

CHAPITRE II

Théorie de la diffusion

II.1. Introduction

Le dopage des semi-conducteurs constitue une étape clef dans la fabrication des composants de la microélectronique. Ce procédé va permettre de conférer à un substrat (le plus souvent du silicium) pur dit intrinsèque des propriétés électriques. Il consiste en l'introduction d'une concentration d'atomes de la colonne III (impuretés de type p) ou de la colonne V (impureté de type n) dans le réseau cristallin du silicium. Sous l'effet de l'agitation thermique ces atomes peuvent se déplacer, on parle alors de la diffusion. La compréhension de la diffusivité des dopants dans le silicium a fait des progrès notables ces dernières années.

Dans ce chapitre nous présenterons les notions fondamentales de la diffusion.

II.2. Phénomène de diffusion

Le déplacement des atomes, ions ou molécules dans un milieu, que celui-ci soit solide (cristallin ou amorphe), liquide ou gazeux, est appelé de manière générale diffusion. La diffusion est un phénomène très répandu dans la nature qui correspond à la tendance à l'étalement d'espèces lors d'une agitation thermique.

La diffusion se produit grâce aux sauts successifs des atomes d'un site à un site libre voisin à travers le cristal. Elle fait intervenir les interstices ou les lacunes mais elle est favorisée dans les régions où le cristal présente des défauts linéaires (dislocations) ou des défauts bidimensionnels (joints et sous-joints de grains, surface de l'échantillon).

A température ambiante, le phénomène de diffusion sera très important dans un milieu gazeux, plus faible dans un milieu liquide et pratiquement nul dans un milieu solide. Pour obtenir un phénomène de diffusion dans un solide ou un cristal, il faudra chauffer le matériau à des températures voisines de 1000 °C. De manière générale on observe un flux des constituants des zones de fortes concentrations vers celles de faibles concentrations.

II.2.1. Activation des dopants

Les dopants sont des impuretés dont la configuration stable se situe sur des sites substitutionnels du réseau.

Lorsqu'ils sont introduits dans un substrat cristallin, les atomes dopants viennent se loger soit dans les interstices du réseau cristallin, c'est-à-dire dans un vide entre les atomes du réseau. On parle de position interstitielle ; ils sont alors électriquement inactifs, soit dans un site substitutionnel du réseau (dans notre cas un site où aurait dû se trouver un atome de silicium) ; on parle de position de substitutionnelle. L'absence d'un atome sur un nœud du réseau cristallin

est un défaut dit ponctuel, appelé lacune. Pour pouvoir être électriquement actif, l'atome dopant doit se trouver en position substitutionnelle, le déplacement des impuretés interstitielles en site substitutionnel nécessite une grande quantité d'énergie fournie par un recuit dit « d'activation ». Lorsque ces impuretés se positionnent sur un site dédié au silicium, elles peuvent s'ioniser et devenir électriquement actives, c'est-à-dire jouent leur rôle de dopants.

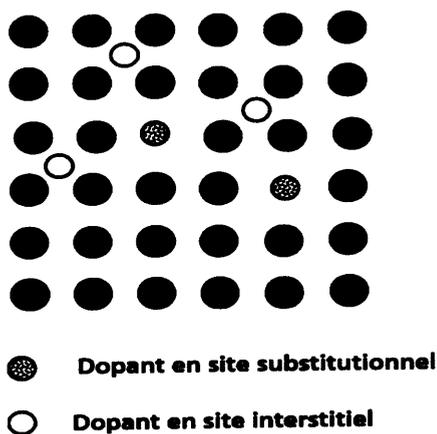


Figure II-1: Sites actifs des dopants.

II.2.2. Equations de la diffusion

Les équations de la diffusion sont avant tout basées sur les équations classiques établies par Fick. Même si les modèles comportent une multitude d'équations plus complexe que les lois classiques, il faut retenir qu'elles constituent les fondements des modèles. Pour commencer, nous rappelons les lois de Fick.

II.2.2.1. Equations classiques de Fick

La première loi de Fick traduit la tendance à l'étalement ; le flux d'atomes est proportionnel au gradient de concentration de ces atomes et s'exprime par [25]:

$$J = -D \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \quad (\text{II.1})$$

Où, J : est le flux de particules diffusibles généralement exprimé par atomes/cm²s¹ ou atomes/m²s¹,

D : est appelé coefficient de diffusion ou diffusivité exprimé en cm²/s ou m²/s,

X : est la distance de diffusion unidimensionnelle (cm),

C : est la concentration de particules exprimée en atomes/m³ ou atomes/cm³.

