

N° d'ordre : 369

École Doctorale Mathématiques, Sciences de
l'Information et de l'Ingénieur

UdS – INSA – ENGEES

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg
Discipline : Electronique, électrotechnique et automatique
Spécialité microélectronique

par

Thomas Canneaux

Etude de la diffusion des dopants usuels dans le germanium

Soutenue publiquement le 23 novembre 2009

Membres du jury

Directeur de thèse : M. Jean-Pierre PONPON, Directeur de recherche, InESS
Rapporteur externe : Mme Evelyne LAMPIN, Chargée de recherche, HDR, IEMN
Rapporteur externe : M. Alain CLAVERIE, Directeur de recherche, CEMES
Examineur : M. Filadelfo CRISTIANO, Chargé de recherche, LAAS
Examineur : M. Pascal SCHEIBLIN, Ingénieur de recherche, Docteur, CEA-LETI
Examineur : M. Daniel MATHIOT, Professeur, InESS

Résumé

La technologie planar silicium doit aujourd'hui faire face à des limites physiques. Pour contourner celles-ci, un des moyens consiste à remplacer le silicium par un autre semi-conducteur dont la mobilité des porteurs est plus élevée. Le germanium est alors un bon candidat.

Pour la fabrication de circuits performants, connaître les vitesses de diffusion des dopants dans le matériau est primordial. Dans ce but, ce travail a été consacré à l'étude de la diffusion du gallium, de l'indium, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine dans le germanium. Nous avons déterminé les coefficients de diffusion de ces dopants à l'aide d'un nouveau modèle permettant de décrire correctement leur déplacement en faisant intervenir la lacune triplement chargée négativement. Les techniques de dopage du germanium différant sensiblement de celles du silicium, nous avons dû adapter les méthodes couramment mises en œuvre au laboratoire. La diffusion dans le germanium s'effectue via les lacunes neutres, doublement et triplement négativement chargées (les deux premières dans un matériau de type P, les deux dernières dans du type N). Ces mécanismes sont assez différents de ceux établis pour le silicium. Nous avons également étudié l'influence des recuits rapides, d'une encapsulation par du SiO_2 ou du Si_3N_4 ainsi que celle des défauts d'implantation. L'encapsulation et les différents types de recuits n'influencent pas la diffusion mais la première permet de limiter la perte de dose durant les traitements thermiques.

Mots-clés : Germanium, dopage, diffusion, phosphore, arsenic, antimoine, gallium, indium.

Abstract

Presently, silicon planar technology is facing physical limits. To overcome these limits, we can replace silicon by another semiconductor material with higher carriers' mobility, in this case germanium is a good candidate.

To perform efficient electronic devices, knowledge about diffusion coefficient of dopants in the semiconductor material is needed. In this work, we studied diffusion of gallium, indium, phosphorus, arsenic and antimony in germanium and worked out a new model using the triply negatively charged vacancy to describe their diffusion in germanium and their diffusion coefficients. We also investigated influence of rapid anneals, ion-implantation defects and SiO_2 or Si_3N_4 capped layer. Techniques used to introduce dopants in germanium are quite different than for silicon and diffusion mechanisms differ too. In germanium, diffusion of dopants occurs via neutral, doubly and triply negatively charged vacancies. Capped layers and rapid anneals do not influence diffusion but a capped layer allows to protect the sample and partially avoid out diffusion.

Keywords: Germanium, doping, diffusion, gallium, indium, phosphorus, arsenic, antimony.

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier M. Jean-Pierre PONPON, mon directeur de thèse, et M. Daniel MATHIOT, directeur de l'InESS et co-encadrant de cette thèse, pour l'encadrement de qualité dont j'ai pu bénéficier pendant les 3 années de cette thèse et pour le temps passé à en corriger le manuscrit et les articles.

J'exprime ma gratitude à Evelyne LAMPIN et Alain CLAVERIE pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse ainsi qu'à Pascal SCHEIBLIN et Fuccio CRISTIANO d'en avoir été les examinateurs. Je remercie aussi Pascal SCHEIBLIN pour nous avoir envoyé quelques-uns de ses résultats expérimentaux sur lesquels j'ai pu également travailler.

Je remercie aussi le personnel administratif de l'InESS, Martine, Marina et Marie-Anne, pour toutes les fois où je les ai embêtées pour un papier ou autre chose.

Un grand merci à l'ensemble du personnel technique du laboratoire, Marianne, Sébastien, Stéphane, Nicolas, l'autre Nicolas, Yann, Jean-Marie, Jacques et Florent, pour toute l'aide apportée à la réalisation de mes expériences et pour la fabrication d'un petit bijou de mécanique bien utile.

Un autre grand merci à Yann LEROY pour l'aide et le temps passé sur les programmes sous COMSOL.

Je tiens également à remercier Christiane DUBOIS (INL) et François JOMARD (GEMaC) pour la qualité des analyses SIMS effectuées et le temps passé à les réaliser.

Merci à l'ensemble des personnes avec lesquelles j'ai eu des discussions scientifiques ou autre au cours du temps passé à l'InESS, Patrick, Stéphane, M. Mesli, et tous les autres.

Merci aussi à tous les doctorants, stagiaires et post-docs, Gyasi, Joris, Benoît, Martin, Sirius, Richard, Amel, Yana, Özge, Florian, Nicolas, Rony, Guillaume, ... pour les bons repas passés ensemble et les discussions souvent très animées sur le sport (notamment le tennis), ... Mention spéciale à Sadiara pour son travail et sa motivation lors de son stage sur l'étude des caractéristiques électriques des diodes dans le germanium.

J'aimerais remercier aussi les doctorants rencontrés au CIES, Christelle, Lena, Dorothee, Jérémy, Emilie, ... et le personnel de l'IUT de Haguenau où j'ai effectué mon enseignement en tant que moniteur.

Pour finir, je remercie ma famille ainsi que Delphy pour leur soutien et le bonheur de les avoir avec moi.

Bref, un grand merci à tous.

Table des matières

Table des matières	7
Liste des acronymes et des symboles	10
Liste des figures	11
Introduction.....	15
Chapitre I : Le germanium.....	19
I.1- A la découverte du germanium.....	19
I.1.1 - Le germanium : qu'est ce que c'est ?	19
I.1.2- Historique du germanium.	20
I.1.3- Paramètres physiques du germanium.	21
I.2- Comparaison du germanium et des autres matériaux semi-conducteurs	22
I.2.1- Comparaison germanium / silicium	23
I.2.2- Comparaison germanium / autres matériaux semi-conducteurs	24
I.2.3- Pourquoi un autre matériau semi-conducteur et non un changement de technologie ?	25
I.3- Utilisations actuelles du germanium	25
I.4- Conclusion sur le germanium	27
Chapitre II : État de l'art sur la diffusion dans le germanium	29
II.1- Premières études sur la diffusion des dopants dans le germanium.....	30
II.1.1- Techniques utilisées	31
II.1.1.1- Les radio-traceurs	31
II.1.1.2- Mesure de la diffusion par jonction p-n.....	31
II.1.1.3- Les autres techniques de mesure de la diffusion.....	32
II.1.2- Données sur la diffusion des dopants dans le germanium acquises grâce à ces méthodes	32
II.1.2.1- Cas du phosphore	32
II.1.2.2- Cas de l'arsenic	32
II.1.2.3- Cas de l'antimoine.....	33
II.1.2.4- Cas du bore	34
II.1.2.5- Cas du gallium.....	35
II.1.2.6- Cas de l'indium	35
II.1.3- Conclusion sur les données des années 1950-1960	36
II.2- Diffusion dans le germanium	37
II.2.1- Description des mécanismes de diffusion lacunaire	37
II.2.1.1- Le mécanisme d'échange.....	37
II.2.1.2- La diffusion par paire	38
II.2.1.3- Diffusion par mécanisme de Frank-Turnbull.....	38
II.2.2- Diffusivité des lacunes dans le germanium	39
II.2.3- Modèle utilisé pour décrire la diffusion dans le germanium	40
II.2.3.1- Théorie de la diffusion.....	40
II.2.3.2- Le modèle utilisé pour la diffusion des dopants dans le germanium	41
II.2.4- Cas de l'auto-diffusion	43
II.2.5- Résultats du modèle sur la diffusion des dopants	45

II.2.5.1- Cas du bore.	45
II.2.5.2- Cas du gallium.....	46
II.2.5.3- Cas de l'indium	48
II.2.5.4- Cas du phosphore	50
II.2.5.5- Cas de l'arsenic	52
II.2.5.6- Cas de l'antimoine.....	54
II.2.6- Conclusion sur le modèle utilisé pour décrire la diffusion des dopants dans le germanium.....	56
II.3- Influence de l'implantation ionique sur la diffusion dans le germanium	56
II.3.1- Recristallisation du substrat lors du recuit de diffusion	56
II.3.2- Cas des EOR	58
II.3.3- Influence des défauts sur la diffusion des dopants.....	58
II.3.4- Conclusion sur l'influence des défauts d'implantation	59
II.4- Influence de l'encapsulation.....	59
II.5- Conclusion sur l'état de l'art de la diffusion dans le germanium.....	60
Chapitre III : Techniques et protocoles expérimentaux utilisés pour cette étude	63
III.1- Les protocoles expérimentaux.....	63
III.1.1- Dopage par voie gazeuse.....	64
III.1.2- Dopage par implantation ionique.....	65
III.1.3- Montées en température	65
III.2- Les analyses SIMS	66
III.3- Les mesures par effet Hall	66
III.4- Défauts de l'échantillon après le recuit d'activation	67
III.4.1- Les défauts dans le cristal	67
III.4.2- Etats de surface des échantillons	68
III.4.3- Conclusion.....	69
III.5- Logiciels utilisés lors des simulations	70
III.5.1- Athéna	70
III.5.2- Comsol Multiphysics	70
III.5.3- Paramètres utilisés lors des simulations.....	71
III.6- Conclusion	71
Chapitre IV : Elaboration d'un nouveau modèle pour la diffusion des dopants dans le germanium	73
IV.1- Résultats avec le modèle conventionnel pour décrire la diffusion dans le germanium	73
IV.2- Introduction de la lacune triplement chargée négativement	75
IV.2.1- Etudes théoriques accréditant l'existence de la lacune triplement chargée négativement dans le germanium	75
IV.2.2- Etudes sur les centres E.....	76
IV.2.2.1- Etudes théoriques des centres E.....	76
IV.2.2.2- Observations expérimentales des centres E	76
IV.2.2.3- Conclusion sur les centres E.....	77
IV.2.3- Conclusion sur les états de charges de la lacune dans le germanium.....	77
IV.3- Description du nouveau modèle pour la diffusion des dopants dans le germanium...79	
IV.3.1- Modèle pour la diffusion des dopants de type P	79
IV.3.2- Nouveau modèle pour la diffusion des dopants de type N dans le germanium ...79	
IV.3.2.1- Cas d'une diffusion par échange simple	80
IV.3.2.2- Cas d'une diffusion par paire	82

IV.3.2.3- Conclusion.....	84
IV.3.3- Description des conditions aux limites utilisées.....	85
IV.3.3.1- Caractéristiques du programme pour l'introduction des dopants par phase gazeuse	85
IV.3.3.2- Caractéristiques du programme simulant la diffusion dans le cas d'une implantation ionique	86
IV.3.4- Conclusion pour ce nouveau modèle de diffusion	86
Chapitre V : Résultats obtenus pour la diffusion des dopants	89
V.1- Diffusion du gallium dans le germanium.....	89
V.2- Diffusion de l'indium	93
V.3- Diffusion du phosphore	98
V.3.1- Diffusion du phosphore introduit en phase vapeur.....	99
V.3.2- Implantation ionique et bilan thermique élevé	100
V.3.3- Implantation ionique et recuits rapides	102
V.3.4- Conclusion sur la diffusion du phosphore dans le germanium	107
V.3.4.1- Influence de l'encapsulation sur la diffusion.....	107
V.3.4.2- Coefficient de diffusion du phosphore dans le germanium.....	107
V.3.4.3- Influence des défauts d'implantation	111
V.4- Diffusion de l'arsenic dans le germanium	111
V.4.1- Cas où le dopant est introduit en phase vapeur	111
V.4.2- Cas de l'implantation ionique.....	113
V.4.3- Conclusion sur la diffusion de l'arsenic dans le germanium	115
V.5- Cas de la diffusion de l'antimoine.....	118
V.6- Résumé sur la diffusion des dopants dans le germanium	124
V.6.1- Le gallium et l'indium.....	124
V.6.2- Les dopants de type N.....	125
V.7- Interprétation physique des résultats sur la diffusion	126
Conclusion générale et perspectives.....	128
Références.....	131
Annexe : Liste des conférences et des publications.	141

