Les propriétés électriques de la macule $\Sigma = 25$ du silicium et leur évolution en fonction de traitements de recuit

A. Broniatowski

► To cite this version:

A. Broniatowski. Les propriétés électriques de la macule $\Sigma = 25$ du silicium et leur évolution en fonction de traitements de recuit. *Revue de Physique Appliquée*, 1987, 22 (7), pp.585-590. 10.1051/rphysap:01987002207058500 . jpa-00245580

HAL Id: jpa-00245580

<https://hal.science/jpa-00245580>

Submitted on 1 Jan 1987

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.

Classification

Physics Abstracts

71.55F — 72.20J — 73.40L

Les propriétés électriques de la macle $\Sigma = 25$ du silicium et leur évolution en fonction de traitements de recuit

A. Broniatowski

Groupe de Physique des Solides de l'E.N.S., Université Paris VII, Tour 23, 2 pl. Jussieu,
75251 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 3 février 1987, accepté le 4 mars 1987)

Résumé. — On étudie l'influence de traitements thermiques sur les propriétés électroniques de la macle $\Sigma = 25$ du silicium, pour différentes atmosphères de recuit (azote ou argon + vapeur d'eau) et des températures comprises entre 450 °C et 900 °C. L'activité électrique du joint est associée à la précipitation d'impuretés, mise en évidence par des observations en microscopie électronique en transmission. La mesure des densités d'états d'interface par spectroscopie capacitive (D.L.T.S.) fait apparaître d'importantes variations suivant la nature de l'atmosphère de recuit. La nature des impuretés en cause demeure toutefois à déterminer.

Abstract. — The electronic properties of the $\Sigma = 25$ twin boundary in silicon are studied as a function of heat treatments, for different gas ambients (nitrogen or argon + water vapour flow) and annealing temperatures between 450 °C and 900 °C. The electrical activity of the boundary correlates with the formation of impurity precipitates as evidenced by transmission electron microscope observations. The density of the boundary states as measured by Deep Level Transient Spectroscopy (D.L.T.S.), shows a strong dependence on the nature of the gas ambient. The nature of the impurities involved remains however to be determined.

1. Introduction

Une série de travaux récents sont venus montrer l'importance de la ségrégation d'impuretés pour déterminer l'activité électrique des joints de grains dans le silicium polycristallin [1, 2]. Le bicristal constitue pour ce type d'études un système modèle, comportant un joint cristallographiquement bien défini et que l'on sait préparer dans des conditions reproductibles. Pour ce travail, on s'est intéressé aux propriétés de la macle $\Sigma = 25$ du silicium dans des bicristaux de type n et p, et à leur évolution en fonction de traitements de recuit. L'étude de ces propriétés recouvre en fait plusieurs aspects : mesure des niveaux électroniques d'interface d'une part, mais aussi étude de la distribution du dopant et des niveaux profonds dans la zone de charge d'espace du joint (Fig. 1). On s'est d'abord attaché à développer un ensemble de techniques de mesures électriques de ces grandeurs, basées sur la spectroscopie capacitive, et dont le paragraphe 2 présente un exposé succinct. Le paragraphe 3 donne ensuite une description des traitements thermiques réalisés sur les

Fig. 1. — Courbure des bandes d'énergie (B.V. = bande de valence, B.C. = bande de conduction) au voisinage d'un joint dans un bicristal de type n. Outre les états d'interface remplis jusqu'au niveau de Fermi (E_f), sont également représentés les impuretés dopantes ionisées positivement (+) et les niveaux profonds dans le voisinage du joint (o/• = niveaux vacants/occupés par les électrons).

[Bending of the energy bands at a grain boundary in n-type material (B.V. = valence band ; C.B. = conduction band). In addition to the interface states filled to the Fermi level (E_f), the doping impurities (+) and the deep levels in the vicinity of the boundary are also represented (o/• = vacant/occupied levels).]

bicristaux et de l'évolution correspondante des densités d'états d'interface. Le paragraphe 4 présente enfin une première discussion des résultats obtenus : les états d'interface sont effectivement associés à la précipitation d'impuretés au cours des recuits, mise en évidence d'autre part par des observations en microscopie électronique en transmission. La nature des impuretés en cause demeure toutefois encore inconnue, leur identification devant impliquer à l'avenir l'utilisation de techniques de microanalyse en conjonction avec les mesures électriques.