Le signe négatif de l'équation ci-dessus, traduit simplement le fait que la diffusion a lieu des zones à fortes concentrations vers les zones à faibles concentrations, ce qui est naturel pour pouvoir homogénéiser les concentrations.

La première loi de Fick est utilisée en **régime permanent** seulement, c'est-à-dire lorsque le flux de particules ne dépend pas du temps. En **régime transitoire**, il faut compléter l'équation précédente de Fick par l'équation de continuité (seconde loi de Fick).

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right) \quad (\text{II.2})$$

La seconde équation de Fick exprime en tout point x la variation temporelle de la concentration $C(x, t)$ en fonction de sa variation spatiale au voisinage de ce point. L'équation (II.2) admet des solutions analytiques qui expriment la forme du profil de diffusion $C(x, t)$ et permet de calculer le coefficient de diffusion D à partir des profils expérimentaux.

Lorsque la concentration totale de dopant est située en dessous de la concentration intrinsèque de porteurs libres n_i , le profil de concentration du dopant résultant d'un recuit thermique à une température T est directement donné par une distribution analytique calculée à partir de la résolution des équations de Fick.

II.2.2.2. Solution aux équations de diffusion

a) Diffusion avec une dose initiale fixe

Le premier cas correspond à une espèce diffusante déposée à l'instant initial sous forme d'un film de dose total Q (at.cm^{-2}). Si la profondeur x (m) de pénétration est très grande devant l'épaisseur du film initial, le profil de concentration suit une loi gaussienne [26]:

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) = C(0, t) \exp\left(-\left(\frac{x^2}{4Dt}\right)\right) \quad (\text{II.3})$$

$$\text{Avec :} \quad C(0, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (\text{II.4})$$

b) Diffusion avec une concentration superficielle constante

Il s'agit du cas où une source extérieure infinie permet de maintenir à la surface de l'échantillon une constante C_s . La solution fait alors appel à une fonction classique des statistiques, la fonction erreur complémentaire [27] :

$$C(x, t) = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] = C_s \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (\text{II.5})$$

Où,

erf : désigne la fonction erreur ou intégral de Gauss,

erfc : fonction erreur complémentaire : $\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$,

C_s : concentration d'impuretés à la surface, elle est constante,

D : coefficient de diffusion.

c) Le coefficient de diffusion

Un paramètre très important dans les équations de Fick est le coefficient de diffusion D . Ce dernier varie avec la température selon une loi d'Arrhenius [28]:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E_a}{K_B \cdot T} \right) \quad (\text{II.6})$$

Où,

E_a , est l'énergie d'activation que doit posséder l'atome pour effectuer un saut entre deux positions stables ; elle est exprimée en eV,

K_B , est la constante de Boltzman ; exprimé en eV/°Kelvin,

T , est la température absolue ; exprimé en °Kelvin,

D_0 , est le facteur pré-exponentiel exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Le facteur D_0 et l'énergie d'activation E_a dépendent de la nature de l'élément diffusant et la nature du cristal dans lequel il diffuse, ainsi que son orientation cristallographique.

Le tableau II.1, donne les valeurs typiques de D_0 et E_a pour les éléments dopants les plus utilisés dans le silicium.

Elément	Bore	Phosphore	Arsenic	Antimoine
D_0 (cm^2/s)	0.76	3.85	23	0.21
E_a (eV)	3.46	3.66	4.1	3.65

Tableau II.1 : Coefficient de diffusion et énergie d'activation pour les éléments dopants les plus utilisés dans le silicium[13].

Une analyse rapide du tableau montre aisément que les éléments de petites dimensions telles que le bore et le phosphore diffusent plus facilement dans le cristal. L'énergie d'activation ou la barrière énergétique qu'ils doivent franchir étant plus basse.

Pour pouvoir diffuser, une espèce diffusante (électron, trous, atomes, ions), doit surmonter la barrière de potentiel créée par ses proches voisins. En admettant que la barrière de potentiel ait une énergie équivalente à E_a , l'espèce diffusante n'aura, que pendant une fraction du temps variation selon : $\exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right)$, l'énergie suffisante pour pouvoir franchir la barrière.

