



HAL
open science

MÉTHODE DU PIÉGEAGE SELECTIF. ÉTUDE DES DÉFAUTS ET DE LA DIFFUSION

A. BreLOT

► **To cite this version:**

A. BreLOT. MÉTHODE DU PIÉGEAGE SELECTIF. ÉTUDE DES DÉFAUTS ET DE LA DIFFUSION. Journal de Physique Colloques, 1973, 34 (C5), pp.C5-67-C5-75. 10.1051/jphyscol:1973513 . jpa-00215300

HAL Id: jpa-00215300

<https://hal.science/jpa-00215300>

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.

MÉTHODE DU PIÉGEAGE SÉLECTIF. ÉTUDE DES DÉFAUTS ET DE LA DIFFUSION

A. BRELOT

Groupe de Physique des Solides de l'ENS
Université Paris VII, Tour 23
2, place Jussieu, 75221 Paris Cedex 05, France

Résumé. — Lors d'une irradiation ou d'une implantation créant des déplacements atomiques, les interstitiels et les lacunes sont évidemment créés en nombres égaux, d'où une grande difficulté à séparer les effets provenant de l'un ou de l'autre type de défauts. A part la résonance paramagnétique électronique (RPE), aucune méthode ne permet de préciser la nature du défaut (interstitiel ou lacune). La RPE ne permet pas de détecter les défauts qui ne possèdent pas un électron célibataire. Or, nous avons montré que la réponse d'un semi-conducteur à une irradiation était très souvent dominée par la nature et la concentration d'impuretés électriquement neutres comme le carbone ou l'oxygène. Nous avons donc imaginé et développé une méthode qui permet de mesurer de façon quantitative l'interaction défaut-impureté. La nature du défaut (interstitiel ou lacune) est déterminée de façon certaine grâce au piégeage sélectif des lacunes sur des impuretés convenablement choisies. En effet, la concentration de lacunes susceptibles d'interagir avec d'autres impuretés dans de tels échantillons est beaucoup plus faible que celle créée dans des échantillons ne contenant pas de piège sélectif. Cette méthode nous a permis de faire en particulier un tableau complet de l'interaction des défauts simples avec les impuretés électriquement neutres dans le silicium (oxygène, carbone, étain, germanium). Nous montrons sur deux exemples (paire silicium interstitiel-carbone et paire silicium interstitiel-oxygène) la clarté des informations que l'on peut obtenir en utilisant cette méthode. Le champ d'application de la méthode est très vaste. Nous indiquons ce qu'elle peut apporter dans l'explication des phénomènes de diffusion en particulier.

Abstract. — During an irradiation or implantation which creates atomic defects, interstitials and vacancies appear obviously in equal numbers; hence a great difficulty in separating the effects due to each type of these defects. Aside from RPE, no method allows to precise the nature of the defect (interstitial or vacancy). The RPE does not allow to detect the defects which have no single electron. We proved that the response of a semiconductor to an irradiation was often dominated by the nature and the concentration of the electrically neutral impurities like C or O. Therefore we conceived and developed a method that allows to measure in a quantitative way the interaction defect-impurity. The nature of the defect (interstitial or vacancy) is determined in a sure way thanks to the selective trapping of vacancies on suitably chosen impurities. In fact, the concentration of the vacancies that may interact with other impurities in such samples is much weaker than the one created in samples without selective trapping. This method enabled us to set up a complete table of the interaction of simple defects with electrically neutral impurities in Si (O, C, Sn, Ge). We show on two examples (pair silicon interstitial-carbon and pair silicon interstitial-oxygen) how clear are the informations we may get by this method. The application field of this method is very wide. We mention what it may bring for understanding the diffusion processes.

1. Introduction. — Depuis douze ans, les semi-conducteurs irradiés aux électrons à basse température ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales. On avait pensé initialement que l'interprétation de ces expériences serait facile, puisqu'une telle irradiation introduit un nombre contrôlable de défauts simples. En fait, seule la technique de résonance paramagnétique électronique (RPE), qui permet d'atteindre les propriétés microscopiques des défauts, a donné des résultats utilisables. La technique des modes localisés détectés par absorption infrarouge ne permet pas de distinguer directement les lacunes des interstitiels. En effet, des spectres d'absorption optique effectués sur des échantillons irradiés à basse

température avaient montré l'existence de nombreuses raies situées entre 10 et 12 μ , mais la nature des défauts provoquant ces raies n'était pas déterminée. On savait repérer l'impureté oxygène, liée à deux atomes voisins du réseau, par des raies situées dans le voisinage de 9 μ et dues aux vibrations de la molécule Si=O=Si [1], [2], [3], [4], [5] et on considérait, jusqu'en 1968, que cette impureté était toujours à l'origine de ces raies en oubliant le rôle de l'impureté carbone. De plus, on ne pouvait pas distinguer les rôles respectifs des lacunes et des interstitiels intrinsèques dans la formation des défauts associés à ces raies. Seule la paire lacune-oxygène avait été identifiée par RPE [6] et associée à la raie située à 12 μ .

TABLEAU I

Etat des connaissances en 1969

Auteurs	Nature de l'irradiation	Raies observées (en μ ou en cm^{-1})	Conclusions ou suggestions proposées	Notre interprétation
Corbett [7] (1961)	e	12 μ	Paire lacune-oxygène : <u>notre point de départ</u>	
Corelli [8] (1965)	e (40 MeV)	11,6 μ (865 cm^{-1})	Lacune + O + impureté inconnue	$\text{C}_1 + \text{O}$
Ramdas [9] (1966)	e	865 cm^{-1}	Bilacune + oxygène	$\text{C}_1 + \text{O}$
		876 cm^{-1}	?	
		960, 966 cm^{-1}	?	(I + C) _c
		1 003 cm^{-1}	?	I + O
1 021 cm^{-1}	?			
Whan [10] (1966)	n	935 cm^{-1}	Lacune + oxygène	I + O
Moyer [11] (1968)	(T = 220 K)	921, 931 cm^{-1}	0 + ? (silicium interstitiel)	I + C
	e	Mesure de paramètre	Interaction lacune-carbone prépondérante	
Whan [12], [13] (1967)	e	921, 931 cm^{-1}	1 lacune ou 1 interstitiel + O	I + C
		865 cm^{-1}	1 lacune ou 1 interstitiel + O	$\text{C}_1 + \text{O}$
		(T = 80 K) 936, 945	2 défauts + O	I + O
		956 cm^{-1}	?	I + O
Stein [14], [15] (1968)	e	922, 932 cm^{-1}	I (?) + (C + O)	I + C
	(T = 80 K)			

Le tableau I permet de comparer les interprétations proposées en 1969 avec les résultats que nous avons obtenus [7], [15].