Liste des acronymes et des symboles

AFM	Atomic Force Microscopy
E_c	Niveau d'énergie minimal de la bande de conduction
E_g	Largeur de la bande interdite
E_v	Niveau d'énergie maximal de la bande de valence
EOR	End of Range
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
k	Constante de Boltzmann ($8,62 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$)
MOS	Métal - Oxyde - Semi-conducteur
n	Concentration d'électrons libres (cm^{-3})
N_c	Densité effective d'états dans la bande de conduction (cm^{-3})
n_i	Densité de porteur intrinsèque (cm^{-3})
N_v	Densité effective d'états dans la bande de valence (cm^{-3})
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
SIMS	Secondary Ions Mass Spectroscopy
SPE	Solid Phase Epitaxy
SRP	Spreading Resistance Profiler
RBS	Rutherford Back Scattering
RTA	Rapid Thermal Anneal
T	Température en Kelvin

Liste des figures

Figure 1 : Nombre de transistors par puce en fonction des années de production. Cette évolution a été prévue dès 1965 par Gordon Moore, c'est la Loi de Moore (source : www.intel.com).....	15
Figure 2 : Morceaux de germanium.	19
Figure 3 : Le premier transistor (a) et le premier circuit intégré (b), tous les deux en germanium (source : [5]).	21
Figure 4: Mobilité des porteurs dans les semi-conducteurs et autres propriétés de différents semi-conducteurs à 300 K [2].	23
Figure 5: Détecteur au germanium ultra pur [5].	26
Figure 6 : Évolution de l'utilisation du germanium aux États-Unis entre 1980 et 2000 [3].....	27
Figure 7: Solubilité maximale des principaux dopants dans le germanium d'après Trumbore [7, 15].....	29
Figure 8 : Coefficient de diffusion de l'arsenic dans le germanium.....	33
Figure 9 : Coefficient de diffusion de l'antimoine dans le germanium.	34
Figure 10 : Coefficient de diffusion du gallium dans le germanium.	35
Figure 11 : Coefficient de diffusion de l'indium dans le germanium.....	36
Figure 12 : Mécanisme de diffusion lacunaire par échange.	38
Figure 13 : Mécanisme de diffusion dit de "Frank-Turnbull".	39
Figure 14 : Coefficients d'autodiffusion du germanium.....	44
Figure 15 : Comparaison entre différentes mesures du coefficient de diffusion du bore dans le germanium, d'après Uppal [27].....	46
Figure 16 : Coefficient de diffusion du gallium dans le germanium.	47
Figure 17 : Coefficient de diffusion du gallium dans du germanium intrinsèque et de type P.....	48
Figure 18 : Coefficient de diffusion de l'indium dans le germanium [30, 70, 71].....	49
Figure 19 : Coefficient de diffusion du phosphore dans le germanium.	51
Figure 20 : Coefficient de diffusion de l'arsenic dans le germanium.....	53
Figure 21 : Coefficient de diffusion de l'antimoine dans le germanium.	55
Figure 22 : Mesure RBS montrant l'absence de défauts cristallins après un recuit d'une heure à 500 °C.....	68
Figure 23 : Image AFM d'un échantillon implanté au phosphore, recuit sous vide dynamique pendant 4h à 700°C (3x3 µm ² , rugosité RMS de 0,433 nm) avec un dénivelé de 5 nm si on excepte le creux à 20 nm. A comparer avec la rugosité RMS de 0,504 nm et un dénivelé de 4 nm pour un échantillon vierge.....	69
Figure 24 : Tentative de simulation de la diffusion du phosphore dans le germanium avec le modèle usuel. Les paramètres de simulations utilisés ici sont : $D^0 = 1,2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D^{\neq} = 1,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une vitesse d'exodiffusion de $10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	74
Figure 25 : Niveaux introduits par les lacunes et les centres E dans la bande interdite d'après [2], [45], [128], [129], [132] et [137]. La lacune introduit un niveau triplement accepteur dans la partie haute de la bande interdite à environ $E_V + 0,45 \text{ eV}$	78
Figure 26 : Ce nouveau modèle pour décrire la diffusion des dopants dans le germanium nous permet de simuler de façon correcte la diffusion du phosphore dans le germanium (a) et présente une nette amélioration des profils simulés dans le cas de phosphore introduit en phase vapeur (b).	87
Figure 27 : Comparaison entre les profils de concentration expérimentaux (symbole) et les simulations (lignes) pour les échantillons implantés au gallium ($5 \times 10^{14} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 170 keV). On	

observe de la canalisation à une concentration inférieure à 10^{17} at.cm ⁻³ pour l'échantillon de référence et les plus faibles bilans thermiques.....	90
Figure 28 : Comparaison entre nos valeurs pour le coefficient de diffusion du gallium et des valeurs de la littérature provenant des références [55], [69], [70], [71], [73] et [74].	92
Figure 29 : Profils de concentration d'indium implanté après différents recuits et courbes simulées pour décrire la diffusion d'après Kube et al. [141].	94
Figure 30 : Profils de concentration expérimentaux [141] donnés sur la figure 29 et simulés grâce à notre modèle (lignes) pour la diffusion de l'indium dans le germanium lors de l'implantation d'une dose de $1,1 \times 10^{15}$ at.cm ⁻² à 350 keV.	94
Figure 31 : Profils de concentration expérimentaux [141] et simulés grâce à notre modèle (lignes) pour la diffusion de l'indium dans le germanium lors de l'implantation d'une dose de $1,1 \times 10^{14}$ at.cm ⁻² à 350 keV.....	95
Figure 32 : Coefficient de diffusion de l'indium dans le germanium.....	96
Figure 33 : Valeurs expérimentales et lois déterminées pour D^0 et $D^{\bar{}}$	97
Figure 34 : Comparaison entre notre valeur pour la diffusion de l'indium et des valeurs provenant de la littérature [20, 21, 24, 30, 70, 71, 141, 142].....	98
Figure 35 : Profils expérimentaux (réalisés par SIMS) et simulés (lignes) pour la diffusion du phosphore dans le germanium lors d'une introduction du dopant en phase vapeur.....	99
Figure 36 : Profils expérimentaux (réalisés par SRP) et simulés (lignes) pour la diffusion du phosphore dans le germanium lors d'une introduction du dopant par phase vapeur.....	100
Figure 37 : Comparaison entre les recuits simulés (lignes) et les profils expérimentaux lors d'une implantation ionique de phosphore (5×10^{14} at.cm ⁻² à 150 keV) et d'un bilan thermique important.....	101
Figure 38 : Comparaison entre les profils expérimentaux et les simulations (lignes) dans le cas de recuits RTA après une implantation de phosphore à 3×10^{14} at.cm ⁻² à 30 keV ou 10^{15} at.cm ⁻² à 15 keV.....	102
Figure 39 : Comparaison entre les profils de concentration expérimentaux et issus de simulations pour des recuits rapides à 550 °C. Notre modèle ne permet pas de simuler le recuit de 10 s.	103
Figure 40 : Diffusion du phosphore en tenant compte de la désactivation par les lacunes en excès.	106
Figure 41 : Coefficient de diffusion du phosphore dans le germanium pour différents protocoles expérimentaux.....	108
Figure 42 : Comparaison entre la valeur du coefficient de diffusion du phosphore obtenue dans cette étude et des valeurs provenant de la littérature (d'après les références [20], [21], [29], [33], [71] et [85]).	109
Figure 43 : Détermination de la valeur de la vitesse de diffusion via la lacune doublement chargée pour le phosphore.	110
Figure 44 : Détermination de la valeur de la vitesse de diffusion via la lacune triplement chargée effective pour le phosphore.....	110
Figure 45 : Comparaison entre les profils expérimentaux de concentration d'arsenic provenant de [33] et nos simulations.	112
Figure 46 : Comparaison entre les profils de concentration d'arsenic expérimentaux et simulés dans le cas d'une implantation ionique.	113
Figure 47 : Comparaison entre les profils de concentration expérimentaux et simulés lors d'une implantation ionique pour des échantillons encapsulés.	114
Figure 48 : Coefficient de diffusion de l'arsenic dans le germanium.....	115
Figure 49 : Comparaison entre notre valeur obtenue pour le coefficient de diffusion de l'arsenic dans le germanium et les valeurs présentes dans la littérature (références [21], [30], [33], [85], [94] et [96]).	116

Figure 50 : Détermination de la valeur de la vitesse de diffusion via la lacune doublement chargée pour l'arsenic.	117
Figure 51 : Détermination de la valeur de la vitesse de diffusion via la lacune triplement chargée effective pour l'arsenic.	117
Figure 52 : Comparaison des différentes contributions du coefficient de diffusion de l'arsenic dans le germanium en fonction de la température pour quelques concentrations de dopant. Les symboles représentent les valeurs calculées.	118
Figure 53 : Evolution dans le temps des profils de concentration d'antimoine dans le germanium dans le cas d'une diffusion extrinsèque.	119
Figure 54 : Comparaison entre les profils de concentration expérimentaux et ceux provenant de nos simulations.	120
Figure 55 : Valeur du coefficient de diffusion de l'antimoine dans le germanium entre 600 et 920°C.	121
Figure 56 : Comparaison entre notre valeur du coefficient de diffusion de l'antimoine dans le germanium et des valeurs issues de la littérature.	122
Figure 57 : Détermination de la valeur de la vitesse de diffusion via la lacune doublement chargée pour l'antimoine.	123
Figure 58 : Détermination de la valeur de la vitesse de diffusion via la lacune triplement chargée effective pour l'antimoine.	123
Figure 59 : Comparaison des vitesses de diffusion via les lacunes doublement et triplement chargées pour une concentration d'antimoine de 10^{19} at.cm ⁻³ . Les symboles correspondent aux valeurs calculées.	124

Introduction

Depuis les années 1970 et l'invention du circuit intégré, l'évolution de la microélectronique va en s'accélégrant. L'augmentation exponentielle du nombre de transistors par puces a été prédite très tôt (1965) par Gordon Moore, co-fondateur d'Intel, et est désormais connue sous le nom de Loi de Moore (cf. Figure 1). L'amélioration des performances des circuits ainsi que des raisons économiques ont entraîné une réduction de la taille des transistors pour atteindre aujourd'hui des dimensions de quelques dizaines de nanomètres pour la longueur de grille des transistors métal – oxyde - semi-conducteur (MOS).

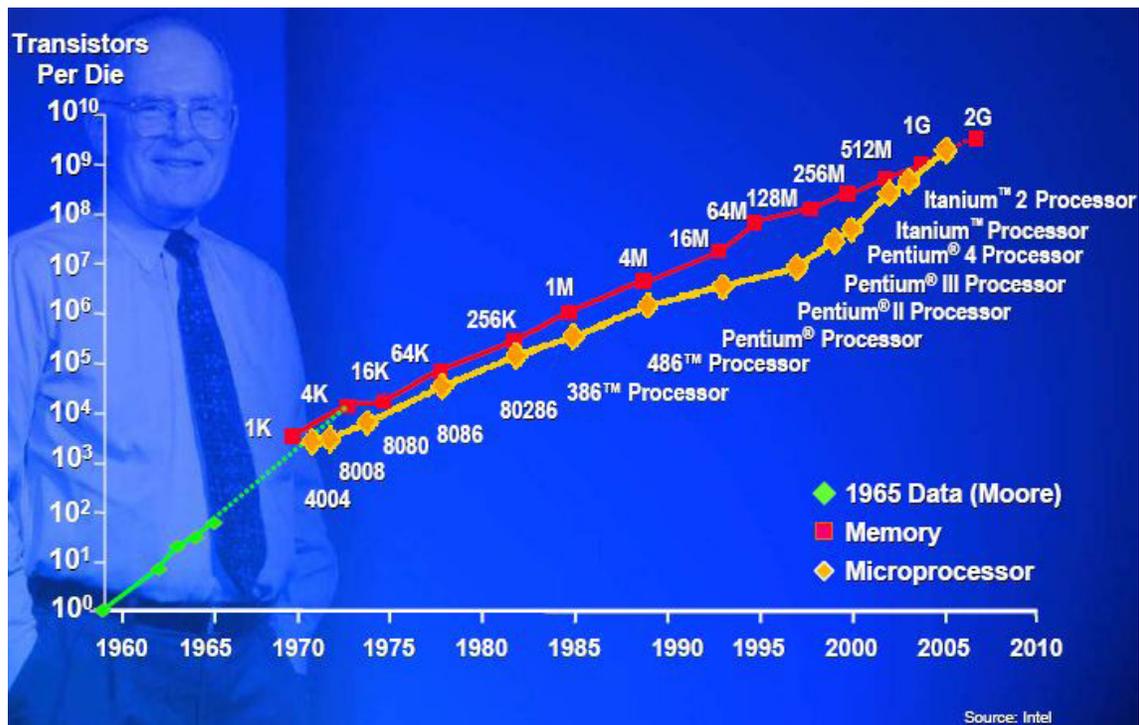


Figure 1 : Nombre de transistors par puce en fonction des années de production. Cette évolution a été prévue dès 1965 par Gordon Moore, c'est la Loi de Moore (source : www.intel.com).