L'espèce diffusante a la probabilité p , d'avoir assez d'énergie thermique pour pouvoir sauter d'un site stable à un autre en une seconde. Avec ν , la fréquence de vibration caractéristique de l'espèce diffusante, la loi de probabilité, appelée fréquence de saut, s'écrit :

$$p \approx \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{K.T}\right) \quad (\text{II.7})$$

L'espèce diffusante approche donc ν fois par seconde la barrière de potentiel, avec une probabilité $\exp\left(-\frac{E_a}{K.T}\right)$ de la franchir à chaque approche.

Des courbes coordonnées semi-logarithmiques représentées sur la **Figure II-2**, sont issues de la littérature mettent en évidence ce comportement. Les coefficients de diffusion du bore et du phosphore sont supérieurs dans toute la gamme de température à ceux de l'arsenic ou de l'antimoine [29].



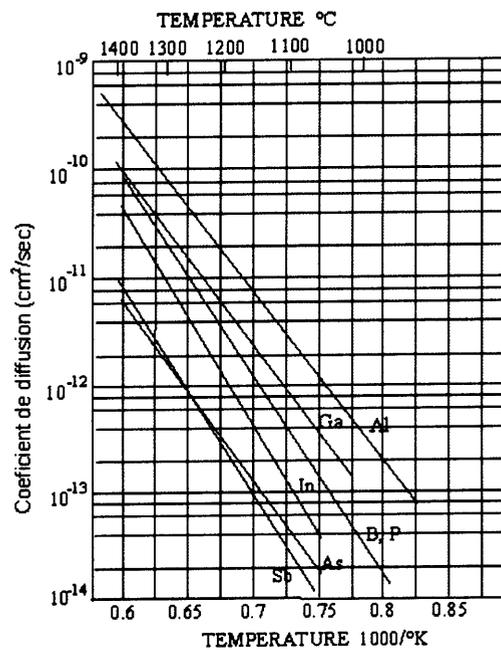


Figure II-2: Coefficient de diffusion en fonction de $1/T$ des éléments dopants, antimoine, arsenic, bore et phosphore dans le silicium [30].

II.2.3. Mécanisme de diffusion

La diffusion d'un atome par exemple, c'est-à-dire son déplacement dans le cristal, n'est possible qu'en mettant en jeu les défauts ponctuels présents dans le cristal. Ces défauts sont soit des lacunes (sites vacants dans le réseau) soit des interstitiels (atomes en surnombre sur le réseau) ce qui conduit à deux types de mécanismes élémentaires [31]:

- Le mécanisme lacunaire,
- Le mécanisme interstitiel.

Les mécanismes ne seront possibles qu'à la condition que les espèces concernées soient suffisamment excitées (niveau d'énergie suffisant) pour statistiquement franchir les barrières d'énergie que constituent par exemple les barrières de potentiel atomique. Ces barrières de potentiel vont dépendre des mécanismes mis en jeu. Par exemple un petit atome tel que le Bore pourra se faufiler entre les mailles du réseau cristallin et nécessitera donc une énergie plus faible pour se déplacer.

II.2.3.1. Mécanisme lacunaire

Dans ce mécanisme, il ne peut y avoir de diffusion que lorsqu'une lacune arrive au voisinage d'une impureté substitutionnelle, les sites peuvent alors s'échanger tel que représenté sur la **Figure II-3**,

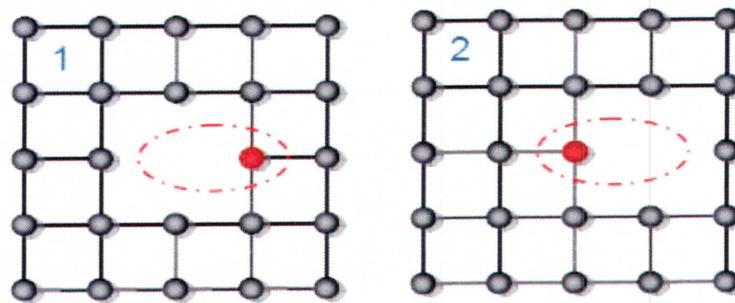


Figure II-3 : Représentation schématique de la diffusion par mécanisme lacunaire [32].