Abaisser la température d'irradiation dans l'espoir de geler sélectivement les défauts est une méthode décevante puisqu'on a constaté que ceux-ci pouvaient se réarranger sous irradiation en dessous de 4 K [16], [17] en s'accouplant précisément aux impuretés. Le tableau I montre qu'il était nécessaire d'imaginer une méthode qui permette d'une part de distinguer les rôles respectifs des interstitiels et des lacunes et d'autre part qui permette de bien déterminer le contenu en impuretés oxygène et carbone. La méthode que nous décrivons ci-dessous utilise *comme unique point de départ* l'identification préalable du défaut (lacune-oxygène) donnant lieu à la raie d'absorption située à 12 μ (les résultats de Corbett *et al.* [6], [7] sont suffisamment clairs et détaillés pour qu'une erreur éventuelle sur l'identification de ce défaut soit très peu probable ; leur identification de la paire lacune-oxygène a été faite en comparant la réponse sous contrainte uniaxiale d'un cristal irradié, cette réponse étant observée à la fois par RPE et par absorption infrarouge).

2. Etat des connaissances. — Le taux de création observé est toujours très inférieur à l'estimation théorique. Nous pensons que l'autoguérison des défauts créés joue un rôle important.

Seule la RPE permet la détection de la lacune isolée. Alors qu'il est souvent postulé que toutes les lacunes sont gelées dans le réseau à une température inférieure à 50 K, ces lacunes sont mobiles pendant l'irradiation à des températures plus basses ($\lesssim 11$ K [18]).

L'interstitiel isolé n'a jamais été mis en évidence.

Watkins [16] a montré qu'il était mobile *sous irradiation* à 4 K dans le silicium de type p. Nous avons montré [19] qu'il peut se déplacer dans le silicium intrinsèque en dessous de 110 K *indépendamment* de tout effet éventuel dû à l'ionisation *supplémentaire* créé par le faisceau d'électrons. Watkins [16] a identifié l'aluminium interstitiel par RPE. Nous discutons ce résultat dans l'appendice B.

En 1965, Newman et Willis [20] ont découvert le mode localisé de l'impureté carbone normalement substitutionnelle (située à 604 cm^{-1}). Stein et Vook [14], [15] ont indiqué que les raies d'absorption situées à 921 cm^{-1} et 931 cm^{-1} étaient associées à un défaut faisant intervenir le carbone et l'oxygène. Bean et Newman [21] ont montré que le défaut donnant naissance à ces raies ne comporte qu'un seul atome de carbone. Dans ces travaux, ces auteurs suggèrent que le défaut responsable de ces raies est *l'interstitiel* de silicium. D'autre part, Moyer et Buschert [11] ont suggéré que le défaut qui devait interagir principalement avec le carbone était *la lacune*.

Nous démontrerons grâce à la méthode du piégeage sélectif que le défaut responsable de ces raies est l'interstitiel de silicium. Avant nos travaux [22], [23], [24] on supposait généralement que *seule la lacune* interagissait avec l'oxygène. L'argument — nous montrons qu'il est erroné — qui consiste à supposer que le taux de création des autres paires lacune-impureté est réduit lorsqu'il y a une forte concentration d'oxygène, se trouve dans certaines publications antérieures. Nous montrons ci-dessous que la méthode du piégeage sélectif a permis d'identifier la paire silicium interstitiel-oxygène.

La comparaison quantitative de la section de capture de ces différentes impuretés pour les lacunes,

l'étude quantitative de l'interaction des interstitiels avec les impuretés citées ci-dessus et la comparaison du taux de création des paires lacune (impureté X) avec celui des paires interstitiel intrinsèque (impureté X) n'ont pas été effectuées. Nous avons effectué ce genre de comparaison pour les impuretés oxygène, germanium et étain [23].

3. Méthode expérimentale. — 3.1 CHOIX DE L'ABSORPTION INFRAROUGE COMME TECHNIQUE DE DÉTECTION DES DÉFAUTS POUR TESTER LA MÉTHODE DU PIÉGEAGE SÉLECTIF. — La technique des modes localisés détectés par absorption infrarouge est la seule méthode qui permette de déterminer l'évolution de la concentration des impuretés neutres isolées en fonction de la dose d'irradiation. Toutefois elle présente l'inconvénient — c'est le seul — d'être beaucoup moins sensible que toutes les autres techniques (RPE, mesures électriques (durée de vie, résistivité, effet Hall), photoconductivité...). La technique des modes localisés détectés par absorption infrarouge est environ 10 à 100 fois moins sensible qu'une technique « électronique » comme la RPE par exemple. On retrouve naturellement ce facteur dans les doses d'irradiation généralement utilisées. Les conditions expérimentales dans lesquelles on peut observer les modes localisés sont donc très différentes des autres méthodes plus sensibles, rappelées ci-dessus. En effet, des irradiations très longues sont nécessaires ; à titre indicatif indiquons que certaines de nos expériences ont duré jusqu'à trois semaines au cours desquelles des spectres de transmission optique étaient enregistrés après des irradiations successives. La difficulté technique de ces expériences réside dans le fait qu'il est nécessaire que l'échantillon reste toujours à basse température, pour éviter l'évolution irréversible du cristal qui se réarrange dès que la température s'élève au-dessus de la température d'irradiation.

La technique des modes localisés détectés par absorption infrarouge présente les avantages suivants :

1) Elle permet la caractérisation des échantillons. En particulier, la détection des impuretés résiduelles.

2) Elle permet de suivre la décroissance de la concentration d'une impureté en fonction de la dose d'irradiation (l'accouplement des défauts avec les impuretés isolées entraîne la décroissance de la concentration de celles-ci). De même, on peut contrôler le retour — dans le cas où il se produit — des impuretés *accouplées* à leur état initial *isolé*. Cette correspondance a été décisive dans l'identification du défaut B (où B désigne la paire interstitiel intrinsèque-oxygène).