À l'heure actuelle, et depuis les années 1960, la grande majorité des circuits est réalisée en utilisant le silicium comme matériau semi-conducteur. Celui-ci a été choisi en raison des excellentes propriétés de son oxyde SiO_2 et de la bonne qualité de l'interface Si/SiO_2 , qui permet d'utiliser SiO_2 comme diélectrique pour les

transistors MOS ce qui simplifie fortement la fabrication (et réduit donc le coût) des circuits intégrés.

Dans le contexte actuel de miniaturisation, d'évolution des circuits intégrés et de l'ensemble des composants de la microélectronique, on atteint désormais les limites de la technologie Si/SiO₂ [1]. Par exemple, l'épaisseur d'oxyde entre la grille et le semi-conducteur est maintenant tellement faible que les courants de fuite deviennent trop importants. SiO₂ est donc remplacé par des matériaux possédant une plus grande constante diélectrique, les matériaux dits high-K, comme HfO₂. Le silicium perd là son plus grand avantage comparé aux autres matériaux semi-conducteurs qui possèdent de meilleures propriétés électriques (mobilités de porteurs plus grandes [2], ...).

Il existe diverses pistes pour continuer à améliorer les performances des composants et des circuits en microélectronique : soit la modification de l'architecture des circuits, soit, en conservant la technologie silicium, le remplacement des structures planar par des structures en π ou Ω . On envisage également la solution consistant à changer complètement de technologie en utilisant, par exemple, les nanotubes de carbone, dont les propriétés de conduction sont excellentes, ou des circuits à base de composants organiques. Mais ces technologies n'en sont qu'à leurs balbutiements en termes de réalisation de circuits électroniques et leur mise en place impliquerait de transformer totalement les lignes de production.

Une autre solution, qui présente l'avantage de garder la structure planar et *a priori* l'essentiel des lignes de production industrielles actuelles, serait d'utiliser un matériau semi-conducteur autre que le silicium. Les candidats pour remplacer Si répondant à ces critères sont principalement l'arséniure de gallium (GaAs), les alliages SiGe permettant de modifier la largeur de la bande interdite en modifiant les quantités relatives des deux matériaux et le germanium pur (Ge). Ces matériaux ont des propriétés de conduction supérieures à celles de Si. Nous nous intéresserons ici au germanium et plus particulièrement à la diffusion des dopants dans celui-ci. La connaissance des coefficients de diffusion est en effet primordiale pour la réalisation de circuits performants en germanium (qui nécessitent des jonctions fines et fortement dopées) et à ce jour, notre savoir dans ce domaine reste insuffisant.

Dans une première partie nous allons décrire ce qu'est le germanium, ses caractéristiques physiques importantes pour notre étude sur la diffusion, mais aussi, son histoire, ses principales utilisations dans le domaine de la microélectronique ou

ailleurs. Nous le comparerons aux autres semi-conducteurs et aux autres pistes évoquées pour le futur de la microélectronique en en donnant les avantages et les inconvénients.

Par la suite nous établirons un état de l'art sur la diffusion des dopants dans le germanium : les différentes techniques de mesure utilisées, les différents modèles et les résultats associés. Nous nous attarderons aussi sur l'influence des défauts créés lors de l'implantation ionique sur la diffusion ainsi que sur la recristallisation du substrat.

Nous détaillerons dans une troisième partie les différents protocoles expérimentaux que nous avons mis en oeuvre et leurs effets sur les échantillons ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées. Enfin, dans une quatrième partie nous exposerons les deux modèles que nous avons utilisés (le modèle standard de la littérature et celui que nous avons mis en place avec un état de charge triplement négatif de la lacune) avant de donner les résultats obtenus sur la diffusion des dopants de type N et de type P dans le germanium.

Enfin, nous concluons sur la validité de notre modèle et sur les états de charge de la lacune dans le germanium. Puis nous donnerons quelques perspectives pour la suite des travaux sur la diffusion dans le germanium.

Chapitre I : Le germanium

Le germanium est un des matériaux évoqués pour prendre la suite du silicium et poursuivre l'amélioration des circuits des points de vue de la puissance et surtout de la vitesse [1] grâce à la grande mobilité de ses porteurs libres. Nous allons ici présenter ce matériau et ses principales caractéristiques.

1.1- A la découverte du germanium.

1.1.1 - Le germanium : qu'est ce que c'est ?

Le germanium est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Ge et de numéro atomique 32. C'est un métalloïde semi-conducteur de couleur gris blanc (cf. Figure 2). Il est localisé juste sous le silicium dans la table de Mendeleev. Le germanium naturel est un mélange des 5 isotopes stables suivants classés par ordre de quantité naturellement présente : ^{74}Ge (35,94 %), ^{72}Ge (27,66 %), ^{70}Ge (21,23 %), ^{73}Ge (7,73 %) et ^{76}Ge (7,44 %). En plus de ces états stables, 33 isotopes radioactifs ont été identifiés avec des durées de demi-vie allant de quelques millisecondes à plusieurs jours [3].

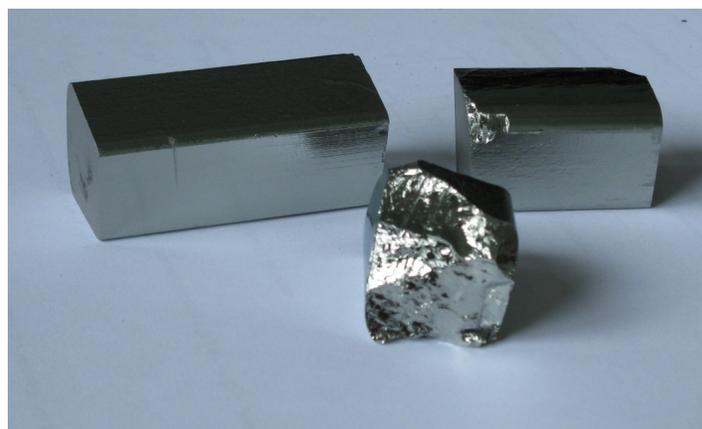


Figure 2 : Morceaux de germanium.

Le germanium n'existe pas pur à l'état naturel, on ne le trouve que mêlé à d'autres éléments sous forme de minerais. Les minerais exploités pour extraire le

germanium sont indiqués dans le tableau 1. D'autres minerais contenant du germanium existent, mais ne sont pas exploités. Les principales sources d'extraction du germanium se trouvent en Ukraine, en Russie ou encore en Chine. D'autres gisements existent mais ne sont pas destinés à la production de germanium à l'heure actuelle [4].

Minerais	Contenance en Ge (%)
Argyrodite ($4\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$)	6-7
Germanite (7CuS-FeS-GeS_2)	8,7
Canfeldite (Ag_8SnS_6)	1,8
Renierite (complexe de Cu, Fe, Ge et As)	7,8

Tableau 1 : Principaux minerais contenant du germanium [4].

I.1.2- Historique du germanium.

Dès 1864, John Newlands envisagea l'existence d'un élément intermédiaire entre le silicium et l'étain lors de la création d'un premier tableau périodique des différents éléments chimiques. En 1871, Dmitri Mendeleev prédit à son tour l'existence d'un élément chimique à cet endroit, l'appelant « l'ekasilicon » (sous le silicium) et en donna quelques propriétés alors que l'élément n'avait pas encore été découvert. Ce n'est qu'en 1886 que Clemens Winkler isola l'élément à partir d'un minéral d'argyrodite, il le nomma « germanium » en référence à son pays, l'Allemagne [3].

Les applications industrielles du germanium ne débutent réellement qu'avec la Deuxième Guerre Mondiale et le développement de diodes pour les radars. Viendront ensuite l'invention du premier transistor en 1947 dans les laboratoires Bell (cf. figure 3a), puis les lentilles infrarouges (1949), le premier circuit intégré (cf. figure 3b) développé chez Texas Instrument (1958), la diode tunnel au germanium (1960), les affichages à base de cristaux liquides et l'utilisation du Ge dans les fibres optiques (1978) ... [3, 5]

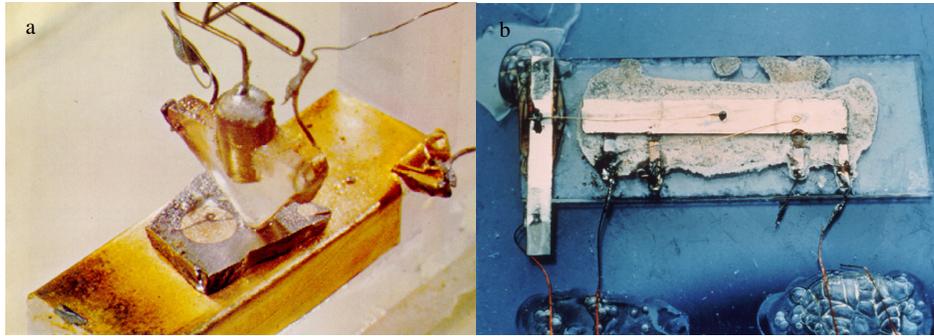


Figure 3 : Le premier transistor (a) et le premier circuit intégré (b), tous les deux en germanium (source : [5]).

Pour plus de détails et de précisions sur l'historique du germanium, voir W.C. Buttermann et J.D. Jorgenson [3] et E.E. Haller [5].

I.1.3- Paramètres physiques du germanium.

Dans le germanium cristallin, les atomes sont organisés en structure diamant avec un paramètre de maille de 5,6537 Å [6]. Le germanium a une masse molaire de 72,6 g.mol⁻¹ et une densité atomique de 4,42 x 10²² at.cm⁻³. Sa température de fusion est de 1210 K.

La solubilité de plusieurs éléments dans le germanium a été étudiée en 1960 par F.A. Trumbore [7], qui s'est notamment intéressé à la solubilité du gallium, de l'arsenic ou encore de l'étain en fonction de la température.

Deux des paramètres essentiels à notre étude sont la largeur de la bande interdite et la densité intrinsèque des porteurs. Le gap du germanium (E_g) est de 0,661 eV à 300 K. Cette valeur varie avec la température d'après la relation suivante [8] :

$$E_g = 0,742 - \frac{4,8 \cdot 10^{-4} \times T^2}{T + 235} \quad (eV) \quad (\text{éq. I.1})$$

T désigne ici la température du cristal de germanium en degrés Kelvin. Le gap du germanium, comme celui du silicium, est un gap indirect ce qui en fait un mauvais émetteur de rayonnement lumineux pour l'optoélectronique, mais le rend intéressant en tant que récepteur (en particulier dans le proche infrarouge).

En ce qui concerne la densité intrinsèque des porteurs (n_i), Morin et Maïta, en 1954 [9], ont proposé la loi suivante :

$$n_i^2 = 3,10 \times 10^{32} \times T^3 \times \exp\left(\frac{-0,785}{kT}\right) \quad (cm^{-6}) \quad (\text{éq. I.2})$$

Où T est la température en degrés Kelvin et k la constante de Boltzmann. Une autre méthode pour calculer n_i , consiste à partir des densités effectives d'états dans les bandes de valence (N_v) et de conduction (N_c) [8, 10, 11], dont les expressions sont les suivantes :

$$N_v = 9,6 \times 10^{14} \times T^{3/2} \quad (cm^{-3}) \quad (\text{éq. I.3})$$

$$N_c = 1,98 \times 10^{15} \times T^{3/2} \quad (cm^{-3}) \quad (\text{éq. I.4})$$

On obtient alors pour la densité intrinsèque des porteurs la formule conventionnelle :

$$n_i = \sqrt{N_c \times N_v} \times \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (cm^{-3}) \quad (\text{éq. I.5})$$

où E_g est donné par l'équation I.1.

Ces deux expressions donnent des valeurs similaires pour la densité de porteurs intrinsèque et sont les deux principales références pour la détermination de cette valeur dans la littérature. La densité intrinsèque des porteurs est donc de $2,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à 600°C et de 10^{19} cm^{-3} à 830°C.