2. Méthodes de mesure des propriétés électroniques du joint de grains.

2.1 LA MESURE DES NIVEAUX ÉLECTRONIQUES D'INTERFACE PAR SPECTROSCOPIE CAPACITIVE (D.L.T.S. OU DEEP LEVEL TRANSIENT SPECTROSCOPY). — Nous nous limiterons dans ce paragraphe à une rapide exposition de la technique D.L.T.S. [3] appliquée à la mesure des pièges localisés aux joints de grains. L'utilisation de cette technique a fait par ailleurs l'objet d'exposés détaillés [4, 5]. L'expérience de base sur le bicristal consiste à appliquer à travers le joint des impulsions périodiques de tension, destinées à varier le remplissage électronique des niveaux d'interface. Entre deux impulsions successives, la charge du joint relaxe vers l'équilibre par émission thermique des porteurs en excès. La relaxation de la charge est détectée par la variation correspondante de la capacité du joint. Le signal D.L.T.S. s'obtient par filtrage des transitoires de capacité au moyen d'un dispositif corrélateur à deux portes (moyenneur boxcar ou amplificateur à détection synchrone). L'enregistrement de ce signal en fonction de la température de l'échantillon constitue le spectre D.L.T.S. des états d'interface.

La figure 2a représente ainsi le spectre obtenu pour le cas d'un bicristal de type p (échantillon 2-1) soumis à un recuit de 2 heures à 900 °C sous circulation d'argon + vapeur d'eau. Le spectre consiste ici en un simple pic, montrant que la densité d'états se réduit à un niveau d'interface unique.

L'étude quantitative donne pour ce piège un niveau d'énergie à 0,51 eV du haut de la bande de valence (Fig. 2b), avec une densité de $9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. La figure 3a représente un exemple de spectre plus compliqué, obtenu pour le cas d'un bicristal de type

Fig. 2. — (a) Spectre D.L.T.S. des états d'interface pour un bicristal de type p, recuit pendant 2 heures à 900 °C sous circulation d'argon + vapeur d'eau. Amplitude des impulsions de remplissage des pièges : 80 V. Durée d'impulsion : 10 ms. Taux d'émission : 56 s⁻¹. (b) Signature des états d'interface, donnant un niveau unique à 0,51 eV du haut de la bande de valence.

[(a) D.L.T.S. spectrum of the boundary states for a p-type bicrystal, annealed for 2 hours at 900 °C under argon + water vapour flow. Filling pulse amplitude : 80 V. Pulse duration : 10 ms. Emission rate : 56 s⁻¹. (b) Signature of the boundary states, giving a single trap level at 0.51 eV above the top of the valence band.]

Fig. 3. — (a) Spectre D.L.T.S. pour un bicristal de type p, recuit pendant 24 heures à 900 °C sous circulation d'azote. Amplitude des impulsions de remplissage : 100 V. Durée d'impulsion : 100 ms. Taux d'émission : 4 s⁻¹. (b) La densité d'états correspondante.

[(a) D.L.T.S. spectrum of the boundary states for a p-type bicrystal, annealed for 24 hours at 900 °C under nitrogen flow. Filling pulse amplitude : 100 V ; pulse duration : 100 ms. Emission rate : 4 s⁻¹. (b) The density of states corresponding to the spectrum (a).]

p recuit pendant 24 heures à 900 °C sous circulation d'azote (échantillon 2-7). La déconvolution de ce spectre repose sur une analyse des transitoires d'émission de forme non exponentielle, associés à un continuum d'états d'interface (A. Broniatowski, à paraître). On obtient ainsi la forme de densité d'états représentée par la figure 3b, avec une densité voisine de 10^{12} eV⁻¹ cm⁻² dans le domaine d'énergies comprises entre 0,25 et 0,6 eV du haut de la bande de valence. La densité d'états présente un maximum accentué à 0,18 eV de la bande de valence, associé à un piège dont la densité est estimée à 2×10^{11} cm⁻². Le nombre total de niveaux d'interface (obtenu en évaluant l'aire sous la courbe de densité d'états) est ici encore de l'ordre de 10^{12} cm⁻². Enfin, de la mesure combinée des spectres D.L.T.S. et des caractéristiques courant-tension du joint de grains, on déduit la valeur des sections de capture des états d'interface en fonction de l'énergie. Dans le cas présent, les sections de capture sont de quelques 10^{-14} cm², avec une variation relativement faible en fonction de l'énergie.