3) Les défauts sont détectés quel que soit leur état de charge, ce qui n'est pas le cas si l'on utilise des techniques de détection « électronique ». La position exacte du niveau de Fermi est donc peu importante ; ceci présente beaucoup d'avantages puisque l'irradiation a tendance à rapprocher le niveau de Fermi au

milieu de la bande interdite. Dans les autres techniques cela représente une limitation gênante. Par exemple, on ne peut pas étudier le taux de création $dn(\Phi)/d\Phi$ des défauts en fonction de la dose Φ dans une large gamme (il est en effet nécessaire de laisser le niveau de Fermi bloqué par exemple au niveau associé aux atomes dopants). La détermination de $dn(\Phi)/d\Phi$ permet :

a) de détecter les phénomènes de « saturation » lorsque toutes les impuretés d'une nature donnée ont capté des défauts ;

b) de voir l'influence éventuelle d'impuretés résiduelles inconnues.

4) Le manque de sensibilité élimine la confusion qui peut facilement se produire lorsqu'on observe des défauts introduits en faible concentration. Ceux-ci peuvent très bien être créés sans faire intervenir l'impureté électriquement active dont on désire précisément étudier l'interaction avec les défauts. En effet, lorsqu'on emploie la technique des modes localisés, le nombre de défauts créés que l'on peut observer est toujours supérieur à la plus petite concentration perceptible des impuretés résiduelles.

Enfin la présence d'une concentration d'impuretés assez forte (10^{16} - $10^{18}/\text{cm}^3$) diminue l'influence possible de précipités, dislocations, etc..., généralement difficiles à contrôler ; en effet, les défauts ont à effectuer un plus petit nombre de sauts pour atteindre les impuretés et donc la probabilité pour que les défauts disparaissent sur des pièges non contrôlés est beaucoup plus faible.

5) La technique des modes localisés détectés par absorption infrarouge peut permettre la détermination de la position du niveau d'énergie associé au défaut. En effet, les constantes de force associées au défaut peuvent dépendre du champ électrique local ; elles sont donc modifiées suivant la charge du défaut. En faisant varier la position du niveau de Fermi, par exemple en faisant varier la température, on peut suivre la population du niveau correspondant au défaut et donc déterminer la position du niveau dans la bande interdite. De plus, la mesure des fréquences de vibrations du défaut dans différents états de charge fournit une donnée microscopique supplémentaire, à savoir la grandeur de la liaison défaut-réseau ; ceci est très important puisqu'on s'intéresse au comportement des atomes dans le réseau (par exemple on cherche à connaître leur énergie de migration).

Très récemment Bean et Newman [25] ont illustré cette méthode en mesurant l'intensité des raies à 835 cm^{-1} et à 884 cm^{-1} qui correspondent à la paire lacune-oxygène respectivement dans l'état de charge négatif.

Lorsqu'on veut étudier les propriétés des atomes du réseau, une méthode dans laquelle les vibrations de l'atome lui-même joue un rôle dominant est naturellement plus appropriée qu'une méthode utilisant une modification des propriétés électroniques du

système (celles-ci restent néanmoins capitales puisque les interactions atomiques sont d'origine électronique).

3.2 MESURES OPTIQUES. — 3.2.1 *Mesures non différentielles*. — On mesure la transmission T : celle-ci est reliée au coefficient de réflexion R et au coefficient d'absorption α par :

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}$$

d étant l'épaisseur de l'échantillon, T étant mesurée, on obtient αd en utilisant les tables de Kahan et Lipson [26]. Pour $h\nu < E_{\text{gap}}$ l'erreur dans la mesure de α est donnée par la formule approchée :

$$\Delta\alpha \approx \frac{1}{d} \frac{\Delta T}{T}$$

Pour une raie d'absorption d'intensité d'environ 1 cm^{-1} , on peut estimer facilement une variation $\Delta T/T \simeq 0,5 \%$ (pour obtenir des mesures quantitatives on effectue la moyenne des mesures obtenues sur plusieurs spectres correspondant à différents enregistrements). Des variations du coefficient d'absorption de l'ordre de $0,025 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être mises en évidence pour un échantillon d'épaisseur $0,2 \text{ cm}$.

3.2.2 *Mesures différentielles*. — Lorsqu'on doit mesurer des variations par exemple de l'ordre de 10% de l'intensité d'une raie de 5 cm^{-1} (c'est le cas de la raie associée à la vibration de l'oxygène) l'incertitude devient de l'ordre de $0,14 \text{ cm}^{-1}$; elle est trop importante. La difficulté des mesures est accrue lorsqu'il s'agit de déterminer la concentration de carbone ; il faut en effet mesurer l'intensité d'une raie de 1 cm^{-1} noyée dans le « fond continu d'absorption » (de 10 cm^{-1}) qui est constitué par la bande d'absorption associée à la combinaison des phonons TO + TA. Nous avons alors effectué des mesures « différentielles », en plaçant un échantillon non irradié dans le faisceau de référence. Le coefficient d'absorption s'obtient alors à l'aide de la formule :

$$\frac{T}{T_r} = e^{-\Delta\alpha_i d} \times \frac{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2(\alpha + \Delta\alpha_i d))}$$

où :

$\Delta\alpha_i$ représente la différence d'absorption entre l'échantillon irradié et non irradié et ;

α la valeur commune du coefficient d'absorption des échantillons, mesuré en dehors des raies étudiées.

3.3 LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX. — 3.3.1 *Spectrophotomètre double faisceau*. — La largeur spectrale minimale des fentes de l'appareil est de $0,16 \text{ cm}^{-1}$ vers 10μ , d'après le fabricant. Lors de l'enregistrement de la raie d'absorption de l'oxygène à 1136 cm^{-1} avec $\alpha d = 1$, la résolution pratique est de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. En effet, d'une part l'étendue spatiale du faisceau lumineux est limitée par la surface de l'échantillon placé dans le cryostat ; d'autre part, αd n'étant pas négligeable, il est nécessaire d'ouvrir

les fentes de façon à conserver un rapport signal/bruit convenable. La reproductibilité de la calibration en longueur d'onde λ est inférieure à $0,2 \text{ cm}^{-1}$ vers $\lambda = 10 \mu$.

3.3.2 *Les cryostats*. — Le cryostat :

— permet l'irradiation et la mesure optique, l'échantillon restant toujours à basse température ;

— est adapté au spectromètre de façon à diaphragmer le moins possible le faisceau lumineux pour bénéficier de la plus grande énergie lumineuse possible tombant sur le détecteur. Nous obtenons ainsi une résolution de $0,6 \text{ cm}^{-1}$ à 9μ (1110 cm^{-1}) en adoptant une grande constante d'intégration (30 s) et une faible vitesse de déroulement du réseau ($< 1 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$) ;

— permet une mesure de l'intensité transmise par les fenêtres du cryostat, l'échantillon étant déplacé hors du faisceau optique par translation.