1.2- Comparaison du germanium et des autres matériaux semi-conducteurs

Le germanium n'est pas le seul autre matériau semi-conducteur qui permettrait de continuer à faire évoluer la microélectronique grâce à une grande mobilité des porteurs. Nous allons voir dans cette section quels sont les avantages et les inconvénients du germanium comparé au silicium, puis aux autres matériaux semi-conducteurs. Pour finir nous évoquerons le cas des autres pistes technologiques pour l'avenir de la microélectronique.

I.2.1- Comparaison germanium / silicium

Le germanium fut le semi-conducteur utilisé pour les premières réalisations en microélectronique, mais en dépit de certaines qualités électriques plus intéressantes, il a été remplacé par le silicium pour plusieurs raisons. La première étant l'excellente qualité de l'interface Si/SiO₂ et le fait que SiO₂ puisse servir de diélectrique dans les transistors MOS. Cette propriété du silicium simplifie grandement la fabrication des circuits intégrés, alors que l'oxyde de germanium n'est pas un aussi bon diélectrique et surtout il est volatil et soluble dans l'eau, ce qui rend son utilisation pour les mêmes applications que SiO₂ impossible. L'autre raison principale qui a conféré cette place au silicium est une raison économique : en effet, le silicium, obtenu à partir de la purification de la silice, coûte beaucoup moins cher à produire que le germanium et est présent en très grande quantité à la surface du globe terrestre.

Mais, pour pouvoir continuer à améliorer les circuits intégrés, la technologie planar utilisant la combinaison Si/SiO₂ va devoir être remplacée car avec cette réduction d'échelle permanente, l'épaisseur de la couche de SiO₂ est devenue très fine et les courants de fuite ne sont plus négligeables. Pour y remédier on utilise des matériaux diélectriques high-K : le silicium perd alors son précieux avantage sur les autres matériaux semi-conducteurs dont la mobilité des porteurs libres est plus importante. L'ITRS évoque [1] le germanium comme candidat potentiel, avec une mobilité des électrons 3 fois plus importante que dans le silicium et 4 fois plus importante pour les trous (cf. figure 4).

	Si	Ge	GaAs
Electron mobility (cm ² /Vs)	1350	3900	8500
Hole mobility (cm ² /Vs)	450	1900	400
Band gap (eV)	1.12	0.67	1.42
Electron saturation velocity (x10 ⁷ cm ² /s)	1	0.6	2
Thermal conductivity at 300K (W/cm ² C)	1.3	0.58	0.55

Figure 4: Mobilité des porteurs dans les semi-conducteurs et autres propriétés de différents semi-conducteurs à 300 K [2].

Mais cette mobilité des porteurs libres n'est pas le seul avantage du germanium [4], sa bande interdite plus étroite permettrait de baisser les tensions d'utilisation des transistors et donc de faire des économies d'énergie, ce gap plus étroit fait aussi du germanium un bon récepteur de signaux en optoélectronique car il correspond à l'énergie des longueurs d'onde utilisées. Le germanium pourrait donc être utilisé comme détecteur de signaux et assurer l'intermédiaire entre une partie optoélectronique et une partie microélectronique.

L'utilisation du germanium à la place du silicium [4, 12] permet également de diminuer les bilans thermiques lors de la fabrication des circuits intégrés. En effet, les températures de diffusion et d'activation des dopants sont plus faibles dans le germanium, ce qui réduit les coûts de fabrication. Enfin, du fait de leurs paramètres de maille très similaires, le germanium peut servir de substrat à une couche de GaAs en optoélectronique sans tous les défauts (dislocations, contraintes) qu'apporterait un substrat en silicium.

Un dernier point de comparaison entre le silicium et le germanium, et non des moindres, réside dans le fait que les éléments dopants ont des solubilités chimiques différentes dans les deux matériaux [4, 7, 13]. Les solubilités des dopants dans le germanium sont comprises entre, environ, 10^{19} et 10^{20} at.cm⁻³, ce qui est inférieur aux solubilités dans le silicium, à l'exception principalement du gallium. Or, la miniaturisation de la technologie planar requiert des zones très fortement dopées, ce qui serait, *a priori*, plus facilement réalisable avec du silicium que du germanium, mais il est possible d'augmenter artificiellement la solubilité de certains dopants dans le germanium.

1.2.2- Comparaison germanium / autres matériaux semi-conducteurs

Les autres matériaux semi-conducteurs utilisés sont des alliages de 2 ou 3 matériaux (voire plus) : SiC, GaAsN, CdTe, InAsSb, ... Le plus utilisé d'entre eux est l'arséniure de gallium (GaAs), notamment en optoélectronique (où son gap direct est mis à profit pour émettre des rayonnements), pour les cellules photovoltaïques et pour les détecteurs de rayons X.

Le premier avantage du germanium sur l'ensemble de ces matériaux réside dans le simple fait d'être mono élément et de posséder par conséquent une meilleure

crystallinité. Pour la suite, nous comparerons principalement le germanium avec GaAs. On peut voir sur la figure 4 que la mobilité des électrons est nettement plus importante dans GaAs que dans le silicium ou le germanium, mais celle des trous est inférieure à celle du silicium, ce qui serait handicapant pour les transistors P-MOS. Le silicium doit être remplacé par un matériau semi-conducteur dont la mobilité des porteurs est plus importante et si possible plus équilibrée. De plus, le germanium résiste mieux aux contraintes mécaniques et peut être recyclé, ce qui en fait un matériau de choix.

Bien sûr, tous ces semi-conducteurs ont des applications spécifiques (hautes températures pour le SiC ou autre) dans lesquelles le silicium ou le germanium ne pourront pas prendre leur place.

1.2.3- Pourquoi un autre matériau semi-conducteur et non un changement de technologie ?

Pour poursuivre l'évolution de la microélectronique, le changement de matériau semi-conducteur n'est pas la seule voie possible. On peut employer des semi-conducteurs organiques, qui présentent l'avantage d'être souples et pliables, ou les nanotubes de carbone. Ces deux voies sont les plus connues mais posent deux difficultés majeures : premièrement, ces technologies n'en sont qu'à leurs premiers pas, la technologie silicium est pour l'instant plus performante ; deuxièmement et surtout, l'utilisation de ces technologies entraînerait un changement complet des lignes de production industrielles qui coûterait énormément d'argent alors qu'un changement de semi-conducteur permettrait *a priori* de garder la plus grande partie des chaînes de production. Ces technologies sont des technologies d'avenir, mais plutôt à moyen terme, alors que le germanium représente l'avenir à court terme.

1.3- Utilisations actuelles du germanium

Aujourd'hui, le germanium trouve de nombreuses applications. Les transistors au germanium sont toujours utilisés par les musiciens, notamment dans les pédales d'effet (dites « fuzz ») pour les guitares qui donnent des sons caractéristiques. Les

diodes au germanium présentent, elles aussi, un intérêt car leur tension de seuil n'est que de 0,2-0,3 V, contrairement aux diodes en silicium dont la tension de seuil est de l'ordre de 0,7 V.

Le germanium sert également de substrat pour les dispositifs à base d'arséniure de gallium ou de GaAsP, dans les diodes laser, les cellules photovoltaïques hautes performances ou encore dans les diodes électroluminescentes, et ce à cause de leur paramètre de maille très proche [3, 4].

Certains détecteurs de rayonnements nucléaires, notamment pour les rayonnements X et gamma, sont fabriqués en germanium ultra pur : une impureté électriquement active pour 4×10^{11} à 4×10^{12} atomes de germanium, ce qui équivaut à un dopage de 10^{10} à 10^{11} at.cm⁻³ (cf. figure 5) [4, 5, 14].



Figure 5: Détecteur au germanium ultra pur [5].

Le germanium tient également une place prépondérante dans les systèmes d'optique infrarouge et de vision nocturne [3 - 5]. L'oxyde de germanium est couramment employé pour le cœur des fibres optiques et comme plusieurs centaines de millions de kilomètres de fibres optiques sont déployées à travers le monde, les besoins en germanium se comptent en tonnes [3]. Une autre utilisation, plus récente, du germanium est de servir de catalyseur dans la fabrication des polymères [3]. Et si le germanium a été utilisé pour la réalisation des premiers transistors et circuits intégrés avant d'être remplacé par le silicium, il a fait son retour avec le SiGe, qui est un semi-conducteur dont on peut jouer sur la bande interdite en modifiant les quantités relatives des deux éléments.

Sur la figure 6, on peut voir l'évolution de l'utilisation du germanium aux États-Unis entre 1980 et 2000.

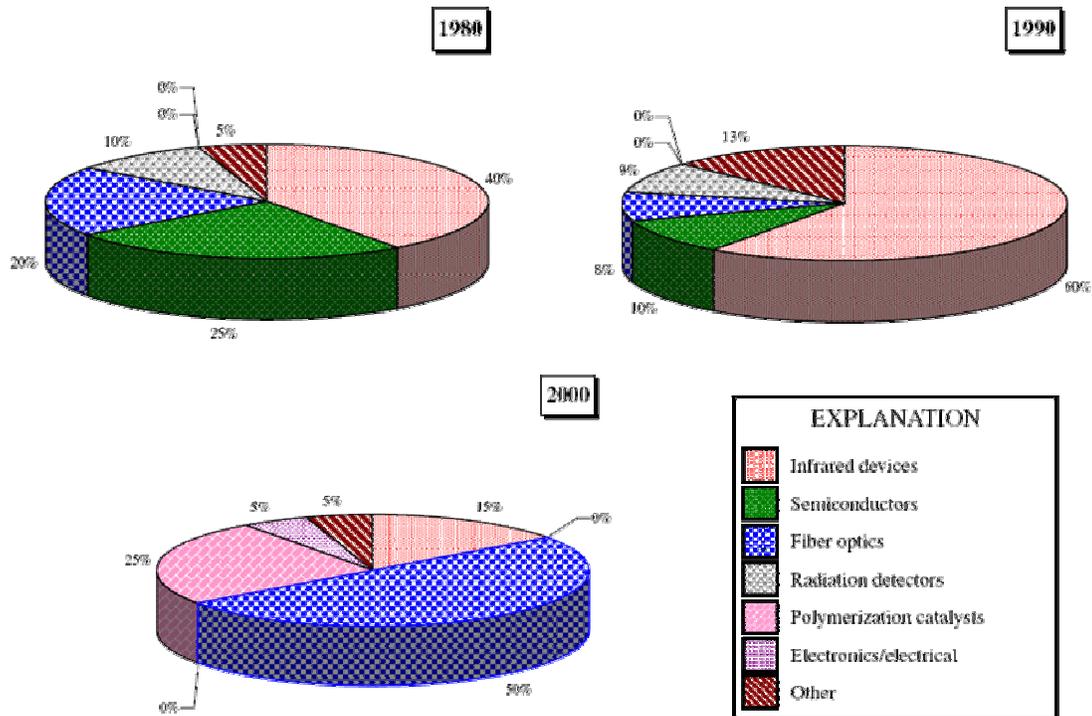


Figure 6 : Évolution de l'utilisation du germanium aux États-Unis entre 1980 et 2000 [3].

1.4- Conclusion sur le germanium

Ainsi, le germanium, grâce à ses différentes propriétés, notamment la mobilité de ses porteurs, associé à des matériaux high-K pour le diélectrique de la grille des transistors MOS, est un bon candidat pour prendre la suite du silicium et continuer de faire évoluer la microélectronique en conservant la technologie planar.

Mais avant de pouvoir réaliser industriellement des circuits intégrés, il manque des informations sur le matériau et son dopage et principalement sur les coefficients de diffusion des dopants, dont la connaissance précise est très importante pour la réalisation de jonctions fines et de divers composants.

Chapitre II : État de l'art sur la diffusion dans le germanium

La miniaturisation continue de la technologie planar requiert des profondeurs de jonction de plus en plus faibles, tout en assurant une activation maximale des dopants. Il est donc impératif de bien contrôler la diffusion de ces derniers, particulièrement dans les zones de source et de drain pour mettre en place des bilans thermiques permettant à l'ensemble des ions dopants de passer en site substitutionnel tout en diffusant le moins possible. La connaissance précise des coefficients de diffusion des dopants dans le semi-conducteur est donc nécessaire.

Un élément à prendre en compte lors de l'étude de la diffusion est la solubilité des différents éléments. En effet, si la quantité de dopant introduite dépasse la solubilité chimique de celui-ci, les dopants de cette zone vont précipiter et ne seront pas électriquement actifs. La solubilité des dopants dépend de la température. Leur solubilité maximale est donnée sur la figure 7 [7, 15].

