés (dont les erreurs expérimentales ont été éliminées à la main), on détermine la dérivée, c'est-à-dire la concentration, en tout point, en utilisant les fonctions Spline [7] pour le calcul et l'interpolation.

La concentration en impuretés et en défauts électriquement actifs est obtenue en mesurant les propriétés électriques de la zone bombardée. Deux séries de résultats proviennent de l'utilisation de la mesure des « 4 points alignés » [8] et de la structure Corbino [9]. Cette dernière est constituée par deux couronnes concentriques diffusées dans un matériau semiconducteur de type opposé, la plage séparant les deux zones étant ensuite dopée par bombardement ionique. On mesure alors les résistances R_0 et R existant entre les deux couronnes en l'absence ou en présence d'un champ d'induction magnétique B normal à la surface. On montre que [9] R et R_0 sont liées par la relation :

$$R = R_0(1 + \mu^2 B^2)$$

où μ est la mobilité des porteurs. Si nous supposons que toutes les impuretés substitutionnelles et les défauts sont ionisés (ce qui est une approximation valable à température ordinaire) [10], leur somme algébrique est calculée à partir de :

$$1/R = qn\mu$$

où q est la charge unité de l'électron.

Si, de plus, nous supposons que n et μ ne dépendent que de la profondeur x et qu'il n'y a pas interaction d'une couche à l'autre, nous pourrions tracer leur évolution en fonction de la profondeur en mesurant n et μ après chaque cycle d'attaque par oxydation et en résolvant le système suivant :

$$\frac{1}{R(x)} = \frac{\Delta x}{\rho(x)} \frac{2\pi}{\text{Log } r_2/r_1}$$

$$\rho(x) = q \cdot n(x) \cdot \mu(x)$$

$$\Delta R(x) = \Delta R_0(x) \cdot [1 + \mu^2(x) \cdot B^2]$$

où r_1 et r_2 sont les rayons respectifs des couronnes diffusées internes et externes.

3. Étude des profils élémentaires de concentrations.

— Les profils élémentaires se décomposent généralement en deux régions, la première indépendante de la structure de la cible, la deuxième étant fonction de l'anisotropie du monocristal. Nous allons les étudier successivement.

Dans ce paragraphe, les théories issues de diverses publications sont indiquées pour mémoire. Tous les résultats expérimentaux mentionnés ont été obtenus à l'aide de l'appareillage décrit au § 1.

3.1. FORME DU PROFIL POUR UN SOLIDE AMORPHE.

— Nous avons représenté sur la figure 3 la forme du profil de concentration en impuretés radioactives lorsqu'on irradie un échantillon de silicium orienté selon

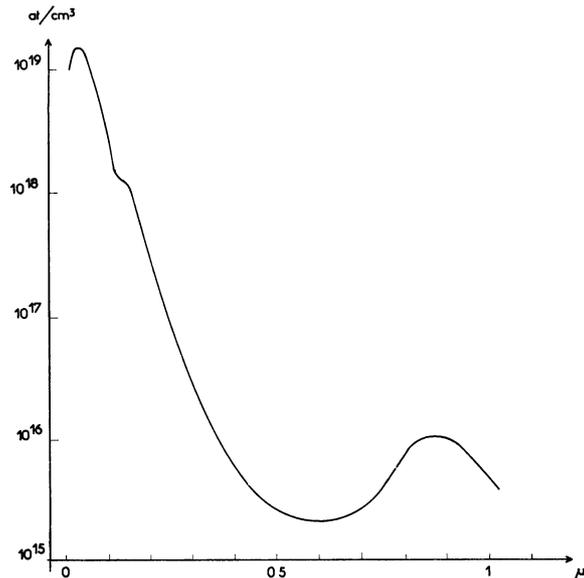


FIG. 3. — Profil de concentration en impuretés radioactives : direction $\langle 111 \rangle$, dose 10^{14} ions/cm², température 25 °C.

l'axe $\langle 111 \rangle$ par rapport au faisceau incident. Le bombardement a lieu à l'aide d'ions de phosphore de 20 keV pour une dose totale de 10^{14} ions/cm². Nous nous intéresserons tout d'abord à la partie la plus à gauche du profil. Quelle que soit l'orientation du cristal, nous retrouvons en effet cette partie de la courbe avec un maximum à la même profondeur et une même dispersion. La répartition ne dépend donc, dans ce cas, que de la densité des atomes du réseau et de la masse et de l'énergie des ions incidents [11].

Le calcul de ce profil, caractéristique du matériau amorphe, a été effectué en se fondant sur la théorie de Lindhard [12] et en supposant que, pour les énergies utilisées, les interactions nucléaires ion-atome du réseau sont beaucoup plus importantes que les interactions électroniques [13]. En particulier, nous considérons que les électrons constituent un milieu visqueux homogène qui ne modifie pas la dispersion du parcours, ni la direction des ions. Par contre, les chocs entre l'ion (M_1, Z_1, E_0) et un atome de substrat (M_2, Z_2) modifient la trajectoire et ont une certaine probabilité d'avoir lieu.