Par ailleurs, le cryostat permet aux échantillons de pouvoir :

— dissiper une puissance de 10 à 20 W sans échauffement excessif (de 10 à 50°). Cette puissance représente l'énergie apportée par le faisceau d'électrons ($3\text{-}15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à 3 MeV) ;

— être portés rapidement à la température de recuit voulue et refroidis tout aussi rapidement à basse température pour l'examen optique.

Les mesures différentielles sont effectuées avec un cryostat absolument similaire contenant l'échantillon dit « de référence ». La position de chaque cryostat par rapport à celle du faisceau optique est parfaitement reproductible grâce à un guidage au niveau de l'extrémité optique. Les cryostats sont placés sur un support mobile permettant de déplacer l'ensemble du dispositif du laboratoire de spectrométrie au laboratoire du Van de Graaff où sont effectuées les irradiations aux électrons. De multiples précautions sont prises pour que le vide du cryostat soit « propre ».

3.3.3 *Caractérisation des échantillons*. — Puisque le taux de création de défauts dépend de façon critique de la concentration en impuretés, nous avons caractérisé le mieux possible les échantillons avant irradiation. Nous avons déterminé les concentrations d'oxygène, de carbone, d'étain, de germanium, et nous avons estimé le nombre de paires d'impuretés (ce nombre est négligeable dans nos échantillons). La méthode de dosage de ces impuretés est indiquée dans l'appendice A.

4. La méthode du piégeage sélectif. — 4.1 PIÈGES SÉLECTIFS. — Nous avons démontré antérieurement que [22], [23] :

$$\begin{aligned} (\sigma_{L,Ge} \simeq \sigma_{L,O}) \\ \sigma_{L,Ge} < 2 \times 10^{-3} \sigma_{L,O} \end{aligned}$$

où $\sigma_{D, Imp}$ est la probabilité de capture du défaut D par les impuretés, oxygène ou germanium.

Ceci montre que :

- les probabilités pour qu'un atome de germanium ou d'oxygène piège une lacune sont les mêmes ;
- la probabilité pour un interstitiel intrinsèque d'être piégé par un atome de germanium est très inférieure à la probabilité de piégeage d'un interstitiel sur un atome d'oxygène.

Il en résulte que les atomes de germanium piègent la majorité des lacunes créées alors qu'ils n'ont aucune action sur les interstitiels intrinsèques. Donc, l'impureté germanium est un bon piège sélectif pour les lacunes.

On montre de la même façon que l'étain est un bon piège sélectif.

4.2 EMPLOI D'ÉCHANTILLONS CONTENANT DES PIÈGES SÉLECTIFS. — Lorsque nous constatons qu'un phénomène lié aux défauts créés par irradiation est indépendant de la concentration de pièges sélectifs pour les lacunes (préalablement introduits dans l'échantillon), nous pouvons en conclure que les lacunes ne jouent aucun rôle dans ce phénomène dont l'origine provient donc des interstitiels intrinsèques.

Par exemple, lorsque l'intensité d'une raie d'absorption d'origine vibrationnelle est indépendante de la concentration de pièges sélectifs pour les lacunes, nous concluons que cette raie est due à un défaut résultant de l'accouplement d'un interstitiel intrinsèque avec une impureté.

Pour que cette méthode soit d'un emploi commode et non ambigu, il faut que :

$$\sigma_L(\text{PS}) \cdot C_{\text{PS}} > \sigma_L(\text{Imp}) \cdot C_{\text{Imp}}$$

où : $\sigma_L(\text{PS})$ et $\sigma_L(\text{Imp})$ désignent les probabilités pour une lacune de se piéger respectivement sur le piège sélectif et sur l'impureté étudiée, et C_{PS} et C_{Imp} sont les concentrations de pièges sélectifs et d'impuretés.

L'utilité d'un piège sélectif donné dépendra donc non seulement de la valeur de $\sigma_L(\text{PS})/\sigma_L(\text{Imp})$ mais aussi de sa solubilité. Le germanium est un élément idéal puisqu'il est soluble en toute proportion dans le silicium. La figure 1A montre que le taux de création de la paire lacune-oxygène est 200 fois plus faible dans un échantillon contenant 3×10^{20} Ge/cm² que dans un échantillon ne contenant pas de germanium (Fig. 1B). Le taux de création des autres raies n'est pas aussi radicalement modifié ; on en déduit donc qu'elles sont dues à des paires interstitiel-impureté.

L'intérêt d'utiliser des échantillons contenant de l'étain réside dans le fait que l'étain est un bon piège sélectif jusqu'à une température très supérieure à l'ambiante ($T = 160$ °C). La solubilité limitée de cette impureté ($\lesssim 10^{19}$ Sn/cm³) ne permettra pas d'inhiber complètement la formation de paires lacune-oxygène. Toutefois la comparaison des taux de création d'un défaut donné dans un échantillon conte-

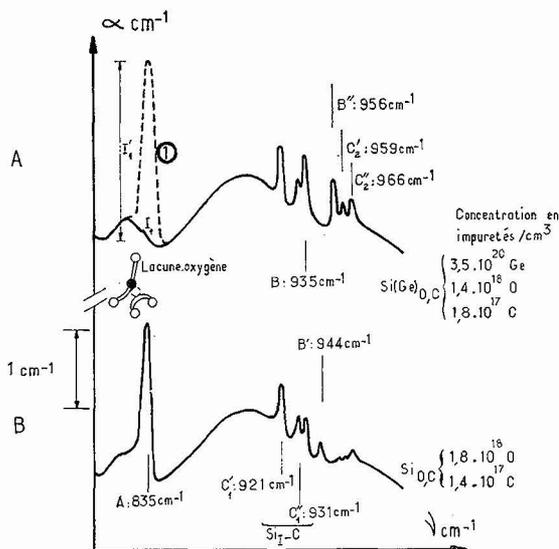


FIG. 1. — Comparaison des spectres de 2 échantillons irradiés à 120 K et recuits à 190 K dont la concentration en oxygène et en carbone est la même à 15 % près. Seule la concentration en germanium est différente. La dose d'irradiation ($\approx 3 \times 10^{18}$ e/cm²) a été choisie de façon que le nombre de lacunes qui ne se sont pas recombinées avec des interstitiels soit le même dans les 2 échantillons. (On contrôle que la quantité « $I_{835} + 2 I_{1,7 \mu}$ » mesurée après recuit à 300 K est la même dans les deux échantillons. I représente l'intensité de la raie correspondante.) A) Échantillon contenant $3,5 \times 10^{20}$ /cm³ germanium. On observe que l'intensité de la raie à 835 cm⁻¹ est très faible après recuit à une température inférieure à 210 K. La raie qui apparaît après recuit à 300 K est représentée en pointillé - - - - -. B) Échantillon ne contenant pas de germanium. La raie à 835 cm⁻¹ est présente sans qu'un recuit soit nécessaire. Un recuit effectué à 190 K ne modifie pratiquement pas l'intensité de la raie.

nant des pièges sélectifs et dans un autre n'en contenant pas, permet de conclure.