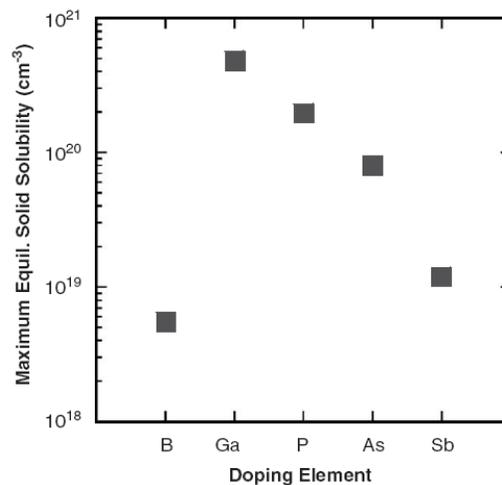


Figure 7: Solubilité maximale des principaux dopants dans le germanium d'après Trumbore [7, 15].

On peut remarquer que les solubilités du gallium et du phosphore sont les plus élevées et pour réaliser des zones fortement dopées ces éléments seront privilégiés, à condition que leur taux d'activation soit important.

Il existe plusieurs dopants possibles pour le germanium. Pour les donneurs, on trouve l'arsenic (As), le phosphore (P), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi) et le lithium (Li) dont les énergies d'ionisation respectives sont de 0,014 eV pour As, 0,013 eV pour P, 0,01 eV pour Sb, 0,013 eV pour Bi et 0,0093 eV pour Li. Pour les éléments accepteurs on a l'aluminium (Al), le bore (B) et le gallium (Ga) avec une énergie d'ionisation de 0,011 eV, l'indium (In) à 0,012 eV et le thallium à 0,013 eV [8].

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les données déjà existantes sur la diffusion des dopants dans le germanium en nous concentrant sur les cas du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine pour les donneurs, du bore, du gallium et de l'indium pour les accepteurs. On peut les séparer en 2 en fonction de leur ancienneté, le germanium ayant été étudié dans les années 1950-1960, puis délaissé au profit du silicium avant de connaître un regain d'intérêt à partir du milieu des années 1990 avec de nouvelles technologies et méthodes d'investigation. Nous nous intéresserons dans un premier temps aux études des années 1950-1960, aux techniques utilisées et à leurs résultats, puis nous verrons quel est le modèle qui est actuellement utilisé pour décrire la diffusion dans le germanium ainsi que les résultats sur l'autodiffusion et la diffusion des dopants. Nous terminerons par l'influence que peuvent avoir les défauts d'implantation lors de la diffusion des dopants.

II.1- Premières études sur la diffusion des dopants dans le germanium

Les premières études sur la diffusion des dopants dans le germanium remontent aux années 1950. Elles ont été réalisées avec des techniques moins précises que celles actuellement utilisées et surtout elles ne prenaient pas en compte l'influence des technologies modernes comme l'implantation ionique ou les recuits rapides.

II.1.1- Techniques utilisées

Les études menées sur la diffusion dans les années 1950-1960 faisaient principalement appel à 2 techniques de mesure du profil : l'une s'appuyant sur les radio-traceurs, l'autre sur la profondeur des jonctions p-n formées lors de la diffusion.

II.1.1.1- Les radio-traceurs

Cette technique permet de mesurer la diffusion du dopant, en se servant d'un isotope radioactif, sous réserve de l'existence d'un tel élément. On fait alors diffuser le dopant et son isotope (généralement à partir d'une source en solution ou d'un dépôt par évaporation) et on mesure les radiations émises en fonction de la profondeur [16, 17]. La taille du détecteur limite la résolution spatiale de la mesure.

II.1.1.2- Mesure de la diffusion par jonction p-n

Pour cette technique, on fait diffuser le dopant à partir d'une source supposée infinie (dépôt par évaporation ou autre) dans du germanium du type opposé. La théorie donne alors la concentration de l'espèce diffusante en fonction de la profondeur par la relation suivante dans le cas où le coefficient de diffusion est constant [18] :

$$C = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{éq. II.1})$$

Où C est la concentration de l'espèce diffusante en atomes.cm^{-3} , C_0 la concentration de surface de l'espèce diffusante, D le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, z la profondeur en cm et t le temps en secondes. On mesure la profondeur à laquelle la conductivité change de type et on peut en déduire le coefficient de diffusion. Cette méthode ne peut donc pas être appliquée dans les cas où le coefficient de diffusion n'est pas constant et la mesure du changement du type de conductivité peut se révéler très imprécise. Cette méthode donne des résultats similaires à celle des radio-traceurs [18].

II.1.1.3- Les autres techniques de mesure de la diffusion

D'autres méthodes ont moins fréquemment été utilisées que les deux précédentes, comme par exemple la mesure de la capacité de la jonction p-n créée lors de la diffusion [19].

II.1.2- Données sur la diffusion des dopants dans le germanium acquises grâce à ces méthodes

Les études réalisées sur la diffusion des dopants dans le germanium portent surtout sur l'arsenic et l'antimoine pour les dopants de type N et sur l'indium pour les dopants de type P. Ceci est très probablement dû à la simplicité relative des protocoles expérimentaux. Il est en effet plus aisé, et moins dangereux, de manipuler de l'indium ou de l'antimoine que du phosphore dont le point de fusion est plus élevé et qui présente des risques d'explosion en cas de contact avec l'oxygène.

Les dopants sont introduits dans le germanium à partir d'une phase vapeur où à partir d'une couche solide déposée en surface de l'échantillon de germanium.

II.1.2.1- Cas du phosphore

Pour le phosphore, il n'existe donc que peu de données de cette époque. Celles de Dunlap [20] et de Saby et Dunlap [21] fournissent néanmoins des valeurs pour la diffusion du phosphore sur une large plage de température pour une diffusion en condition intrinsèque.

D'après Dunlap [20], on a pour une température allant de 600 à 900 °C :

$$D(T) = 384,59 \exp(-2,94/kT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{éq. II.2})$$

Et d'après Saby et Dunlap [21], pour une température allant de 475 à 925 °C :

$$D(T) = 0,836 \exp(-2,357/kT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{éq. II.3})$$

II.1.2.2- Cas de l'arsenic

Les études sur la diffusion de l'arsenic sont plus nombreuses que pour le phosphore, les valeurs issues de la littérature sont regroupées sur la figure 8. On y

retrouve les valeurs de Dunlap [20], Saby et Dunlap [21], Fuller [22] et de Greenberg et al. [23].

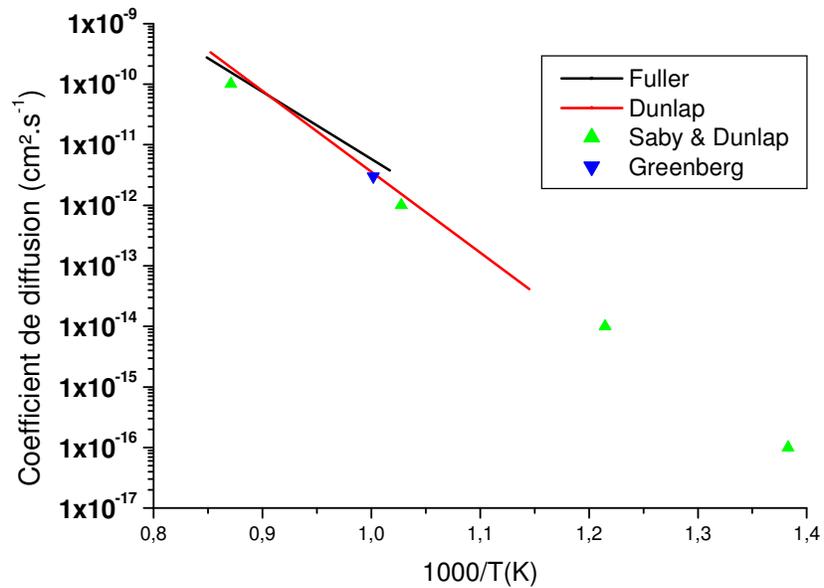


Figure 8 : Coefficient de diffusion de l'arsenic dans le germanium.

Ces études fournissent des résultats relativement proches les uns des autres, ce qui fiabilise les données.

II.1.2.3- Cas de l'antimoine

L'antimoine est le dopant dont la diffusion dans le germanium a été la plus étudiée dans les années 1950-1960. Pavlov [24] a résumé une bonne partie de ces études, notamment celle de Fuller [22]. D'autres ont été publiées par Wills [25], Dunlap [18], Saby et Dunlap [21]. Les coefficients de diffusion intrinsèque de l'antimoine dans le germanium issus de ces études sont regroupés sur la figure 9.

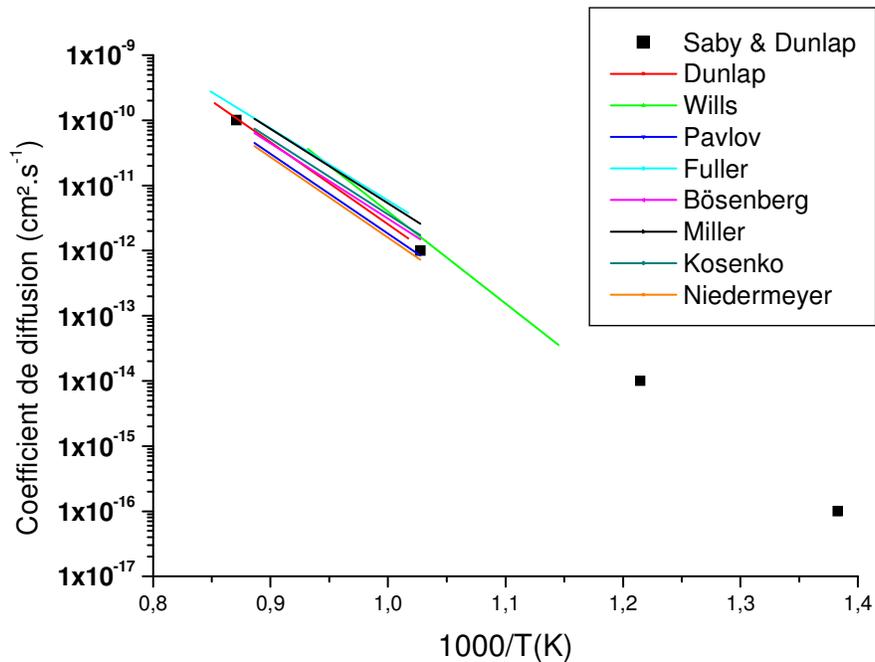


Figure 9 : Coefficient de diffusion de l'antimoine dans le germanium.

Les différentes études fournissent des énergies d'activation semblables (2,3-2,4 eV) avec des coefficients pré-exponentiels compris entre 0,7 et 10 cm²/s, ce qui conduit à des résultats très similaires. En revanche, on manque d'informations sur la plage de température allant de 500 à 700 °C, et c'est cette zone de température qui actuellement nous intéresse le plus.

II.1.2.4- Cas du bore

Dans le germanium, le bore diffuse très peu et l'énergie d'activation pour la diffusion est supérieure à 4,5 eV, ce qui est beaucoup plus que pour les autres éléments dopants (de type N ou de type P). C'est un des critères qui fait que pour certains auteurs le bore pourrait diffuser par un mécanisme interstitiel.

Les publications sur la diffusion du bore dans les années 1950-1960 sont peu nombreuses. Dunlap [20] donne une valeur du coefficient de diffusion pour des températures allant de 600 à 900 °C :

$$D(T) = 6 \times 10^8 \times \exp(-4,5/kT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{éq. II.4})$$

Et Meer [26], cité par Uppal [27] donne pour une température allant de 760 à 850°C :
 $D(T) = 9,5 \times 10^6 \times \exp(-4,5/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ (éq. II.5)

Si les énergies d'activation sont les mêmes, il existe un écart de 2 ordres de grandeurs sur le coefficient de diffusion. La diffusion du bore reste malgré tout très faible.

II.1.2.5- Cas du gallium

Le gallium aussi n'a été que peu étudié dans les années 1950-1960 malgré sa facilité d'utilisation, notamment pour créer une couche en surface. Seules deux études de Saby et Dunlap [21] en 1953 et de Dunlap [20] en 1954 ont été publiées. Les résultats sont représentés sur la figure 10.