Si nous supposons, en première approximation, que les collisions nucléaires élémentaires ne sont pas corrélées entre elles, ni avec les collisions électroniques, le parcours moyen \bar{R} et la dispersion ΔR^2 sont donnés par les deux expressions [14] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{R}(E) = \frac{1}{N} \int_0^{E_0} \frac{dE}{S(E)} \\ \Delta R^2 = \frac{1}{N^2} \int_0^{E_0} \frac{dE \cdot \Omega^2(E)}{[S(E)]^3} \end{array} \right.$$

où N est la densité atomique de la cible et $S(E)$ et $\Omega^2(E)$ les sections efficaces totales d'arrêt définies par :

$$S(E) = \int_0^{T_m} T \cdot d\sigma \quad \text{et} \quad \Omega^2(E) = \int_0^{T_m} T^2 \cdot d\sigma$$

T étant l'énergie transférée lors d'un choc élémentaire (valeur maximum T_m) et $d\sigma$ la section efficace différentielle.

Si nous admettons que nous pouvons utiliser les lois des grands nombres, le profil de concentration est de forme gaussienne.

Étant donné les énergies considérées ici, nous pouvons utiliser, pour le calcul, des potentiels classiques et en particulier le potentiel de Thomas-Fermi. L'intégration numérique des expressions de S et Ω^2 sur tout l'espace [14] conduit aux sections efficaces caractéristiques de l'arrêt nucléaire.

Le calcul du parcours moyen doit, de plus, tenir compte du freinage électronique. Si l'on admet que celui-ci est proportionnel à la vitesse [15], on peut calculer la section efficace totale d'arrêt électronique :

$$S_e(\epsilon) = K' \epsilon^{1/2}$$

où ϵ est l'énergie réduite donnée par :

$$\epsilon = E \frac{aM_2}{Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)}$$

avec :

$$a = a_0 \times 0,0885 \times (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$$

et où K' est calculé à partir du potentiel d'interaction.

Lindhard montre que :

$$K' = Z_1^{1/6} \times \frac{0,0793 \cdot Z_1^{1/2} \cdot Z_2^{1/2} (A_1 + A_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} \cdot A_1^{3/2} \cdot A_2^{1/2}}$$

En intégrant sur tout l'espace, nous obtenons ainsi les relations entre le parcours, la dispersion et l'énergie des ions incidents. Dans le cas particulier considéré ici (^{31}P de 20 keV dans une cible en Si), nous trouvons :

$$\bar{R} = 357 \text{ \AA}$$

$$\overline{\Delta R^2} = 1,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2.$$

A partir de ces résultats, nous pouvons calculer le parcours R_p en projection sur l'axe du faisceau incident. Cette quantité correspond en effet à la seule grandeur qui soit effectivement mesurable expérimentalement. La méthode la plus simple [12], mais peu précise, utilise la règle empirique :

$$R/R_p = 1 + M_2/3M_1.$$

Nous trouvons ainsi, dans notre cas :

$$\bar{R}_p = 250 \text{ \AA}$$

$$\sqrt{\overline{\Delta R_p^2}} = 141 \text{ \AA}.$$

Notons qu'une autre méthode, développée par Johnson et Gibbons [16], et qui calcule directement les éléments de parcours en projection, donnerait :

$$\bar{R}_p = 270 \text{ \AA}$$

$$\sqrt{\overline{\Delta R_p^2}} = 165 \text{ \AA}$$

valeurs qui s'accordent mieux aux résultats expérimentaux que nous avons relevés.

3.2. INFLUENCE DE L'ORIENTATION CRISTALLOGRAPHIQUE. — Analysons maintenant la forme du profil de concentration au-delà de la gaussienne et son évolution en fonction de l'orientation du cristal par rapport à l'axe du faisceau.

Un ion pénétrant dans un monocristal de silicium ne verra pas la même densité d'atomes suivant sa direction [17]. En particulier, certains axes du réseau correspondent à des espaces vides d'atomes, ou canaux, dans lesquels l'ion incident peut s'engager en perdant plus ou moins d'énergie suivant son rayon et les dimensions géométriques du canal. Ainsi l'ion « canalisé » subira peu d'interactions avec les atomes du réseau et sera donc moins freiné. Un ion faisant un angle faible avec l'axe du canal sera repoussé vers le centre par les forces électrostatiques et sa trajectoire oscillera entre les murs du canal [18].

Le phénomène de canalisation a été simulé sur calculateur par Oen et Robinson [19] en utilisant un potentiel écranté classique. Cette méthode, qui ne se prête pas à une généralisation analytique, a montré que les ions canalisés ont tendance à osciller à l'intérieur du canal, mais que, à énergie assez élevée, ils peuvent franchir une des chaînes d'atomes périphériques.

Il est évident qu'un ion restera dans un canal donné si son énergie transverse est inférieure à la hauteur E_c de la barrière de potentiel qui entoure le canal, c'est-à-dire si son angle avec l'axe du canal est inférieur à α_c défini par [22] :

$$\alpha_c = (E_c/E)^{1/2} \quad \text{où} \quad E_c \simeq 5 \text{ eV}.$$

Nous dirons que nous sommes alors en « canalisation vraie ».

Si sa trajectoire est parfaitement centrée, seules les collisions électroniques freinent la particule. Des expériences de canalisation à l'aide de protons [20] ont montré que le nombre apparent d'électrons par atome au centre du canal $\langle 110 \rangle$ du silicium à 300 °K était égal à 2,1 [21]. En supposant que le freinage est proportionnel à la vitesse, nous trouvons, dans notre cas, un parcours de 3 240 Å si tous les électrons du réseau interviennent (particule oscillant fortement à l'intérieur du canal) et de 5 800 Å si la particule est très bien canalisée.