La figure 2 montre que le taux de création de la raie A (835 cm^{-1} ; L, O) dans un échantillon contenant 10^{19} Sn/cm³ est :

$$\frac{dI_A}{d\phi} < 0,6 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-1}/\text{e}.$$

Dans un échantillon ne contenant pas d'étain (mais contenant de l'oxygène) il est de l'ordre de :

$$\frac{dI}{d\phi} \approx 8 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-1}/\text{e}$$

(voir Fig. 1B). Le taux de création de paires lacune-impureté est donc diminué d'un facteur 13 dans l'échantillon contenant de l'étain.

Par contre, la figure 2 montre que le taux de création du défaut B (935 cm^{-1}) dans Si(Sn) est :

$$\frac{dI_B}{d\phi} \approx 1,7 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-1}/\text{e}.$$

Ce chiffre est très voisin de celui que l'on obtient sur un échantillon ne contenant pas d'étain (voir par exemple la figure 1B).

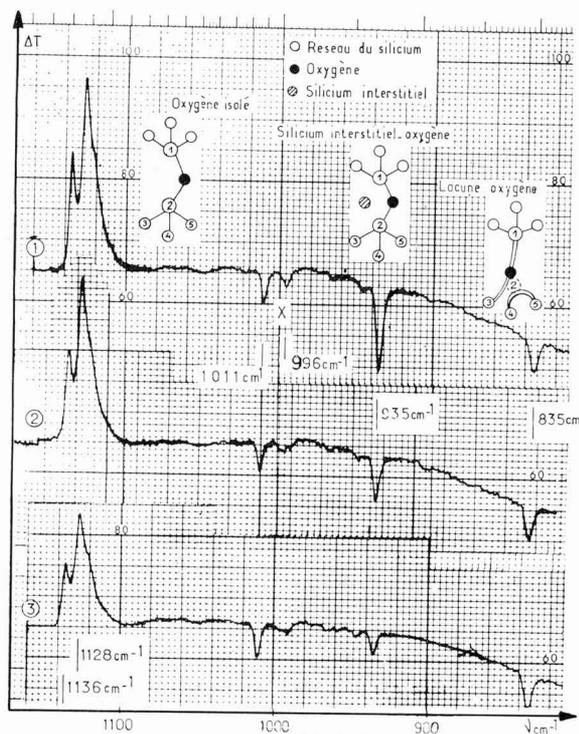


FIG. 2. — Spectres enregistrés à 77 K montrant la différence de transmission entre un échantillon irradié par 10^{19} électrons/cm² et un échantillon de référence. 1) Après irradiation par 10^{19} électrons/cm². 2) et 3) après des recuits effectués à 330 K. La différence des concentrations d'oxygène (1 128 et 1 136 cm^{-1}) diminue tandis que l'intensité de la raie située à 935 cm^{-1} diminue (l'intensité de la raie située à 835 cm^{-1} correspondante à la paire lacune-oxygène ne varie pas).

Le piégeage sélectif des lacunes sur les atomes d'étain nous permet donc de conclure que les lacunes ne participent pas à la formation du défaut B, repéré par la raie située à 935 cm^{-1} .

5. Nature des défauts donnant les raies situées à 921 cm^{-1} , 931 cm^{-1} et 935 cm^{-1} . — Les spectres des figures 1 et 2 nous ont montré que ces raies étaient dues à des paires interstitiel-impureté. La nature de l'impureté est déterminée en irradiant des échantillons contenant diverses concentrations de carbone et d'oxygène. Les raies à 921 cm^{-1} , 931 cm^{-1} n'apparaissent pas dans les échantillons ne contenant pas de carbone (voir Fig. 1 de la réf. [23]). Soulignons que l'intensité de la raie située à 604 cm^{-1} correspondant au carbone isolé n'augmente pas lorsque les raies à 921 cm^{-1} -931 cm^{-1} disparaissent par recuit à 250 K. Ceci signifie que le carbone ne reprend pas sa place normale substitutionnelle dans le réseau. La figure 2 illustre clairement la présence de l'oxygène dans le défaut associé à la raie située à 935 cm^{-1} . En effet, lorsque l'intensité de la raie à 935 cm^{-1} diminue lors d'un recuit à 330 K, l'intensité des « pics » dus à l'oxygène (1 128 cm^{-1} , 1 136 cm^{-1}) diminue. Ceci signifie clairement qu'après la dissociation de la paire (I, O) l'oxygène retrouve sa place

habituelle dans le réseau. En effet, la concentration d'oxygène isolé dans l'échantillon irradié augmente et se rapproche de celle de l'échantillon témoin non irradié placé dans le faisceau de référence du spectromètre (le « pic » qui représente la différence de concentration d'oxygène dans les deux échantillons diminue donc).

Les figures 3 et 4 représentent la configuration des paires (I, C) et (I, O).

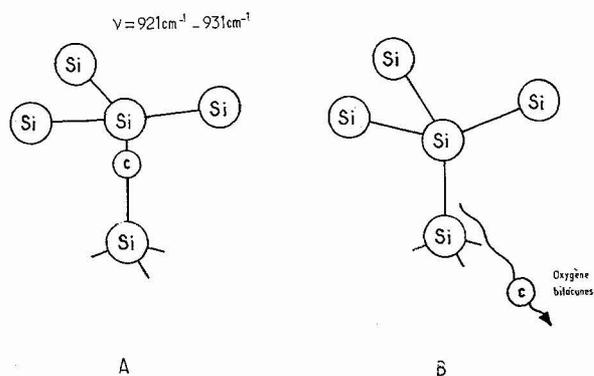


FIG. 3. — A) Configuration de la paire résultant de l'interaction d'un atome interstitiel de silicium avec un atome de carbone (le carbone initialement substitutionnel est « éjecté » de son site normal). B) Au-dessus de 250 K, le défaut se dissocie : l'atome de silicium se place sur un site normal tandis que l'atome de carbone diffuse dans le réseau.