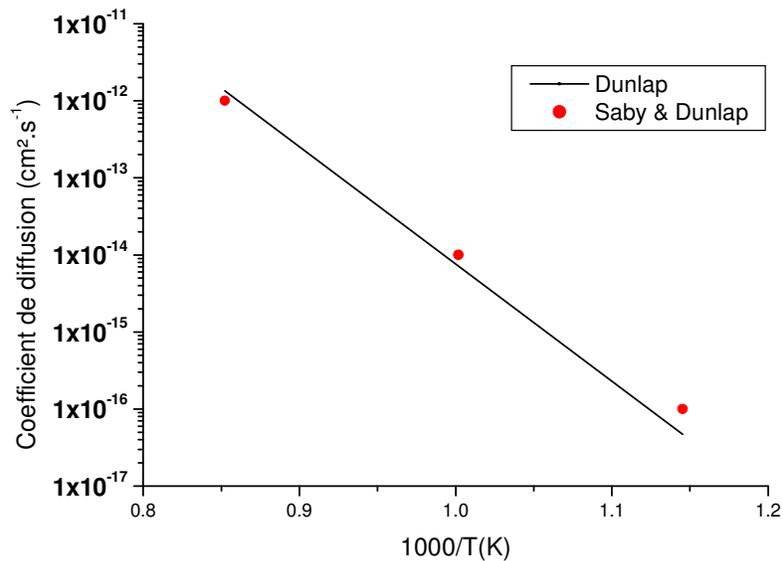


Figure 10 : Coefficient de diffusion du gallium dans le germanium.

II.1.2.6- Cas de l'indium

L'indium a été le dopant de type P le plus étudié durant cette période, mais très peu depuis. Pavlov [24] a rassemblé les résultats de quelques uns de ces

travaux, mais nous disposons aussi des études de Dunlap [20] et de Saby et Dunlap [21]. Les résultats pour les valeurs des coefficients de diffusion de l'indium dans le germanium sont résumés sur la figure 11. L'énergie d'activation varie de 2,69 à 3,05 eV.

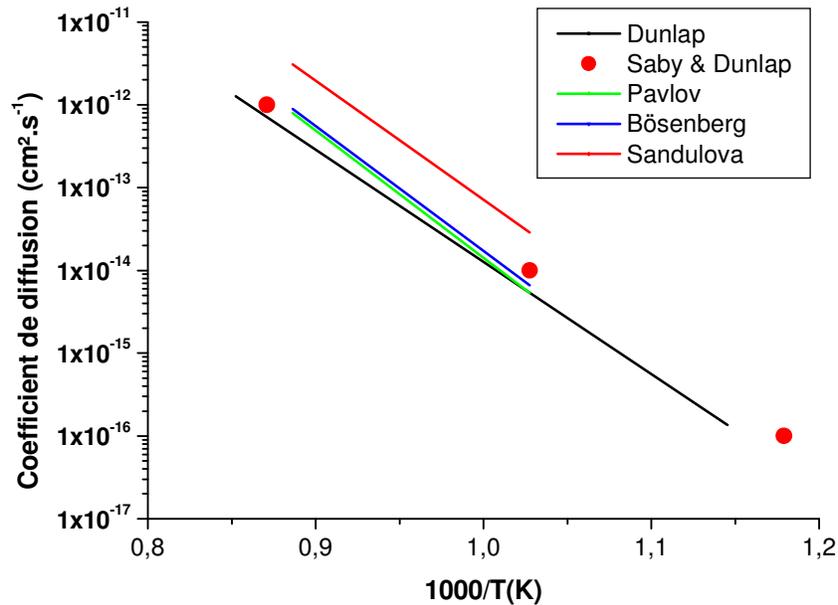


Figure 11 : Coefficient de diffusion de l'indium dans le germanium.

A l'exception des valeurs de Sandulova, les autres sont très proches. Mais cette fois encore, nous manquons de données pour des températures plus basses, de 500 à 700 °C.

II.1.3- Conclusion sur les données des années 1950-1960

Les données sur la diffusion des dopants dans le germanium datant des années 1950-1960 ne sont pas légion, d'autant que les valeurs des coefficients de diffusion sont relativement imprécises et incomplètes : en effet, sur certaines plages de température (et notamment la plus intéressante : 500-800 °C), il n'existe que peu ou pas de données. Ces études ne prennent surtout pas en compte l'influence que peuvent avoir les technologies modernes comme l'implantation ionique ou les recuits rapides.

Mais néanmoins, un mécanisme de diffusion lacunaire pour l'auto-diffusion du germanium est évoqué par Letaw [17] dès 1954. Nous allons voir par la suite que le modèle de diffusion par les lacunes a été accepté et étendu à la plupart des dopants ([4] d'après [28]).

II.2- Diffusion dans le germanium

Le modèle lacunaire est aujourd'hui admis pour décrire l'auto-diffusion et la diffusion des principaux dopants dans le germanium (à l'exception du bore pour lequel les avis restent partagés). Nous allons dans cette partie décrire ce mécanisme et faire un état de l'art des résultats de celui-ci dans la littérature. Nous n'aborderons ici que des publications traitant de la diffusion dans le germanium depuis le regain d'intérêt de la microélectronique pour ce matériau au milieu des années 1990. Les profils de concentration des dopants ont alors été obtenus majoritairement par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) ou SRP (Spreading Resistance Profiler).

II.2.1- Description des mécanismes de diffusion lacunaire

Il est clairement admis dans la littérature que l'auto-diffusion ainsi que la diffusion des dopants des colonnes III et V (à l'exception possible du bore) s'effectuent par un ou des mécanisme(s) lacunaire(s) [4, 17, 29 - 35], c'est pourquoi nous ne décrivons pas les mécanismes interstitiels.

Il existe 3 mécanismes de diffusion lacunaire : l'échange simple, la diffusion par paire et le mécanisme de Frank-Turnbull.

II.2.1.1- Le mécanisme d'échange

Le mécanisme d'échange simple correspond à une simple permutation entre un atome et une lacune présente en premier voisin dans le réseau cristallin.

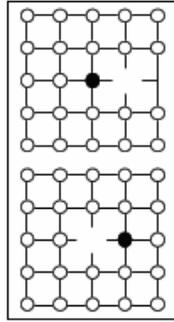


Figure 12 : Mécanisme de diffusion lacunaire par échange.

II.2.1.2- La diffusion par paire

La diffusion par paire est un cas particulier de la diffusion par mécanisme d'échange : l'atome diffusant se déplace alors toujours avec la même lacune ; après chaque échange avec l'atome, celle-ci va à plusieurs reprises occuper la place d'autres atomes du cristal afin de revenir à sa position initiale par rapport à l'atome diffusant, le faisant ainsi avancer d'un pas supplémentaire.

La diffusion des dopants dans le germanium se produit très probablement par un de ces deux mécanismes.

II.2.1.3- Diffusion par mécanisme de Frank-Turnbull

Le mécanisme de diffusion dit de « Frank-Turnbull », n'est pas un mécanisme lacunaire, mais plutôt un mécanisme de diffusion dissociatif assisté par les lacunes. Un atome quitte sa place dans le réseau cristallin, et laisse donc une lacune, pour aller occuper un site interstitiel et diffuser comme tel avant d'occuper un site substitutionnel vide, comme illustré sur la figure n°13.

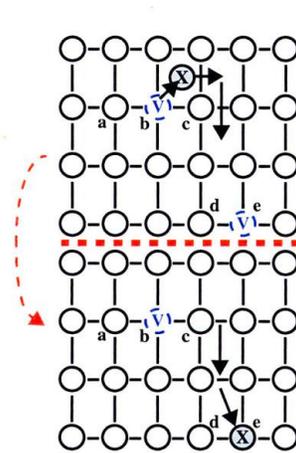


Figure 13 : Mécanisme de diffusion dit de "Frank-Turnbull".

Ce mécanisme est celui par lequel le cuivre diffuse dans le germanium [36, 37].

II.2.2- Diffusivité des lacunes dans le germanium

Pour que la diffusion des dopants par un de ces mécanismes soit possible, il faut que les lacunes diffusent dans le germanium jusqu'à celui-ci. Les données sur la vitesse de diffusion des défauts ponctuels dans le germanium sont très rares. Lauwaert [38] propose la loi suivante par une étude théorique :

$$D_V = 1,66 \times 10^{-3} \times \exp\left(\frac{-0,17}{kT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq. II.6})$$

Deux autres valeurs sont données par Spiewak et al. [39] d'un coté et Stolwijk et Lerner [40] de l'autre, qui trouvent respectivement des facteurs pré-exponentiels de 3 et $1,6 \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et des enthalpies de diffusion de 1,12 et 2,62 eV. Les valeurs des paramètres sont différentes, mais dans tous les cas la diffusion des lacunes est très rapide.

Si la valeur du produit de la concentration des lacunes et de leur coefficient de diffusion est bien connue grâce aux études sur l'auto-diffusion du germanium, les valeurs de ces deux paramètres varient fortement en fonction des auteurs.

II.2.3- Modèle utilisé pour décrire la diffusion dans le germanium

Nous allons ici présenter la théorie de la diffusion dans le cas général avant d'expliquer le modèle utilisé dans le cas de la diffusion des dopants dans le germanium.

II.2.3.1- Théorie de la diffusion

Les explications de cette partie sont principalement issues de [41]. Lorsque des impuretés sont présentes de manière non uniforme dans un matériau semi-conducteur, celles-ci vont chercher à diffuser entraînées par leur gradient de concentration, c'est la première loi de Fick :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}(C) \quad (\text{éq. II.7})$$

Où \vec{J} représente le flux des atomes qui vont se déplacer, D leur coefficient de diffusion, qui peut être un tenseur dans le cas général d'un matériau non isotrope et C la concentration de l'impureté. Le signe '-' signifie simplement que la diffusion se produit des zones à fortes concentrations vers les zones à faibles concentrations.

Cette diffusion n'apparaît que dans le cas où la température de l'échantillon est suffisamment élevée pour que les impuretés puissent bouger sous l'effet de l'agitation thermique.

Dans le cas du germanium qui est un matériau isotrope, D est un scalaire et l'étude de la diffusion se ramène à un problème à une dimension. L'équation II.6 peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{éq. II.8})$$

Si les impuretés introduites sont ionisées, leur gradient de concentration entraîne la création d'un champ électrique \vec{E} qui va mettre les ions en mouvement. Les impuretés atteignent sous l'effet de ce champ électrique une vitesse moyenne

\vec{u} . Le flux d'impuretés dû au champ électrique est alors donné par l'équation suivante :

$$\vec{J} = \vec{u}C \quad (\text{éq. II.9})$$

Le flux total des impuretés est la somme des 2 flux précédents. On obtient donc à une dimension :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} + uC \quad (\text{éq. II.10})$$

La vitesse d'une espèce chargée (de charge z) dans un champ électrique E peut s'écrire sous la forme :

$$u = \pm z\mu E \quad (\text{éq. II.11})$$

Où E s'exprime en $V.cm^{-1}$, μ désigne la mobilité de l'espèce chargée mobile et s'exprime en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Le signe + ou - dépend de la charge de l'impureté. Comme il n'y a pas de courant électrique qui circule à l'intérieur de l'échantillon, un flux d'électron se met en place pour compenser le mouvement des impuretés. Si on note n la densité des électrons, on a alors :

$$E = -\frac{kT}{q} \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (\text{éq. II.12})$$

En remplaçant dans l'équation II.9, on obtient la relation suivante :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \pm z\mu \frac{kT}{q} C \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (\text{éq. II.13})$$

II.2.3.2- Le modèle utilisé pour la diffusion des dopants dans le germanium

Nous avons vu que la diffusion des dopants dans le germanium se faisait via des mécanismes lacunaires, on ne va donc considérer dans la suite que les lacunes (notées V).

A l'équilibre thermodynamique lorsque la température est non nulle, la concentration des lacunes $[V^*]$ est donnée par :

$$[V^*] = N_S \exp\left(-\frac{\Delta G_V^F}{kT}\right) \quad (\text{éq. II.14})$$

où N_S est la densité de sites du cristal ($4,42 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ pour le germanium) et ΔG_V^F l'enthalpie libre de formation de la lacune [41]. C'est cette concentration de défauts qui va permettre la diffusion par les mécanismes présentés précédemment. La diffusion des dopants dépend donc de la concentration des lacunes, mais également de la vitesse à laquelle celles-ci diffusent dans le germanium (voir paragraphe II.2.2).