Nous constatons, sur la figure 4 qui représente le profil de concentrations obtenu lors d'une irradiation de silicium en direction $\langle 110 \rangle$ à l'aide d'ions P^+ de 20 keV, que les valeurs théoriques sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux.

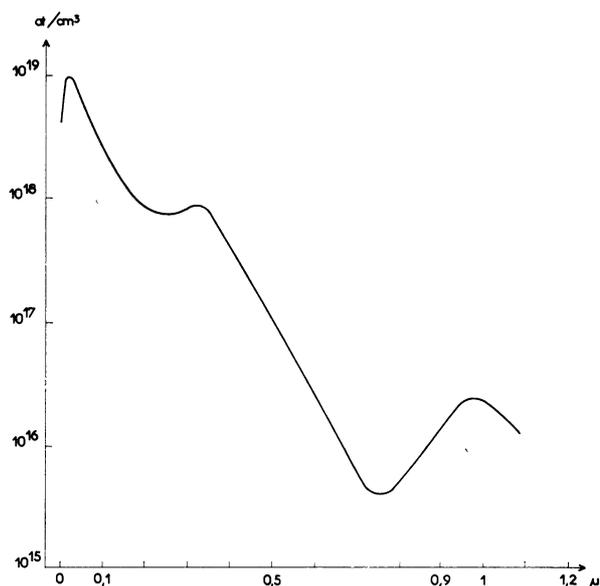


FIG. 4. — Profil de concentration en impuretés radioactives : direction $\langle 110 \rangle$, dose 10^{14} ions/cm², température 25 °C.

Cependant, étant donné l'imprécision de l'orientation de la cible et les erreurs dues au balayage du faisceau, une partie importante des ions incidents fait, dans nos expériences, un angle supérieur à α_c qui vaut ici environ $50'$. Ces ions peuvent rester canalisés sur une partie de leur parcours s'ils interagissent avec plusieurs atomes successifs d'une rangée [22]. En prenant un potentiel d'interaction ion-atome du type Thomas-Fermi, et en intégrant ce potentiel sur l'ensemble des atomes d'une portion de rangée, nous obtenons un potentiel d'interaction moyen ion-rangée. En écrivant alors que l'ion interagit avec plusieurs atomes, nous arrivons à la condition, valable aux énergies moyennes, pour qu'un ion soit partiellement canalisé :

$$\varphi < \psi_2 = \left(\frac{Ca}{d\sqrt{2}} \sqrt{\frac{2Z_1Z_2e^2}{d.E}} \right)^{1/2}$$

où C vaut environ $\sqrt{3}$ et d est la distance interatomique. Il faut toutefois bien noter qu'un ion dont la trajectoire fait avec l'axe cristallin un angle compris entre α_c et ψ_2 a une certaine probabilité de franchir un des murs du canal. Au cours de ce passage, il perdra beaucoup d'énergie et son parcours total sera moins important. La canalisation n'est donc pas parfaite et nous dirons qu'elle est « approchée », le phénomène vrai n'ayant lieu que sur une portion de parcours.

Dans nos expériences, l'angle limite ψ_2 vaut 6° . La plupart des ions se présentant près du centre d'un canal sont donc partiellement canalisés. Notons que dans les expériences [23] où le faisceau est peu divergent et bien aligné avec le cristal, le palier caractéristique des ions partiellement canalisés disparaît et

qu'il ne reste plus que deux pics, l'un pour la composante canalisée, l'autre pour la composante non canalisée du faisceau.

Nos profils montrent enfin un dernier pic, à plus grande profondeur, dont la détection est généralement difficile. On constate que sa valeur moyenne correspondrait à des ions incidents qui auraient partiellement conservé leurs électrons périphériques (couches K et L) et présenteraient une charge assez faible (5 dans le cas présent). Ces ions, parfaitement canalisés, auraient alors un parcours moyen égal à $1,1 \mu$ dans la direction $\langle 110 \rangle$, valeur assez proche des résultats expérimentaux de la figure 4.

Notons également que le pourcentage d'ions canalisés dépend fortement de la température de la cible pendant l'irradiation. Pour calculer le nombre d'ions non canalisés, on intègre, sur les profils expérimentaux, la surface de la gaussienne caractéristique dont le maximum varie et l'écart quadratique reste constant. Nous avons trouvé que 34 % des ions ne sont pas canalisés à 25 °C et 62 % à 600 °C. De plus, à haute température, les ions canalisés sont plus rapidement freinés par suite de l'augmentation apparente de la densité électronique au centre du canal.

4. Nature des défauts créés par bombardement.

— Nous avons supposé jusqu'à présent que les profils de concentrations dépendaient uniquement des interactions ion-substrat. Cette hypothèse, valable à de faibles doses, n'est plus vraie pour les doses (10^{15} à 10^{16} ions/cm²) utilisées lors de la fabrication de dispositifs [24]. Des phénomènes, liés à la désorganisation du réseau, constituent alors une perturbation qui est fonction de la dose implantée et de la température de la cible pendant ou après le bombardement.

4.1. ORIGINE DES DÉFAUTS. — Une première expérience montre que les lacunes interviennent dans le mode de création des défauts. Les premiers essais ont été effectués par Nelson [25] et nous avons seulement vérifié certains résultats pour les appliquer à nos propres essais.