Dans le cas général, après échange des sites, la lacune peut alors s'éloigner de l'impureté par échange de site avec les atomes de silicium voisins. Le processus doit alors se renouveler pour que l'impureté dopante effectue un saut supplémentaire. La diffusion des lacunes est dans le sens opposé à la diffusion des atomes. Ce mécanisme lacunaire est décrit par la **Figure II-4**.

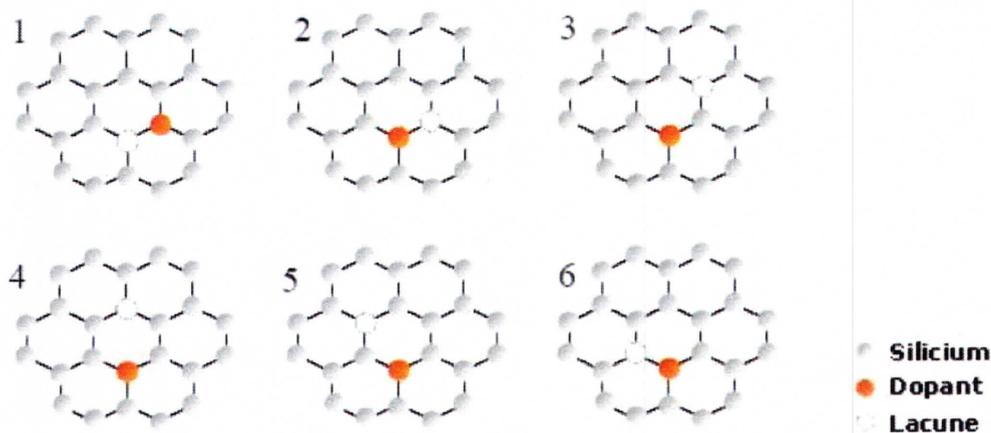


Figure II- 4 : Explication de la migration d'un dopant selon le mécanisme lacunaire dans le silicium [33].

II.2.3.2.Mécanisme interstitiel

Il s'agit du mécanisme le plus simple, illustré sur la **Figure II-5**, au cours duquel l'impureté « saute » de proche en proche de site interstitiel et peut ainsi parcourir aisément des distances importantes. Ce mécanisme conduit donc à des coefficients de diffusion élevés.

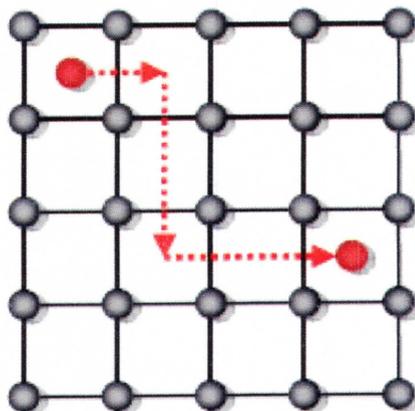


Figure II-5 : Représentation schématique de la diffusion par mécanisme interstitiel [32].

Les mécanismes de diffusion mis en jeu dans un cristal vont dépendre de la nature du cristal et de la nature de l'espèce diffusante. On peut noter que les atomes constituant le cristal peuvent eux-mêmes diffuser.

II.3. La diffusion dans le poly-silicium

Le poly-silicium possède un comportement différent du silicium cristallin, tant au niveau de la diffusion des impuretés que de ces propriétés électriques.

Lors d'un recuit thermique, les dopants diffusent dans le film de poly-silicium. La diffusivité des dopants dans le poly-silicium est plus importante que dans le silicium cristallin, d'un facteur 10 à 100 selon les dopants et les études [34]. Cette différence s'explique par la très forte diffusivité dans les joints de grain, régions à très forte densité des défauts.

La diffusion des dopants dans le poly-silicium doit tenir compte de:

- La diffusion à l'intérieur des grains,
- La diffusion dans les joints de grains,
- Du transfert des dopants depuis un grain vers l'extérieur de grain (en raison de la diffusion du dopant dans le grain),
 - Du transfert des dopants depuis les joints de grain vers l'intérieur du grain (du fait de croissance de grain),
- De la ségrégation du dopant dans les joints de grain,
- De la structure des films poly-cristallins, qui dépend des conditions de dépôt....