2.2 MESURE DE LA DENSITÉ DU DOPANT AU VOISINAGE DU JOINT. — La connaissance de la répartition du dopant au voisinage du joint offre un intérêt intrinsèque pour l'étude de la ségrégation au joint d'espèces électriquement actives. Elle intervient aussi dans l'évaluation quantitative des densités d'états d'interface. La détermination du profil de concentration du dopant au voisinage du joint repose

sur un effet de mémoire de charge [6] : à température suffisamment basse (azote liquide ou inférieure), le temps de piégeage des porteurs aux niveaux du joint s'accroît pour atteindre des valeurs mesurées en jours, voire en mois ou en années. Il devient alors possible de réaliser des états hors d'équilibre, où la charge du joint conserve une valeur fixe vis-à-vis de variations de la tension appliquée au bicristal. On montre que dans ces conditions la capacité du joint et ses variations en fonction de la tension appliquée dépendent seulement de la distribution spatiale du dopant au voisinage du joint (A. Broniatowski, à paraître). Il s'ensuit un procédé d'évaluation quantitative du profil de concentration du dopant au voisinage du joint, fondé sur l'utilisation des courbes capacité-tension du joint de grains. A titre d'exemple, la figure 4 représente le profil obtenu pour un bicristal de type n, recuit pendant 2 heures à 900 °C sous circulation d'argon + vapeur d'eau. On constate que la densité du dopant est constante en fonction de la distance au joint, sur un domaine compris entre 1,4 et 4 microns environ du plan de l'interface. Une étude plus complète des profils pour différentes conditions de recuit montre que la répartition du dopant est en fait homogène jusqu'au plan même du joint, avec une densité égale à celle du dopage en volume du bicristal, soit ici $3,6 \times 10^{14}$ atomes de phosphore par cm³.

Fig. 4. — Distribution spatiale du dopant déduite de mesures capacitatives, pour un bicristal de type n (dopage phosphore) recuit pendant 2 heures à 900 °C sous circulation d'argon + vapeur d'eau. La densité du dopant est constante en fonction de la distance au joint, sur un domaine compris entre 1,4 et 4 microns du plan d'interface.

[Dopant spatial distribution as deduced from capacitive measurements, for an n-type (phosphorus doped) bicrystal annealed for 2 hours at 900 °C under argon + water vapour flow. The dopant density is constant as a function of the distance to the interface, between 1.4 and 4 microns from the boundary plane.]

2.3 DISTRIBUTION SPATIALE DES PIÈGES AU VOISINAGE DU JOINT. — La distinction entre les niveaux d'interface proprement dits, et les pièges situés dans le voisinage du joint (Fig. 1) repose sur la comparaison des spectres D.L.T.S. obtenus pour différentes conditions de polarisation du bicristal [5]. De manière plus précise, on montre (A. Broniatowski, à paraître) que le profil de concentration des pièges au voisinage du joint s'obtient par une procédure calquée sur celle couramment employée pour le cas de la barrière de Schottky [7]. La figure 5 représente ainsi pour l'échantillon 2-7 (voir plus haut) le profil de concentration d'un niveau profond en fonction de la distance à l'interface. La densité du piège est de l'ordre de 10^{12} cm^{-3} , sensiblement constante dans le domaine accessible à la mesure. On remarque ici la grande sensibilité de la technique D.L.T.S., la concentration du défaut étant seulement le millième du taux de dopage du bicristal ($8 \times 10^{14} \text{ at de bore par cm}^3$). La nature du piège en question demeure toutefois inconnue, les techniques de mesures électriques étant à elles seules impuissantes à la déterminer.

3. Effets de traitements thermiques sur les propriétés électroniques du joint de grains.

3.1 DESCRIPTION DES BICRISTAUX ET DES TRAITEMENTS THERMIQUES RÉALISÉS SUR LES ÉCHANTILLONS. — Nous avons étudié les propriétés du joint de macle $\Sigma = 25$, joint de flexion de moyenne désorientation défini comme suit : plan du joint $\{710\}$; axe de flexion $\langle 001 \rangle$; angle de désorientation $16,26^\circ$. Trois types différents d'échantillons ont été étudiés, avec les dopages suivants :

a) Bicristal de type n, dopé au phosphore ($3,6 \times 10^{14} \text{ at par cm}^3$, correspondant à une résistivité à l'ambiante de $13,5 \text{ ohm-cm}$).

b) Bicristal de type p, dopé au bore ($8,0 \times 10^{14} \text{ at par cm}^3$, correspondant à une résistivité de $16,5 \text{ ohm-cm}$).

c) Bicristal de type p, dopé au bore ($1,9 \times 10^{16} \text{ at par cm}^3$, correspondant à une résistivité de $0,88 \text{ ohm-cm}$).