On constate que, au-delà d'une certaine dose φ_s d'ions implantés, la surface polie de l'échantillon perd son aspect métallique pour prendre une teinte « laiteuse ». Ce changement d'apparence n'affecte que la surface : en effet, nous avons montré qu'une oxydation anodique à température ordinaire sur 800 Å de profondeur redonne à la pastille son aspect initial. De plus, le phénomène dépend de l'orientation cristalline (il intervient pour une dose 8 fois plus forte si le bombardement a lieu en direction $\langle 110 \rangle$) et de la température de la cible pendant l'irradiation. Nelson a mesuré la dose limite φ_s à diverses températures et a trouvé une variation de la forme :

$$\varphi_s(T) = \varphi_s(T_0) \exp \left(-\frac{A}{T} + \frac{A}{T_0} \right).$$

On peut donc considérer que le phénomène de changement d'aspect est lié à l'existence de défauts cristallins ayant une certaine énergie d'activation. Nos mesures à 25 °C et à 250 °C montrent que A est égal à 0,33 eV. Cette valeur correspond à l'énergie de migration des lacunes dans le silicium [26]. Nous pouvons donc en déduire que les lacunes libres sont à la base du processus de formation des défauts. Nous allons d'ailleurs les retrouver en étudiant la nature de ces défauts.

4.2. NATURE DES DÉFAUTS. — Les moyens d'investigation utilisés ne nous permettraient pas d'analyser la structure fine des défauts. Nous avons mesuré, par recuits isochrones de structures Corbino irradiées, la température de recuit et l'énergie d'activation de chaque stade, et nous avons assimilé les centres ainsi caractérisés à des défauts connus dans le cas de silicium dopé au phosphore et irradié par des particules légères. Ces mesures ont porté sur des échantillons attaqués à plusieurs profondeurs (0, 200, 1 000 et 3 000 Å), afin de connaître la répartition de chaque type de défauts en fonction de la profondeur.

Nous avons représenté, sur la figure 5, l'évolution de la résistance en l'absence de champ magnétique en fonction de la température de recuit pour les divers pastilles.

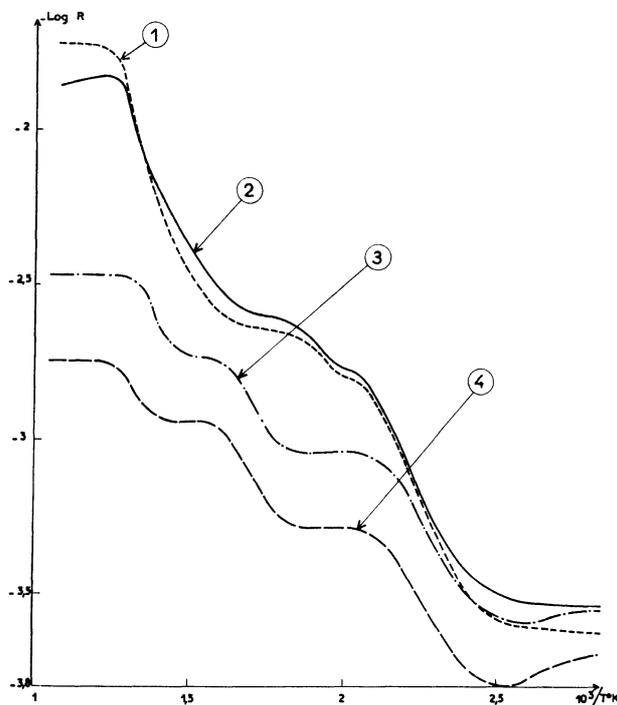


FIG. 5. — Variation de la résistance d'une structure Corbino en fonction de la température de recuits isochrones (durée 10 mn, par 25 °C) :

- Courbe 1 : échantillon non attaqué
- Courbe 2 : échantillon attaqué à 200 Å
- Courbe 3 : échantillon attaqué à 1 000 Å
- Courbe 4 : échantillon attaqué à 3 000 Å

Notons tout d'abord que, jusqu'à 470 °C, la résistance de l'échantillon non attaqué est supérieure à celle de l'échantillon dont on a ôté la couche superficielle (200 Å). Ceci confirme [27] que cette couche comporte un grand nombre d'amas de défauts de type p qui donnent naissance à une zone de charge d'espace au-delà de 200 Å et causent l'augmentation de résistance lorsque la couche superficielle est présente.

Après un faible recuit inverse à environ 70 °C dans les couches les plus profondes (on peut l'attribuer, en accord avec Inuishi [28], à l'augmentation de la concentration en centre A), le premier stade de guérison se produit vers 170 °C. Son effet est sensible à toutes les profondeurs de la zone irradiée. A partir des équations fondamentales des recuits isochrones de 1^{er} et 2^e ordres, on montre (en supposant que tous les pièges sont ionisés) que l'énergie d'activation de 0,89 eV trouvée expérimentalement (cinétique du premier ordre) est proche de la valeur connue pour la guérison du centre E (complexe lacune-phosphore) [26].

Le stade suivant, surtout sensible dans les couches profondes, a lieu vers 330 °C et correspond à une énergie d'activation de 1,15 eV (premier ordre). Nous pouvons l'attribuer à deux types de défauts :

- Le complexe oxygène-lacune (centre A) dont l'énergie de dissociation est de 1,28 eV. La concentration en oxygène de nos échantillons ($> 10^{17}$ atomes/cm³) [29] est assez importante pour justifier cette hypothèse;

- L'interstitiel de phosphore qui serait dû aux ions très bien canalisés. Nous ne connaissons pas la température de recuit de ce type de défauts, mais plusieurs impuretés interstitielles du silicium passent en substitution entre 300 et 400 °C [30]. Cependant, étant donné le faible pourcentage d'ions très bien canalisés, nous attribuerons plutôt ce stade de recuit à la guérison du complexe lacune-oxygène.