Les états de charge des lacunes peuvent fortement influencer la diffusion des dopants. Usuellement, on considère que la lacune dans le germanium peut être : neutre, simplement chargée négativement et doublement chargée négativement [4, 42 - 45]. Ces différents états de charge introduisent des niveaux dans la bande interdite du germanium. Ces niveaux vont être occupés ou non par des électrons suivant la statistique de Fermi-Dirac. La répartition des états de charge de la lacune est donnée par [46, 47] :

$$[V^-] = \left(\frac{n}{n_i} \right) \exp\left(\frac{E_{fi} - E_V^-}{kT}\right) [V^0] = \delta^- \left(\frac{n}{n_i} \right) [V^0] \quad (\text{éq. II.15})$$

$$[V^{=}] = \left(\frac{n}{n_i} \right)^2 \exp\left(\frac{2E_{fi} - E_V^- - E_V^{=}}{kT}\right) [V^0] = \delta^{=} \left(\frac{n}{n_i} \right)^2 [V^0] \quad (\text{éq. II.16})$$

E_V^- et $E_V^{=}$ sont les niveaux introduits par les lacunes simplement et doublement chargées dans la bande interdite, E_{fi} est le niveau de Fermi intrinsèque. V^0 , V^- et $V^{=}$ représentent respectivement les lacunes neutres, simplement chargées et doublement chargées négativement. La concentration totale de lacunes $[V]$ est donc :

$$[V] = [V^0] \left(1 + \delta^- \left(\frac{n}{n_i} \right) + \delta^{=} \left(\frac{n}{n_i} \right)^2 \right) \quad (\text{éq. II.17})$$

On a alors la relation suivante :

$$[V^*] = [V^*]^i \frac{\left(1 + \delta^- \left(\frac{n}{n_i} \right) + \delta^{=} \left(\frac{n}{n_i} \right)^2 \right)}{1 + \delta^- + \delta^{=}} \quad (\text{éq. II.18})$$

$[V^*]$ désigne la concentration de lacunes à l'équilibre (c'est-à-dire en l'absence d'injection de défauts provenant par exemple d'une irradiation ou d'une implantation

ionique) et $[V^{\cdot}]^i$ est la concentration de défauts à l'équilibre dans le matériau intrinsèque.

Le coefficient de diffusion effectif D_{eff} d'un dopant est ainsi donné par la relation suivante :

$$D_{eff} = D^0 + D^- \left(\frac{n}{n_i}\right) + D^= \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 \quad (\text{éq. II.19})$$

D^0 , D^- et $D^=$ sont les contributions au coefficient de diffusion des différents états de charge de la lacune. Compte tenu de l'accélération en n/n_i , on voit l'importance de bien connaître ces derniers.

Le coefficient de diffusion intrinsèque (D_i) est obtenu pour $n = n_i$, c'est donc la somme des différentes contributions. D^0 , D^- et $D^=$ s'expriment en cm^2/s et peuvent s'écrire sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT) \quad (\text{éq. II.20})$$

où D_0 est le facteur pré-exponentiel en cm^2/s , pouvant être considéré comme un facteur de fréquence de saut et E_a est l'enthalpie d'activation de la diffusion, plus souvent appelée : « énergie d'activation » [4].

Nous allons maintenant considérer les résultats que donne ce modèle sur l'auto-diffusion du germanium et sur la diffusion des dopants.

II.2.4- Cas de l'auto-diffusion

Le mécanisme lacunaire pour l'auto-diffusion du germanium a été proposé très tôt [17, 48]. Ce modèle a depuis été accepté et confirmé [4, 34, 37, 49, 50]. L'auto-diffusion pourrait même principalement s'effectuer via les lacunes doublement chargées négativement [32, 51].

Les études expérimentales sur l'auto-diffusion du germanium ont été réalisées soit par la méthode des radio-traceurs [50, 52] à l'aide de ^{71}Ge , soit en analysant la redistribution des différents isotopes à partir d'une couche enrichie avec un des isotopes [34]. Les valeurs des coefficients pour l'auto-diffusion du germanium sont représentées sur la figure 14.

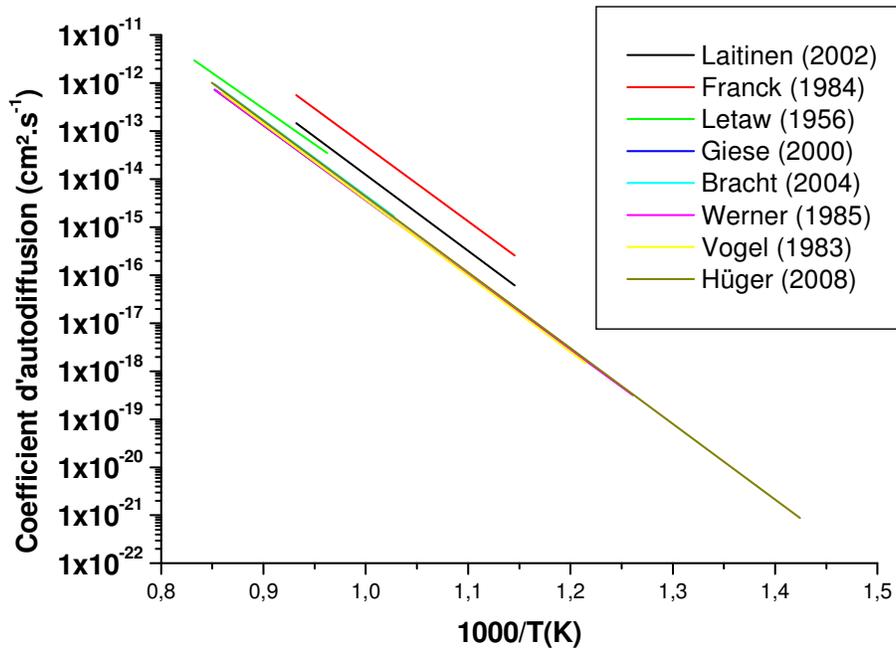


Figure 14 : Coefficients d'autodiffusion du germanium.

Les courbes sont issues des valeurs des références [49], [50] et [52] à [57]. Ces valeurs sont très proches les unes des autres. Les énergies d'activation sont de 2,96 eV pour Letaw [53] et sont comprises entre 3,09 eV et 3,14 eV pour les autres auteurs et notamment 3,13 eV pour Hüger [56] dont la plage de température est vaste (429 à 904 °C) ce qui donne une meilleure précision sur l'énergie d'activation.

Il semblerait aussi que le dopage influence l'auto-diffusion du germanium. En effet, l'auto-diffusion du germanium se ferait plus rapidement dans un matériau de type N que dans du germanium intrinsèque où l'auto-diffusion serait elle-même plus rapide que dans du germanium de type P [50, 52, 55, 58, 59]. Vu les états de charge des lacunes et des interstitiels dans la bande interdite, ce phénomène est à lui seul une indication sur le mécanisme lacunaire de l'auto-diffusion [50, 55, 58] (un dopage de type N va placer le niveau de Fermi dans la moitié supérieure du gap et favoriser les états de charge simple et surtout doublement chargé de la lacune, voir aussi éq. II.18) ainsi que sur le caractère accepteur de la lacune dans le germanium [50, 52, 55, 58].

II.2.5- Résultats du modèle sur la diffusion des dopants

Nous allons aborder dans cette partie les résultats sur la diffusion des dopants, obtenus en utilisant le modèle précédemment décrit. Nous commencerons par les dopants de type P (bore, gallium et indium) et nous verrons ensuite les résultats sur les dopants de type N (phosphore, arsenic et antimoine).

II.2.5.1- Cas du bore.

La solubilité du bore dans le germanium est très basse comparée à celle des autres dopants (cf. figure n°7), environ 5×10^{18} at.cm⁻³ à 850 °C [4, 60]. Le bore est un cas à part parmi les dopants des colonnes III et V, son mécanisme de diffusion demeurant inconnu. En effet, son énergie d'activation est d'environ 4,5 eV, ce qui est de loin supérieur à celle des autres dopants et fait que le bore est pratiquement immobile dans le germanium, sauf bilan thermique très important (au moins plusieurs heures à 800°C). Cette caractéristique est le principal argument avancé pour considérer que le bore ne diffuserait pas par un mécanisme lacunaire, mais plutôt par un mécanisme interstitiel [60]. C'est ce que propose Uppal dans plusieurs études [27, 60, 61] ainsi que Janke, dont les simulations utilisant un mécanisme interstitiel donnent une énergie d'activation de 3,8 eV, mais suggèrent que si la diffusion s'opérait par un mécanisme lacunaire, l'énergie d'activation de celle-ci serait alors d'environ 6 eV [62, 63]. Delugas [64] trouve lui une énergie d'activation de 4,5 eV avec un modèle interstitiel. Ces différences montrent bien que la théorie de la diffusion n'est pas encore claire et que la question du mécanisme de diffusion du bore reste encore à trancher comme le fait remarquer Bracht [55].

Uppal [27] donne une valeur expérimentale pour la diffusion du bore dans le germanium après implantation ionique pour une température comprise entre 800 et 900 °C :

$$D_B(T) = 1,97 \times 10^5 \exp(-4,65 \pm 0,3 /kT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{éq. II.21})$$

Cette valeur est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle des études des années 1950-1960, mais les énergies d'activation mesurées sont similaires,

comme le montre la figure 15. Uppal énonce aussi le fait que les défauts d'implantation n'influencent pas la diffusion du bore. On obtient le même coefficient de diffusion à partir d'une source épitaxiée et avec l'implantation ionique (voir figure 15). Le cas du bore illustre parfaitement que d'autres études sur la diffusion des dopants dans le germanium sont nécessaires.

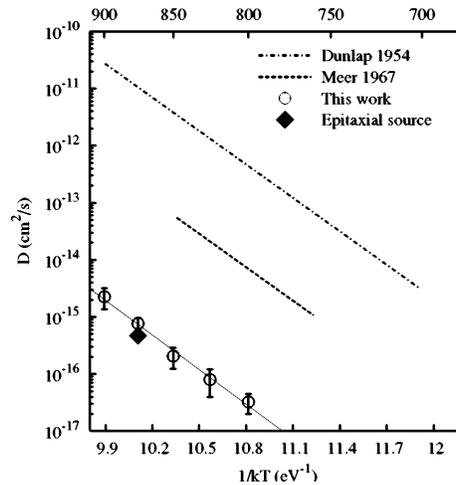


Figure 15 : Comparaison entre différentes mesures du coefficient de diffusion du bore dans le germanium, d'après Uppal [27].

Gusev a étudié les propriétés électriques du germanium implanté avec du bore à différentes doses après des recuits à diverses températures [65]. Il ressort de ses travaux que la quantité électriquement active est faible. On peut améliorer ce paramètre en pré-amorphisant le substrat par une implantation de germanium [66] ou en utilisant des conditions particulières pour endommager le substrat lors de l'implantation du bore [67].

II.2.5.2- Cas du gallium

Le gallium possède une solubilité dans le germanium nettement plus importante que le bore (cf. figure n°7) : la solubilité maximale du gallium est de $4,9 \times 10^{20}$ at.cm⁻³ [4], ce qui en fait un dopant intéressant d'autant plus qu'il diffuse lentement [66].

Le gallium diffuse par un mécanisme lacunaire [68, 69]. Les résultats de différentes études sur la diffusion du gallium sont représentés sur la figure 16. Les données viennent des références [55], [69], [70], [71] d'après [72], [73] et [74]. Ces

valeurs ont été obtenues sur des échantillons dopés avec des sources infinies ou par implantation ionique et les mesures des profils de distribution ont été établies par SIMS ou par la méthode des radio-traceurs. Cette variété de méthodes permet de supposer que les défauts d'implantation n'influencent pas la diffusion du gallium. En revanche, d'après Riihimäki [74], le dopage du germanium pourrait jouer un rôle. Cet auteur n'obtient pas la même valeur du coefficient de diffusion dans du germanium intrinsèque et dans du germanium de type P (cf. figure n°17).

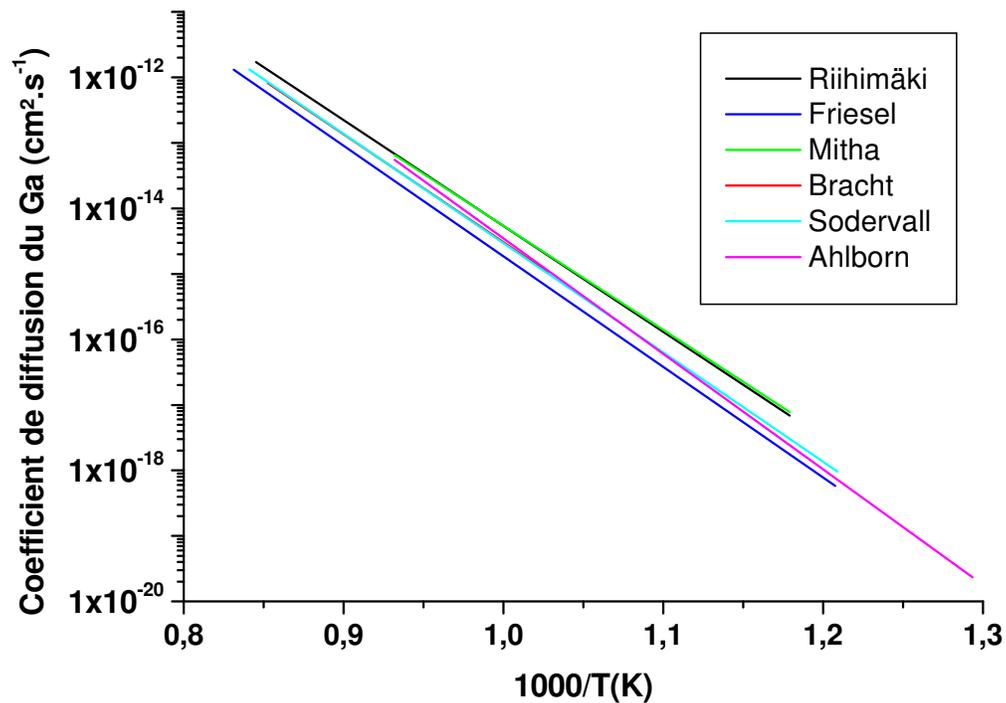


Figure 16 : Coefficient de diffusion du gallium dans le germanium.