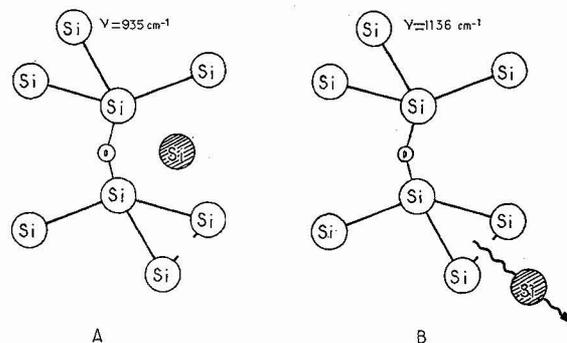


FIG. 4. — A) Configuration de la paire silicium interstitiel-oxygène. La présence de l'atome de silicium abaisse la fréquence de vibration de la molécule Si=O=Si de 1 136 cm^{-1} à 935 cm^{-1} . B) A 330 K l'atome de silicium est relâché par activation thermique et diffuse dans le réseau.

6. Quelques exemples de résultats obtenus par la méthode du piégeage sélectif. — 6.1 Dans les échantillons contenant de l'étain et irradiés à 90 K, nous n'observons pas l'augmentation de la bande à 1,7 μ , lors d'un recuit à 160 K, que l'on voit dans des échantillons ne contenant pas d'étain [19], [27]. Nous concluons que le phénomène provient de l'agglomération des lacunes. Par contre, nous observons la même diminution de la bande à 1,7 μ lors d'un recuit à 130 K dans des échantillons contenant ou non de l'étain. La conclusion est que la lacune n'intervient pas dans ce dernier phénomène.

6.2 Stein [28] a très récemment indiqué que la bande apparaissant à $2,15 \mu$ dans un alliage Si(0,5)-Ge(0,5) irradié provenait de l'agglomération des lacunes. En effet, la bande à $2,15 \mu$ n'apparaît qu'après recuit au-dessus de 200 K, c'est-à-dire à une température qui correspond à la libération des lacunes par les paires lacune-germanium.

6.3 A la suite de nos travaux, Dearnaley [29] a montré que la distribution anormale d'ion implanté n'était pas modifiée si on utilisait du silicium contenant de l'étain. Il en a conclu que le phénomène provoquant l'anomalie ne provenait pas d'un mécanisme de diffusion accélérée par l'intermédiaire des lacunes.

Conclusion. — Pour séparer clairement les rôles des lacunes de ceux des interstitiels il suffit donc de mettre en évidence l'interaction privilégiée (« sélective ») des lacunes ou des interstitiels avec des impuretés $I_{p,s}$ dont la solubilité est grande et telle que l'énergie de liaison de la paire défaut $I_{p,s}$ soit suffisamment grande. Par exemple, si un phénomène observé antérieurement est modifié dans des échantillons contenant des pièges sélectifs pour les lacunes, on en déduit que les lacunes sont nécessaires à l'observation dudit phénomène et inversement. Cette méthode que nous avons nommée « méthode du piégeage sélectif » peut être appliquée à n'importe quel solide (semi-conducteurs ou métaux) et en utilisant n'importe quelle méthode de détection.

APPENDICE A

Caractérisation des échantillons [27]. — A.1 DOSAGE DE L'OXYGÈNE. — Nous mesurons la raie à 9μ à température ambiante en utilisant la technique différentielle ; nous plaçons un échantillon de silicium de haute pureté, obtenu par la technique de la zone flottante, dans le faisceau de référence du spectromètre à double faisceau. La relation suivante semble être la meilleure pour déterminer la concentration d'oxygène C_o :

$$C_o = 4 \times 10^{17} \alpha_{cm^{-1}}$$

où α est le coefficient d'absorption à 9μ mesuré à 300 K (l'incertitude sur C_o est de l'ordre de 30 %).

Lorsque l'échantillon est refroidi à 77 K, la concentration d'oxygène est obtenue en multipliant l'intensité mesurée de la raie d'absorption à 1128 cm^{-1} par un facteur de proportionnalité de l'ordre de 2×10^{17} .

Lorsque la concentration d'oxygène est inférieure à 10^{16} O/cm^3 , il est nécessaire d'augmenter la sensibilité du dosage en refroidissant l'échantillon à 4 K. Nous avons alors utilisé la relation suivante :

$$C_o = 3,3 \times 10^{16} \alpha_{cm^{-1}} \Delta_{cm^{-1}}$$

où Δ est la demi-largeur de la raie à 1136 cm^{-1} .

Il est alors possible de détecter 5×10^{13} atomes d'oxygène par cm^3 .

A.2 DOSAGE DU CARBONE. — Il s'effectue en mesurant l'intensité de la raie à 604 cm^{-1} en utilisant la technique différentielle. La concentration C_c de carbone s'obtient à partir de l'intensité de cette raie mesurée à température ambiante, grâce à la relation $C_c = 1,1 \times 10^{17} \alpha \text{ cm}^{-1}$.

Dans les échantillons contenant une forte concentration de germanium ou d'étain, il est nécessaire d'utiliser un échantillon témoin (ne contenant pas de carbone) mais possédant exactement la même concentration de germanium ou d'étain. Pour le dosage des très faibles concentrations de carbone nous avons développé une technique spéciale (décrite dans la réf. [30]).

A.3 DOSAGE DU GERMANIUM. — Le dosage du germanium a été effectué par B. Pajot [31] en mesurant la densité du cristal à l'aide d'une colonne à gradient de densité. Connaissant celle-ci, on obtient la concentration de germanium en utilisant les résultats de Dismukes *et al.* [32].

A.4 DOSAGE DE L'ÉTAIN. — Il a été effectué par R. Mellet [33] par radioactivation. Les échantillons sont soumis à un flux de neutrons thermiques de $2 \times 10^3 \text{ n/s.cm}^3$ pendant 150 h. Après l'extinction du rayonnement provenant de Si^{31} (période = 2 h 64) on compte les γ de 175 keV provenant des Sn^{117} métastables (période ≈ 9 jours). Une concentration d'étain de l'ordre de 10^{18} Sn/cm^3 est obtenue avec moins de 5 % d'erreur. Des « autoradiographies » permettent de vérifier l'homogénéité de la concentration.