Le troisième stade, qui se manifeste dans les couches superficielles vers 470 °C, a une énergie d'activation de 1,65 eV. Il se traduit, en particulier, par un retour à une conduction normale de la couche comprise entre 0 et 200 Å et par la disparition de l'apparence laiteuse superficielle. A cette température donc, les amas complexes se dissocient, tout en libérant probablement des bi et trilacunes. La nature atomique de ces centres n'a pas pu être déterminée.

Nous n'avons pas procédé à des recuits au-delà de 650 °C. Toutefois, une comparaison des concentrations en porteurs libres et en impuretés physiquement présentes montre que, à cette température, il existe encore, principalement dans la couche superficielle, une concentration en défauts non négligeable. Un quatrième stade de recuit, au moins, a donc lieu au-delà de 650 °C. Les mesures de mobilité de Hall effectuées sur les structures Corbino après recuit montrent de plus que les défauts encore existants influent

peu sur la vitesse des porteurs libres qui est la même que dans un échantillon de silicium non irradié, compte tenu du dopage.

5. Influence des défauts sur la forme des profils de concentrations. — Nous venons de montrer que le bombardement ionique crée deux sortes de défauts :

— Des défauts primaires (lacunes) qui peuvent migrer dans le matériau en entraînant les impuretés : c'est le phénomène de diffusion accélérée;

— Des défauts complexes, stables jusqu'à une certaine température, qui modifient l'ordonnance du réseau cristallin et perturbent la canalisation des ions : c'est le phénomène de décanalisation.

5.1. INFLUENCE DES DÉFAUTS SUR LE PARCOURS DES IONS. — La présence d'amas de défauts complexes a une action sur la perte moyenne d'énergie par unité de parcours des ions incidents. En effet, les premiers ions qui atteignent le monocristal, et principalement la composante non canalisée du faisceau, créent une couche désordonnée près de la surface. Les ions qui se présentent par la suite ont donc une probabilité

plus faible de se trouver face à un canal parfait et une grande partie d'entre eux est déviée par les atomes situés hors de l'alignement normal des rangées.

Un recuit thermique après bombardement restaure cependant partiellement la périodicité du réseau. Nous avons représenté sur la figure 6 les profils obtenus (par mesure de la radioactivité) lorsqu'un bombardement de 10^{15} ions de $^{31}\text{P}/\text{cm}^2$ est suivi d'une deuxième irradiation de ^{32}P (10^{14} ions/ cm^2) à 25 °C, un recuit d'une heure à température variable ayant lieu entre les deux implantations. Nous constatons que plus la température de recuit est élevée, plus la composante canalisée du faisceau de ^{32}P est importante, ce qui traduit un réarrangement de la cible. Celui-ci intervient par paliers correspondant aux stades de guérison des défauts déterminés plus haut. Cependant, même après un recuit à 700 °C, la quantité d'ions canalisés est inférieure à sa valeur en l'absence d'une pré-irradiation à l'aide d'ions de ^{31}P . Ce résultat confirme l'existence de défauts rémanents même à 700 °C.

Si, au lieu de faire un recuit intermédiaire, on élève la température de la cible pendant le bombardement en ^{31}P et si l'implantation de ^{32}P a lieu à température

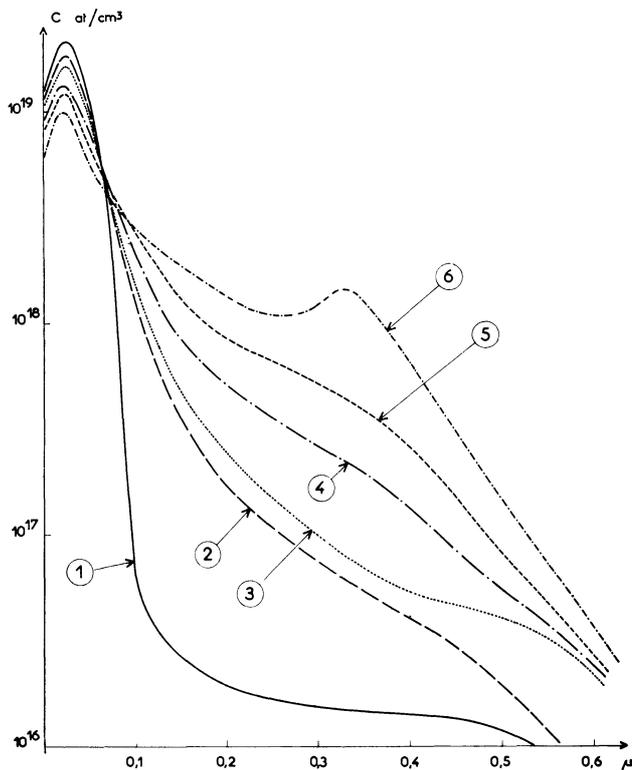


FIG. 6. — Importance de la décanalisation en fonction de la température de recuit.