Ces bicristaux ont été obtenus par tirage Czochralski, à partir de germes convenablement orientés [8]. Les teneurs en oxygène interstitiel et en carbone substitutionnel d'échantillons bruts de croissance ont été mesurées par absorption infrarouge et trouvées de quelque 10^{17} cm^{-3} pour les deux types d'impuretés. Pour chaque type de dopage, une série d'échantillons a été préparée et des recuits effectués sous circulation d'azote aux températures suivantes : 450°C (24 heures) ; 650°C (120 heures) ; 750°C (24 heures) ; 900°C (24 heures). Pour comparaison, des recuits complémentaires ont été réalisés à 900°C sous circulation d'argon + vapeur d'eau pour deux durées différentes : 2 et 24 heures.

Fig. 5. — Concentration d'un piège en fonction de la distance au joint, obtenue par des mesures de D.L.T.S. Échantillon de type p, recuit pendant 24 heures à 900°C sous circulation d'azote. Niveau du piège situé à $0,41 \text{ eV}$ du haut de la bande de valence. Les fluctuations de densité entrent dans la barre d'erreur de la mesure (de 2 à $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$).

[The trap density as a function of the distance to the boundary plane as obtained by D.L.T.S. experiments. p-type specimen, annealed for 24 hours at 900°C under nitrogen flow. The trap level is located at $0,41 \text{ eV}$ from the top of the valence band. The fluctuations of the trap density vs. distance are within the error bar of the measurement (~ 2 to $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$).]

3.2 RÉSULTATS DES MESURES ÉLECTRIQUES EN FONCTION DES CONDITIONS DE RECUIT. — Nous nous bornerons à une présentation d'ensemble des résultats, l'exposé détaillé devant faire l'objet de prochaines publications.

a) Densité du dopant en fonction de la distance au joint de grains. Celle-ci est constante pour les différents échantillons étudiés, avec une valeur égale à celle du dopage en volume des bicristaux. Les traitements thermiques ne paraissent donc pas affecter la répartition du dopant entre le joint et le volume des grains. En particulier, il n'a pas été constaté de ségrégation du dopant au joint à la suite des recuits.

b) Activité électrique du joint et corrélation avec la précipitation d'impuretés. Les échantillons bruts de croissance, ainsi que ceux recuits à 450°C , ne montrent pas d'effet de barrière détectable. En revanche, les effets de barrière se manifestent dans tous les échantillons recuits à température supérieure ou égale à 650°C . L'activité électrique du joint est associée à la précipitation d'impuretés, mise d'autre part en évidence par des observations en microscopie électronique en transmission (Fig. 6). Ces résultats sont à rapprocher d'observations analogues sur les

Fig. 6. — Micrographie électronique de la macle $\Sigma = 25$ du silicium, montrant un précipité à l'interface des deux grains. lame mince $\{710\}$. Bicristal recuit sous circulation d'argon + vapeur d'eau. Le plan de la lame mince a été incliné de 40 degrés par rapport au faisceau d'électrons, de manière à faire apparaître la texture granuleuse du précipité. (Cliché J. L. Maurice, C.N.R.S. Bellevue).

[Electron micrograph of the $\Sigma = 25$ twin boundary, showing a precipitate within the boundary plane. Plane of the foil: $\{710\}$. Bicrystal annealed under argon + water vapour flow. The foil was inclined by 40 degrees from the electron beam, in order to show the granular texture of the precipitate. (Micrograph courtesy J. L. Maurice, C.N.R.S. Bellevue).]

macles $\Sigma = 9$ et $\Sigma = 25$ du silicium, combinant des topographies en rayons X à la microscopie électronique en transmission et à balayage en mode EBIC (Electron Beam Induced Current ou Courant Induit par le Faisceau d'Electrons) [9]. La précipitation d'impuretés paraît ainsi avoir un effet déterminant sur l'activité électrique des joints de grains dans le silicium.