II.4. Processus de diffusion dans le poly-silicium

Les profils de diffusion dans les films de poly-silicium sont complexes, car les impuretés se redistribuent lors du procédé de recuit d'activation dans le volume du matériau dont la structure se compose de grains et des joints de grains. Ainsi, la diffusion dans les films polycristallins résulte de deux procédés simultanés qui sont : la **diffusion dans les grains** et la **diffusion dans les joints de grains**. De ce fait, il est possible de définir le coefficient de diffusion total dans le poly-silicium comme étant la somme des coefficients de diffusion individuels dans les grains et les joints de grains [35] :

$$D_P = D_G + D_{GB} \quad (\text{II.8})$$

Où,

D_G , est le coefficient de diffusion à l'intérieur des grains,

D_{GB} , est le coefficient de diffusion le long des joints de grains.

II.4.1. Diffusion dans les grains

Comme les grains internes de silicium polycristallin sont cristallins, la diffusion à l'intérieur des grains est traitée comme la diffusion normale dans une matrice cristalline. La taille des grains est un facteur important pour la diffusion des dopants dans le poly-silicium. En effet, plus la taille des grains est faible, plus la densité de dopants présents dans les joints de grains est forte. La croissance de grains au cours de traitements thermiques va donc diminuer la redistribution des dopants dans le polysilicium.

Le coefficient de diffusion dans les grains (D_G) est donné théoriquement par l'expression suivante [35] :

$$D_G = D_i \cdot \frac{C}{n_i} \quad (\text{II.9})$$

Tel que,

n_i : la concentration intrinsèque,

C : la concentration des dopants,

D_i : coefficient de diffusion intrinsèque.

Dans l'expression précédente le coefficient de diffusion D_i et la concentration n_i sont calculés à partir des expressions suivantes [35] :

$$D_i = 3.17 \exp\left(-\frac{3.59}{K_B T_{OX}}\right) \quad (\text{II.10})$$

Où,

K_B : est le constant de Boltzman,

T_{OX} : le temps d'oxydation.

$$n_i = 2 \cdot 10^{18} T_{OX} \Delta E_g^2 \quad (\text{II.11})$$

$$n_i^2 = 1.5 \times 10^{33} (T_{OX})^3 \exp\left(\frac{-1.21 + \Delta E_g}{KT_{OX}}\right) \quad (\text{II.12})$$

$$\Delta E_g = -7.1 \times 10^{-10} \left(\frac{n_i}{T_{OX}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.13})$$

II.4.2. Diffusion dans les joints de grains

Le désordre aux joints de grains et d'autres défauts dans le silicium poly-cristallin fournit des chemins de haute diffusivité le long des quels des atomes dopants peuvent facilement se déplacer, de plus, les joints de grains sont également des sites de faible énergie dans lesquels les atomes dopants peuvent se situer de préférentiellement. Donc, le désordre aux joints des grains permet aux atomes dopants de s'adapter aisément dans la structure.

L'énergie nécessaire à un atome dopant pour diffuser le long des joints de grain peut être beaucoup plus inférieure à celle nécessaire pour la diffusion dans le réseau dense de grains, pour cette raison, la diffusion dans les joints de grains est plus rapide par rapport à la diffusion dans les grains. Ainsi, la diffusion dans la structure poly-cristalline est beaucoup plus grande que dans la structure monocristalline. Même si les joints de grains occupent seulement une petite fraction du volume d'échantillon, la migration de dopant le long de ces chemins augmente considérablement la diffusion des dopants dans l'ensemble poly-silicium [36].

La diffusion le long de joints de grains peut être décrite comme un processus en deux étapes : L'atome de dopant diffuse d'abord rapidement le long de la structure désordonnée de joints de grain, puis il se déplace dans le grain, où il diffuse moins rapidement.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons traité les éléments nécessaires à la compréhension de la théorie classique de la diffusion des dopants dans le silicium. A partir des équations de Fick, nous avons défini le coefficient de diffusion dans un cristal pour bien comprendre le principe de diffusion ; de même nous avons montré que les atomes dopants peuvent diffuser suivant plusieurs mécanismes de diffusion. Finalement, nous avons abordé le cas de la diffusion des dopants dans les films poly-cristallins.

MCours.com