1^{re} irradiation : ^{31}P , dose $10^{15}/\text{cm}^2$, température 25 °C ;
Recuit intermédiaire : 1, 25 °C ; 2, 250 °C ; 3, 400 °C ;
4, 550 °C ; 5, 700 °C ;
2^e irradiation : ^{32}P , dose $10^{14}/\text{cm}^2$, température 25 °C.
La courbe 6 correspond à une implantation de ^{32}P :
 $10^{14}/\text{cm}^2$; température 25 °C.

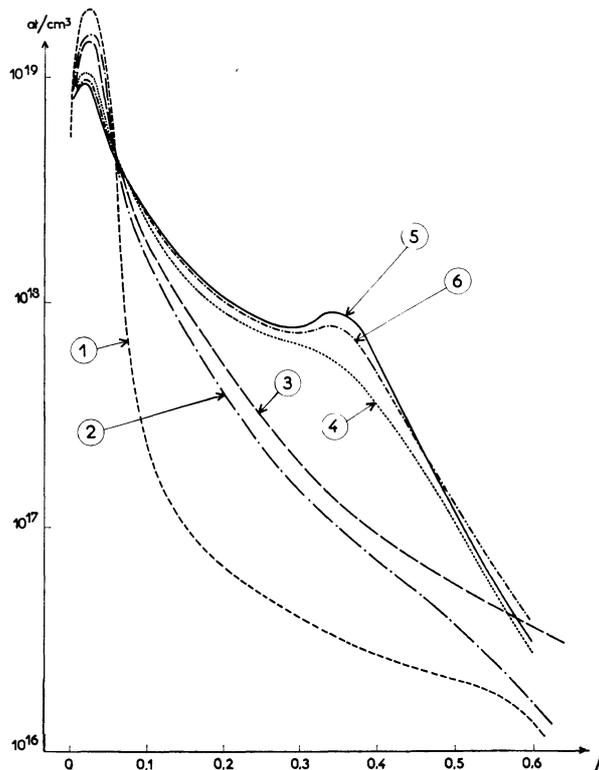


FIG. 7. — Importance de la décanalisation en fonction de la température d'irradiation :

1^{re} irradiation : ^{31}P , dose $10^{15}/\text{cm}^2$, température de cible : 1, 25 °C ; 2, 250 °C ; 3, 400 °C ; 4, 550 °C ;
5, 700 °C ;
2^e irradiation : ^{32}P , dose $10^{14}/\text{cm}^2$, température 25 °C.
La courbe 6 correspond à une implantation de ^{32}P :
 $10^{14}/\text{cm}^2$, température 25 °C.

ordinaire, nous obtenons (*fig. 7*) les mêmes stades de disparition des défauts. Cependant, lorsque la première irradiation a lieu sur une cible portée à 700 °C, tous les défauts se recuissent immédiatement car le profil de ^{32}P est le même qu'en l'absence d'une pré-irradiation. Ainsi, les défauts créés à basse température et stables à 700 °C ne peuvent se former à la même température, cette différence étant due à la grande vitesse de migration des lacunes à la température considérée.

5.2. DIFFUSION ACCÉLÉRÉE DES IONS IMPLANTÉS. — Si les défauts complexes limitent la pénétration des ions au cours de leur freinage dans le réseau, les défauts simples, et en particulier les lacunes [31], modifient le profil implanté en fonction de la température de recuit ou de la température d'irradiation.

On constate que, dans l'hypothèse d'une irradiation à température ordinaire et d'un recuit ultérieur, l'effet de la diffusion est toujours faible. Ainsi un recuit d'une heure à 700 °C sur un échantillon bombardé par 10^{15} ions de $^{32}\text{P}/\text{cm}^2$ produit une avancée de la jonction de 0,1 à 0,2 micron. L'expérimentateur devra toutefois tenir compte de ce phénomène s'il désire réaliser des transistors à bases très fines ($\sim 0,1 \mu$). La faible amplitude de la variation du profil au niveau de la jonction est due à la concentration peu importante en défauts dans cette région.

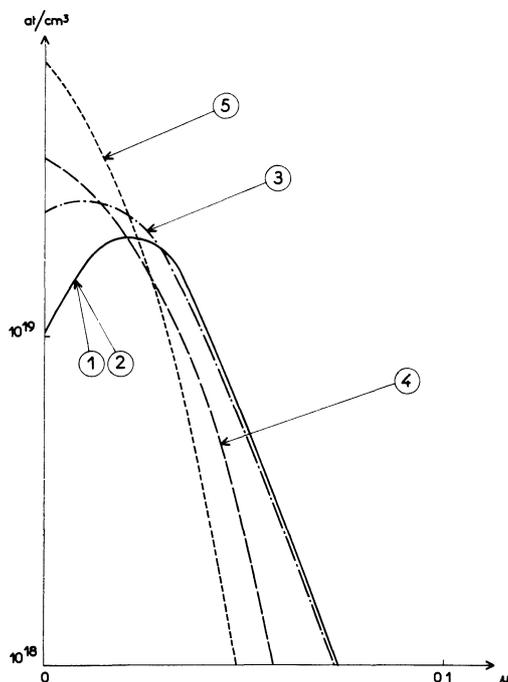


FIG. 8. — Influence de la température de recuit sur la diffusion accélérée :

- 1^{re} irradiation : ^{32}P , dose $10^{14}/\text{cm}^2$, température 25 °C ;
- 2^e irradiation : ^{31}P , dose $10^{15}/\text{cm}^2$, température 25 °C ;
- Recuit final : 1, sans recuit ; 2, 250 °C ; 3, 400 °C ; 4, 550 °C ; 5, 700 °C.