A.5 ESTIMATION DE LA CONCENTRATION DES DIVERSES PAIRES D'IMPURETÉS. — Les fréquences des vibrations provenant des molécules $\text{Si}=\text{O}=\text{C}$ peuvent se calculer. Nous n'observons aucune raie située aux fréquences prévues. Nous en concluons que ces molécules — si elles existent — ne sont formées dans le silicium contenant du carbone et de l'oxygène qu'en concentration négligeable. La concentration de molécules $\text{Si}=\text{O}=\text{Si}$ perturbées par un atome de carbone sur un site substitutionnel (situé dans le voisinage de la molécule) est très faible ($\lesssim 10^{16}/\text{cm}^3$) dans nos échantillons contenant moins de $2 \times 10^{17} \text{ C/cm}^3$.

Nous avons constaté que l'absorption fondamentale et le spectre de phonons de nos échantillons Si (Ge) étaient peu modifiés par rapport à ceux du silicium pur. D'autre part, nous n'avons observé aucune nouvelle raie d'absorption dans ces échantillons. Nous concluons qu'il n'y a donc pas d'agglomération d'atomes de germanium dans nos échantillons.

Dans les échantillons contenant de fortes concentrations d'oxygène et de germanium, nous n'observons aucune nouvelle raie pouvant provenir des vibrations des molécules $\text{Si}=\text{O}=\text{Ge}$. Leur concentration est donc négligeable. L'intensité mesurée des raies situées à

1 129,8 cm^{-1} et 1 118,5 cm^{-1} qui apparaissent à basse température, indique moins de 10^{17} groupements du type $\text{Si}_3\text{-Si}_2\text{O-Si}_2\text{Ge}$ dans des échantillons contenant 3×10^{20} Ge/cm³.

Aucune raie n'a pu être associée aux vibrations d'atomes de carbone perturbées par un atome de germanium situé dans son voisinage. La concentration de paires C-Ge est donc négligeable ce qui était attendu si l'on suppose l'absence d'interaction préférentielle entre les atomes de carbone et ceux de germanium.

Nous n'observons pas les raies qui ont été associées aux complexes SiO_2 [34], SiO_4 [35] ou SiC [36]. Il n'y a donc pas de précipités dans nos échantillons.

En conclusion, cette étude nous montre que l'on peut négliger dans nos échantillons la concentration des défauts — lacune ou interstitiel — qui pourraient être piégés par des paires d'impuretés. L'interaction des défauts et des impuretés est donc dominée par celle des défauts avec les impuretés isolées. Le « destin » des défauts peut donc être déterminé en contrôlant seulement leurs interactions avec les impuretés isolées.

APPENDICE B

Commentaire sur les propriétés des défauts. —

Une synthèse plus détaillée se trouve dans la référence [27] (Chap. II, p. 27). Nous ne commenterons ici que quelques points les plus importants concernant l'interaction des défauts avec les impuretés.

B.1 TAUX DE CRÉATION. — Le taux de création observé est très inférieur à l'estimation théorique (5 défauts créés par cm^3 par électron par cm^2). Par exemple les mesures de résonance paramagnétique électronique ont donné un taux de création de la lacune simple de l'ordre de 0,03 lacune par cm^3 par électron par cm^2 . Nos expériences nous fourniront un taux de production de lacunes égal à 0,1 cm^{-1} pour les électrons de 3 MeV, l'irradiation étant effectuée vers 100 K. Nous pensons que le phénomène d'autoguérison des défauts créés joue un rôle important (un tel phénomène est très difficile à estimer).

B.2 LA LACUNE ISOLÉE. — Seule la RPE permet la détection de la lacune isolée. Ceci explique que tous les chercheurs qui utilisent d'autres méthodes de détection s'appuient très fortement sur les résultats de RPE. Mais une comparaison quantitative entre les phénomènes observés par RPE et les résultats des autres expériences, y compris les nôtres, est difficile : en effet, Watkins [16], [37], [38], [39], qui a étudié de façon détaillée le silicium irradié par RPE, n'indique que très rarement dans ses publications la résistivité exacte des échantillons étudiés, le contenu en impuretés résiduelles (carbone, oxygène), l'intensité et la dose d'irradiation et la position du niveau de Fermi après l'irradiation. Ces données seraient pour-

tant essentielles et les résultats de Watkins ne nous semblent donc pas directement utilisables si l'on emploie une technique de détection autre que la RPE. Seule l'identification de la paire lacune-oxygène est facilement utilisable puisque Watkins a lui-même effectué la corrélation des observations concernant ce défaut obtenues par RPE et par absorption infrarouge induite par le mode localisé associé au défaut.

Alors qu'il est souvent postulé que toutes les lacunes sont gelées dans le réseau à une température inférieure à 50 K, nous désirons souligner que de nombreux chercheurs ont constaté que les lacunes sont mobiles sous irradiation électronique à des températures beaucoup plus basses : 20 K [40] et même 11 K [18]. Ces résultats prouvent qu'une irradiation ionisante augmente la mobilité des lacunes. Kiv et Umarova [41] donnent une explication possible de ce phénomène.

La possibilité d'observer des lacunes isolées réside probablement dans le fait suivant : dans les expériences de RPE, la dose des irradiations est faible afin que le niveau de Fermi reste bloqué à une position bien définie (à savoir celle du niveau de l'impureté servant de dopant). La durée des irradiations est donc courte et toutes les lacunes (dont la mobilité est augmentée par ionisation) ne peuvent effectuer suffisamment de sauts pour atteindre les impuretés. Il est en particulier possible que le nombre de lacunes isolées ainsi mesuré ne représente que cette fraction de lacune qui n'a pas eu le temps de se déplacer suffisamment pour atteindre une impureté sur laquelle elle se piège.

Le tableau IX de la référence [27] page 31 rassemble les valeurs publiées des énergies de formation E_F , de migration E_M et d'activation pour la diffusion ($E_F + E_M$) obtenues expérimentalement et théoriquement. L'examen de ce tableau montre la dispersion des résultats expérimentaux.

Les « paires » interstitiel intrinsèque-impureté. — Par « paire » interstitiel intrinsèque-impureté, nous désignons le résultat de l'interaction d'un interstitiel intrinsèque avec une impureté. Nous englobons par exemple dans ces « paires » le défaut résultant de l'interaction d'un interstitiel intrinsèque avec un atome substitutionnel. Celui-ci peut être en effet éjecté dans un site interstitiel (le silicium interstitiel pouvant éventuellement se replacer sur un site du réseau).