c) Densités d'états d'interface. Les recuits sous circulation d'azote font apparaître dans les bicristaux de type n comme de type p, un continuum d'états avec une densité de quelque $10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. On retrouve la même forme de densité d'états aux trois températures de recuit : 650 °C, 750 °C et 900 °C. En revanche, les recuits sous atmosphère d'argon + vapeur d'eau font apparaître des pièges de nature bien différente, avec un niveau d'interface unique plutôt qu'un continuum d'états. Le nombre total d'états demeure toutefois du même ordre de grandeur dans tous les cas, soit de quelques 10^{11} à 10^{12} par cm^2 de surface du joint.

d) Sections de capture. Celles-ci se situent entre 10^{-14} et quelques 10^{-13} cm^2 , avec une variation relativement peu importante en fonction de l'énergie du niveau considéré.

e) Centres profonds situés dans le voisinage du joint. Ceux-ci sont en nombre faible vis-à-vis des états d'interface proprement dits, les résultats présentés au paragraphe 2.3 étant typiques de l'ensemble des échantillons.

4. Discussion et conclusion.

Les résultats que nous avons présentés montrent l'effet déterminant des traitements de recuit sur l'activité électrique de la macle $\Sigma = 25$ du silicium. Les mesures électriques, jointes aux observations en microscopie électronique, établissent sans doute possible une corrélation entre la précipitation d'impuretés et l'activité électrique du joint de grains. Le nombre total d'états mesurés par D.L.T.S. est de quelques 10^{11} à 10^{12} par cm^2 pour des températures de recuit comprises entre 650° et 900 °C. La forme détaillée de la densité d'états d'interface dépend peu de la température de recuit dans cet intervalle, mais est en revanche particulièrement sensible à la nature du gaz ambiant (azote ou argon + vapeur d'eau). La question se pose dès lors, de préciser la nature des impuretés déterminant l'activité électrique du joint.

Les conditions de formation des états d'interface permettent d'exclure un effet lié à la ségrégation du dopant (phosphore dans les bicristaux de type n, bore dans ceux de type p) au joint de grains. En effet, les recuits à 650 °C suffisent à induire l'activité électrique du joint, alors que la diffusion volumique du bore et du phosphore à cette température demeure tout à fait négligeable. Parmi les impuretés susceptibles de précipiter au joint figurent en revanche l'oxygène et le carbone [2], présents à des teneurs relativement élevées (quelque 10^{17} cm^{-3}) dans les bicristaux. La variabilité des densités d'états obtenues suivant la nature de l'atmosphère de recuit doit également conduire à suspecter un effet de contamination des échantillons par des impuretés exogènes. La microanalyse des précipités, menée en liaison avec les mesures électriques pourrait permettre à l'avenir de clarifier les éléments de ce problème.

Remerciements.

Ce travail a été partiellement financé par EdF sous contrat n° 1B5520. L'auteur est reconnaissant à F. Battistella et A. Rocher (C.N.R.S. Toulouse) de leur aide pour les traitements de recuit des échantillons, à A. Gervais (Université Paris VI) et J. L. Maurice (C.N.R.S. Bellevue) pour les observations du joint en microscopie électronique en transmission, ainsi qu'à B. Pajot (G.P.S.-E.N.S.) pour le dosage du carbone et de l'oxygène des bicristaux par spectrométrie infrarouge.

Bibliographie

- [1] Pour une revue récente, voir C.R.M. Grovenor, *J. Physique Colloq.* **18** (1985) 4079.
 - [2] KAZMERSKI, L. L. et RUSSEL, P. E., *J. Physique Colloq.* **43** (1982) C1-171.
 - [3] LANG, D. V., *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 3023.
 - [4] BRONIATOWSKI, A. et BOURGOIN, J., *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 424.
 - [5] BRONIATOWSKI, A., dans « *Polycrystalline Semiconductors, Physical Properties and Applications* », édité par G. Harbeke (Springer, Berlin) 1985 p. 95.
 - [6] MUELLER, R. K., *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 1004.
 - [7] KIMERLING, L. C., *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 1839.
 - [8] Les bicristaux ont été produits par CRISTALTEC (Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble).
 - [9] BATTISTELLA, F., ROCHER, A. et GEORGE, A., *Proc. M.R.S.* **59** (1986) 347.
-