Par contre, un même recuit produit un effet très notable dans la couche superficielle (*fig. 8*). Quand on implante le ^{32}P après une forte dose de ^{31}P , les ions radioactifs restent proches de la surface (décanalisation) et augmentent la sensibilité d'analyse des variations lors du recuit dans la région comprise entre 0 et 0,1 micron. Nous constatons que les atomes de ^{32}P ont tendance à revenir près de la surface par étapes correspondant aux stades de recuit de la zone amorphe. Cette rétrodiffusion est due à la recristallisation de la couche superficielle, car le silicium amorphe est 9 % moins dense que le monocristal et que la réorganisation se traduit par une diffusion de lacunes vers la surface. Celles-ci entraînent les atomes de phosphore.

Le phénomène de diffusion accéléré devient très important lorsque l'implantation a lieu à haute température. Si une forte dose de ^{31}P est introduite à diverses températures, le marqueur radioactif ayant été préalablement implanté, on constate que la modification du profil demeure assez faible jusqu'à 550 °C. Par contre, à 700 °C, nous voyons, sur la figure 9, que l'avancée de la jonction peut être très importante (0,5 micron pour une dose de $10^{15} \text{ }^{31}\text{P}/\text{cm}^2$). Cette avancée est une fonction linéaire de la dose de ^{31}P , le rapport $\Delta x_j/\varphi$

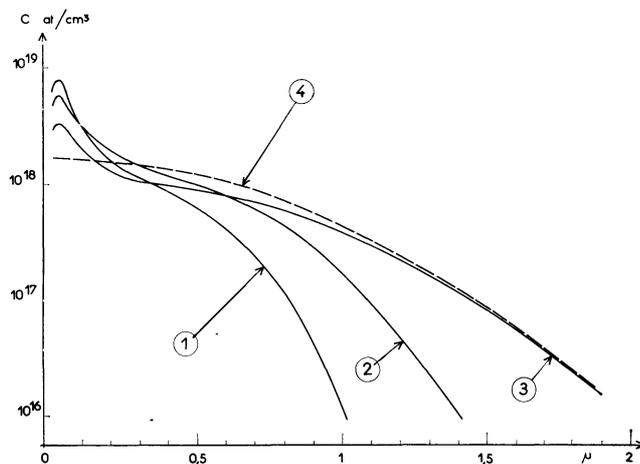


FIG. 9. — Influence de la dose d'irradiation sur la diffusion accélérée :

- 1^{re} irradiation : ^{32}P , dose $10^{14}/\text{cm}^2$, température 25 °C ;
- 2^e irradiation : ^{31}P , température 700 °C ;
- Doses : 1, $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$; 2, $10^{15}/\text{cm}^2$; 3, $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$.
- La courbe 4 correspond à une gaussienne dont l'écart type est égal à $0,41 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$.

étant égal à 5×10^{-16} micron/atome. A très forte dose, le profil se rapproche de la forme gaussienne (*fig. 9*). Tout se passe donc comme dans le cas d'un époussetement thermique à haute température après pré-dépôt d'une couche superficielle d'impuretés. Nous trouvons ici, en assimilant nos courbes à des gaussiennes, une constante de diffusion égale à $2,7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, beaucoup plus élevée que la constante classique dans

le silicium à 700 °C (10^{-17} cm²/s). Ceci montre bien l'influence des lacunes sur la vitesse de diffusion des impuretés, en accord avec les résultats [31] concernant des jonctions diffusées irradiées par des particules légères.

Conclusions. — L'ensemble des mesures de profils et d'énergies d'activation nous conduit, en définitive, à tracer le tableau schématique suivant : le faisceau d'ions incidents se répartit en trois composantes dont les amplitudes relatives dépendent de la température d'irradiation :

- Une composante non canalisée freinée dans les 800 premiers Å;
- Une composante parfaitement canalisée qui pénètre profondément dans la cible;
- Une constante partiellement canalisée dont l'amplitude dépend de la précision de l'appareillage.

Les défauts, créés par associations stables de plusieurs défauts élémentaires (lacunes, impuretés), dépendent de la concentration locale en impuretés et du mode d'interactions (électroniques ou nucléaires) caractéristique de la composante dominante du faisceau. En fonction de la profondeur dans la zone bombardée, il existe :

- Une zone superficielle correspondant à la composante non canalisée et qui est constituée d'amas de défauts complexes.

On observe les stades de guérison à 170 °C (centre *E*), 470 °C et au-delà de 700 °C;

- Une zone profonde correspondant aux ions très bien canalisés qui comprend probablement en majorité des atomes de phosphore interstitiels. Leur faible nombre ne permet pas de les détecter;

- Une zone intermédiaire où les deux types d'interactions coexistent. On observe les stades de guérison à 170 °C (centre *E*) et 330 °C (centre *A*).