Watkins [16] a identifié l'aluminium interstitiel à partir d'un spectre de RPE d'un échantillon de silicium de type p dopé à l'aluminium et irradié à 4 K. Il indique aussi la création de bore et de gallium interstitiel quoique « l'information obtenue sur ces défauts soit moins directe » (sic). Dans la publication où il signalait ce phénomène pour la première fois, il appuyait son raisonnement sur l'argument suivant :

a) « l'interaction hyperfine, partiellement résolue, avec un atome de Si^{30} s'accorde avec la configuration interstitielle mais non avec la configuration substitutionnelle » (sic).

Dans une revue ultérieure, il se base plutôt sur :

b) « la section efficace de production assez importante de l'ordre de $0,03$ défaut/cm³ par électron/cm² et l'identité approximative du nombre d'interstitiels d'aluminium et du nombre de lacunes isolées » (*sic*).

En ce qui concerne l'argument a), nous pensons que si l'interaction hyperfine est effectivement résolue, l'expérience montre qu'il y a des atomes d'aluminium

en position interstitielle. D'après nos expériences, nous pensons que la section efficace de production, considérée par Watkins comme « assez importante », est en réalité très faible. Ceci peut signifier que dans les échantillons utilisés par Watkins, il y a d'autres pièges possibles pour les lacunes et les interstitiels et que le nombre de lacunes et d'interstitiels ainsi piégés est supérieur au nombre d'interstitiels d'aluminium et de lacunes isolées. Notre opinion est donc plus réservée sur l'argument b).

Bibliographie

- [1] KAISER, W., KECK, P. H. et LANGE, C. F., *Phys. Rev.* **101** (1956) 1264.
- [2] HROSTOWSKI, H. J. et SMITH, R. S., *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 980.
- [3] CHRENKO, R. M., McDONALD, R. S. et PELL, E. M., *Phys. Rev.* **138A** (1965) 1775.
- [4] PAJOT, B., *J. Phys. & Chem. Solids* **28** (1967) 73.
- [5] BOSOMWORTH, D. R., HAYES, W., SPRAY, A. R. L. et WATKINS, G. D., *Proc. R. Soc. A* **317** (1970) 133.
- [6] CORBETT, J. W., WATKINS, G. D., CHRENKO, R. M. et McDONALD, R. S., *Phys. Rev.* **121** (1961) 1015.
- [7] WATKINS, G. D. et CORBETT, J. W., *Phys. Rev.* **121** (1961) 1001.
- [8] CORELLI, J. C., OEHLER, G., BECKER, J. F. et EISENTRANT, K. J., *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 1787.
- [9] RAMDAS, A. K. et RAO, M. G., *Phys. Rev.* **142** (1966) 451.
- [10] WHAN, R. E., *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 3378.
- [11] MOYER, N. E. and BUSCHERT, R. C., *Rad. Effects in Semiconductors* (éd. par F. L. Vook) 1968, p. 444.
- [12] WHAN, R. E., *Appl. Phys. Lett.* **8** (1961) 131.
- [13] WHAN, R. E. et VOOK, F. L., *Phys. Rev.* **153** (1967) 814.
- [14] STEIN, H. J. et VOOK, F. L., *Rad. Effects* **1** (1968) 41.
- [15] VOOK, F. L. et STEIN, H. J., *Appl. Phys. Lett.* **13** (1968) 343.
- [16] WATKINS, G. D., *Radiation Damage in Semiconductors* (Dunod, Paris) 1965, p. 97.
- [17] MCKEIGHEN, R. E., *Bull. Am. Phys. Soc.* (mars 1971).
- [18] WATKINS, G. D., *Radiation Damage in Semiconductors* (Dunod) 1965, p. 112.
- [19] MASSARANI, B. et BRELOT, A., *Radiation Damage and Defects in Semiconductors* (The Institute of Physics) 1973, p. 269.
- [20] NEWMAN, R. C. et WILLIS, J. W., *J. Phys. & Chem. Solids* **26** (1965) 373.
- [21] BEAN, A. R. et NEWMAN, R. C., *Solid State Commun.* **8** (1970) 175.
- [22] BRELOT, A. et CHARLEMAGNE, J., *Rad. Effects* **9** (1971) 65.
- [23] BRELOT, A., *Radiation Damage and Defects in Semiconductors* (The Institute of Physics) 1973, p. 191.
- [24] BRELOT, A., *IEEE Trans. Nucl. Sci. NS* **19** (1972) 220.
- [25] BEAN, A. R. et NEWMAN, R. C., *Solid State Commun.* **9** (1971) 271.
- [26] KAHAN, A. et LIPSON, H. G., *Research Report on Determination of the Optical Absorption Coefficient* (AFCL Mass. USA).
- [27] BRELOT, A., Thèse (Paris) 1972.
- [28] STEIN, H. J., *Appl. Phys. Lett.* **22** (1973) 58.
- [29] DEARNALEY, M., *Proceedings of the International Conference on Ion Implantation* (Yorktown Height, USA) 1972 (à paraître).
- [30] BRELOT, A., « Nouvelles techniques de dosage des impuretés résiduelles à l'aide d'une irradiation électronique », *Compte rendu du colloque « Caractérisation des Matériaux et Technologie Semiconducteurs »* (Grenoble 1972), à paraître.
- [31] Nous remercions M. B. PAJOT. Voir détails dans thèse, Orsay (1969).
- [32] DISMUKES, J. P., ERSTROM, L. et PAFF, R. J., *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 3021.
- [33] Nous remercions M. R. MELLET du CNET.
- [34] SHCHEKOKHIKHIN, V. M., YAKOVLEV, O. I. et SHCHEKOKHIKHIN, Yu. M., *Sov. Phys. Semiconductors* **2** (1968) 542.
- [35] HROSTOWSKI, H. J. et KAISER, W., *Phys. Rev.* **107** (1957) 966.
- [36] BALKANSKI, M., DA SILVA, E. et NAZAREWICZ, W., *J. Physique* **24** (1963) 451.
- [37] WATKINS, G. D., *IEEE Trans. Nucl. Sci. NS* **16** (1969) 13.
- [38] WATKINS, G. D., *Symposium on Radiation Effects in Semiconductor Components* (Toulouse) 1967.
- [39] WATKINS, G. D., *Radiation Effects in Semiconductors* (éd. par F. L. Vook, Plenum Press, New York) 1968, p. 67.
- [40] MATSUI, K. et BARUCH, P., *Symposium on Radiation Effects in Semiconductor Components* (Toulouse) 1967.
- [41] KIV, A. E. et UMAROVA, F. T., *Sov. Phys. Semiconductors* **4** (1970) 474.