On comprend que le recuit des défauts cristallins entraîne une amélioration des propriétés électriques des diodes implantées. Nous voyons, en effet, sur la

figure 10, que les caractéristiques en inverse des diodes *n* sur *p* ont à peu près leurs valeurs définitives (0,4 nA sous 5 V) après un recuit à 400 °C (guérison de la zone profonde), alors que la résistance dans le

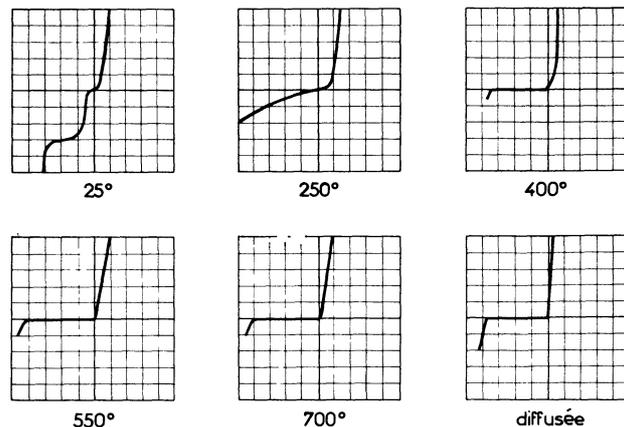


FIG. 10. — Influence de la température de recuit sur les caractéristiques des diodes implantées : diamètre 800 μ ; énergie 20 keV; dose 10^{15} /cm²; durée du recuit 1 h.

Échelles : horizontale : 1 carreau = 10 V;
verticale : 1 carreau = 50 μ A.

sens direct continue à s'améliorer jusqu'à 700 °C. Nous avons représenté sur la figure, à titre de comparaison, les caractéristiques d'une diode diffusée.

En définitive, la présente étude nous amène à définir deux domaines à respecter pour la fabrication reproductible de diodes par implantation :

- Une limite technologique concernant l'appareillage. Le faisceau incident ne doit pas faire, avec l'axe cristallographique choisi de la cible, un angle supérieur à 10' (à 150 keV, énergie généralement utilisée);

- Une plage optimale de températures de la cible pour minimiser l'influence des défauts sur les propriétés électriques. Dans le cas du phosphore, cette plage est comprise entre 550 °C (disparition de la couche amorphe superficielle) et 650 °C (début de la diffusion accélérée).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PHILLIPS (A. B.), *Transistor Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1962.
- [2] LACOUR (J.), *Coll. applicat. faisceaux ioniques*, Grenoble, 1967, p. 13.
- [3] PIERCY (G. R.) *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1963, **10**, 9, 399.
- [4] FREMIOT (C.), *Rapport C.E.A. 2266*, 1963.
- [5] SCHMIDT (P. F.) *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 1957, **111**, 6, 682.
- [6] MINEUR (B.), *Techniques du calcul numérique*, ch. 16, p. 445.
- [7] CARRASCO (C.), *Thèse, Faculté des Sciences, Grenoble*, 1966.
- [8] SMITS (F. M.), *Bell. Syst. Techn. J.*, 1958, **37**, 711.
- [9] GROSVLET (J.), *Surface Science*, 1966, **5**, 1, 49-80.
- [10] BLAKEMORE (J.), *Semiconductor Statistics*, Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 164.
- [11] DAVIES (J. A.) *et al.*, *Can. J. Chem.*, 1962, **40**, 1605.
- [12] LINDHARD (J.) *et al.*, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 1963, **33**, 14.
- [13] FIRSON (O. B.), *Soviet Physics JETP*, 1958, **34**, 2, 308-311.

- [14] KLEINFELDER (W. J.), Tech. Rept. K 701-1, Stanford Electronics Labs, 1967.
- [15] LINDHARD (J.) *et al.*, *Phys. Rev.*, 1961, **124**, 1, 128.
- [16] JOHNSON (W. S.) et GIBBONS (J. F.), *Appl. Phys. Lett.*, 1966, **9**, 9, 321-322.
- [17] STARK (J.), *Phys. Zeitsch.*, 1912, XIII, 973.
HOLMES (D. K.), The interaction of radiation with solids, North-Holland, 1963, p. 33.
REMILLEUX (J.), Thèse, Fac. Lyon, 1966.
- [18] PFISTER (J. C.), Coll. applicat. faisceaux ioniques, Grenoble, 1967, p. 141.
- [19] OEN (O. S.) et ROBINSON (M. T.), *J. Appl. Phys.*, 1964, **35**, 8, 2515.
- [20] DEARNELY (G.), *Phys. Rev. Lett.*, 1965, **15**, 59.
- [21] BAGNULS (C.), Coll. applicat. faisceaux ioniques, Grenoble, 1967, p. 251.
- [22] LINDHARD (J.), *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 1965, **34**, 14.
- [23] DAVIES (J. A.) *et al.*, *Can. J. Physics*, 1964, **42**, 1070.
- [24] GIBBONS (J. F.), Coll. applicat. faisceaux ioniques, Grenoble, 1967, p. 561.
KERR (J. A.) *et al.*, *ibid.*, p. 601.
- [25] NELSON (R. S.), Rapport n° AERE R 5394, 1967.
- [26] WATKINS (G. D.), Effets des rayonnements sur les semiconducteurs, Dunod, Paris-Royaumont, 1964.
- [27] GIBSON (N. M.), Coll. applicat. faisceaux ioniques, Grenoble, 1967, p. 449.
- [28] INUISHI (Y.) *et al.*, *J. Phys. Soc. Japan*, 1962, **18**, Suppl. III, 240-245.
- [29] VAVILOV (V. S.), Effects of radiations on semiconductors, Consultant Bureau, N.Y., 1965.
- [30] WATKINS (G. D.), Journées d'Électronique de Toulouse, mars 1967.
- [31] PFISTER (J. C.), Thèse, Fac. Sciences Paris, 1964.
-