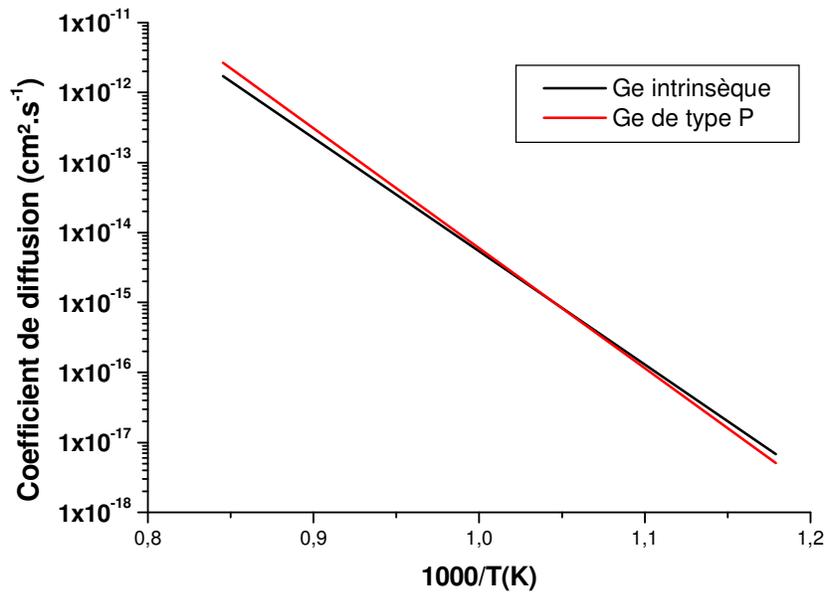


Figure 17 : Coefficient de diffusion du gallium dans du germanium intrinsèque et de type P.

Toutefois la différence des coefficients de diffusion du gallium en fonction du type du substrat reste faible.

Pour toutes les données présentées sur la figure 16, les énergies d'activation sont comprises entre 3,15 et 3,35 eV, ce qui est compatible avec les simulations de Chronos et al., qui trouvent par deux méthodes différentes des énergies d'activation de 2,94 et 3,25 eV [31]. Dans les deux cas, ces auteurs utilisent un mécanisme de diffusion lacunaire.

Ces valeurs sont relativement proches des données des années 1950-1960, même si Dunlap [20] donne une énergie d'activation de 3,02 eV, ce qui est une valeur plus faible que celles des études récentes.

II.2.5.3- Cas de l'indium

L'indium est un autre élément pouvant être utilisé comme dopant de type P dans le germanium ; sa solubilité maximale est voisine de celle du bore, elle est voisine de $4 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$ [4], mais alors que le bore est pratiquement immobile, l'indium, lui va diffuser. Sa faible solubilité jointe à une diffusion non négligeable en font un dopant très peu utilisé et relativement peu étudié, d'autant plus qu'il

endommagement très fortement la surface du substrat lors d'une implantation ionique [75]. Ce n'est donc pas un bon candidat pour une utilisation industrielle dans la réalisation de jonctions fines.

Les valeurs présentées sur la figure 18 pour la diffusion de l'indium dans le germanium proviennent des références [70], [71] d'après [72] et [30] d'après [76] dans le cas d'une diffusion intrinsèque. Celle-ci montre de grosses différences pour les coefficients de diffusion selon les auteurs, notamment à basse température où l'écart peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

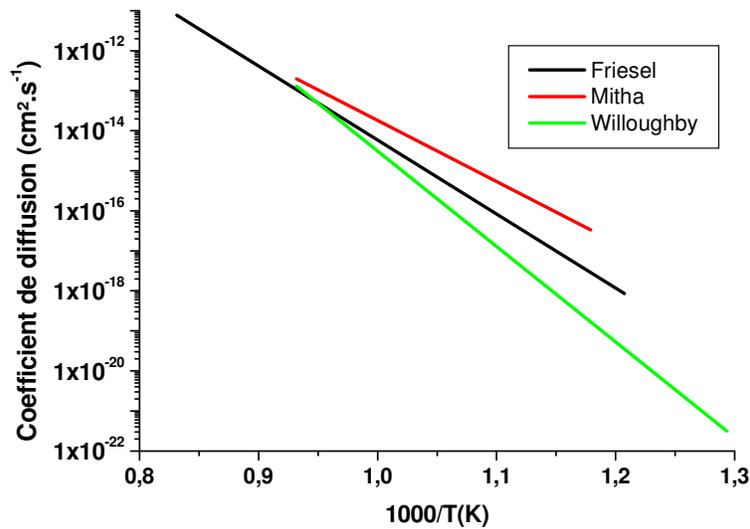


Figure 18 : Coefficient de diffusion de l'indium dans le germanium [30, 70, 71]

Shaw [76] suggère un mécanisme de diffusion lacunaire utilisant les lacunes neutres et simplement chargées négativement et propose le coefficient de diffusion suivant pour une diffusion extrinsèque :

$$D(T) = 1,2 \times 10^8 \exp(-4,54/kT) + 1,4 \times 10^{17} \exp(-6,45/kT) (n/n_i) \text{ cm}^2.\text{s}^{-1} \quad (\text{éq. II.22})$$

La valeur du coefficient de diffusion donné par Friesel [70] est comparable à celles des premières études réalisées sur la diffusion de l'indium dans le germanium.

II.2.5.4- Cas du phosphore

Le phosphore est un dopant couramment employé dans la technologie silicium et probablement le plus prometteur pour doper le germanium [4, 66, 77] grâce à sa solubilité et à son taux d'activation électrique élevés. Mais, comme tous les dopants de type N, il diffuse très vite dans le germanium. Cette vitesse de diffusion importante rend la connaissance précise du coefficient de diffusion encore plus critique pour la réalisation de jonctions fines dans les transistors.

Comme pour tous les dopants, la diffusion s'effectue via un mécanisme lacunaire [33, 35, 71, 78, 79, 80]. Brotzmann et d'autres proposent même une diffusion seulement via les lacunes doublement chargées négativement [29, 33, 81]. La diffusion accélérée à haute concentration produit des profils carrés [33, 78, 82] dont la forme pourrait, d'après certains auteurs, être expliquée par une diffusion par paire PV^- [31, 33, 83, 84] qui reste un mécanisme lacunaire utilisant la lacune doublement chargée (le phosphore ayant « donné » un électron, il possède une charge positive), même si aucune donnée expérimentale ne vient, à l'heure actuelle, étayer la thèse d'une diffusion par paire.

Différentes valeurs pour le coefficient de diffusion du phosphore dans le germanium sont regroupées sur la figure 19. Les valeurs proviennent de [29] ou [81], [33], [85], [49] d'après [86], [71] d'après [72], [78] et [87].

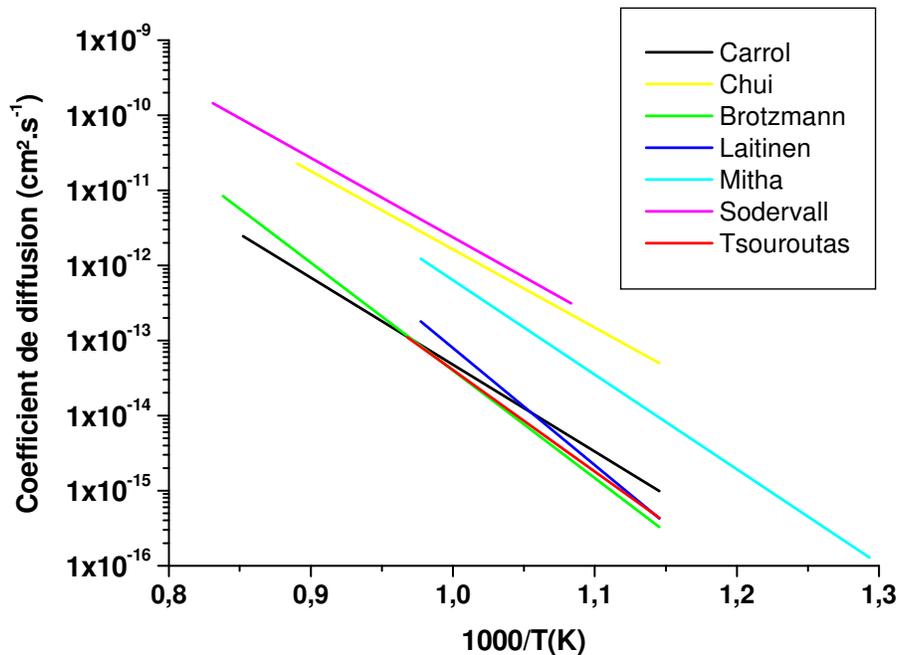


Figure 19 : Coefficient de diffusion du phosphore dans le germanium.

On observe une grande disparité pour les coefficients de diffusion, les énergies d'activation variant de 2,07 eV à 3,1 eV. Chronos, par une étude théorique, trouve une énergie d'activation de 2,98 eV [31]. Le mode d'introduction du dopant dans le germanium ne peut pas expliquer à lui seul ces différences : par exemple, Carroll [29] a introduit le phosphore par implantation ionique, alors que Brotzmann [33] l'a incorporé par voie gazeuse. Il semblerait que les défauts d'implantation n'influencent pas la diffusion du phosphore dans le germanium ni son taux d'activation électrique [88, 89]. En revanche, le type de recuit pourrait être une explication possible. Carroll et Brotzmann ont effectué leurs recuits de diffusion dans des fours classiques, alors que Chui [85] a réalisé des recuits par RTA. C'est l'hypothèse avancée par Carroll pour expliquer la différence entre sa valeur et celle de Chui.

Les résultats obtenus lors des travaux des années 1950-1960 se situent dans la dispersion des études récentes.

Pour ce qui est de l'activité électrique, la quasi-totalité des auteurs [4, 15, 81, 82, 85, 87 - 92] trouvent des limites de solubilité électrique comprises entre 2 et

$7 \times 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$, valeurs qui peuvent varier avec la température à laquelle a été recuit l'échantillon. Mais il semblerait que par certains protocoles de recuit laser il soit possible d'obtenir une activation électrique de $1,1 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ (à comparer avec une solubilité chimique de $2 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$) en plus d'une diffusion très faible [93] ce qui renforce le phosphore comme dopant le plus intéressant pour le dopage de type N dans le germanium.

II.2.5.5- Cas de l'arsenic

L'arsenic est lui aussi fréquemment utilisé comme dopant dans la technologie silicium ; il possède l'avantage d'avoir un paramètre de maille proche de celui du germanium et donc d'imposer moins de contrainte au réseau cristallin. En revanche, sa solubilité dans le germanium est plus faible que celle du phosphore (cf. figure n°7) et son activation électrique est elle aussi moins élevée [77, 88].

Si l'ensemble des auteurs s'accorde pour considérer que l'arsenic diffuse par un mécanisme lacunaire [4, 94], on ignore encore comment il diffuse exactement. Certains estiment qu'il se déplace via les lacunes neutres et simplement chargées négativement [30, 76], d'autres qu'il diffuse uniquement via les lacunes neutres et doublement chargées négativement [4, 95, 96] sans utiliser la lacune simplement chargée, ce qui met en doute l'existence de cette dernière qui pourrait être un centre U négatif* [4, 96]. D'autres auteurs évoquent une diffusion possible par paire $(\text{AsV})^-$ [31, 33, 59, 97], ou tout simplement via uniquement les lacunes doublement chargées [32, 33, 51, 79, 80, 85].

Les valeurs des coefficients de diffusion obtenues lors de diverses études sur la diffusion de l'arsenic dans le germanium sont regroupées sur la figure n°20.

* On dit qu'un niveau de charge est un centre U négatif lorsque le niveau qu'il introduit dans la bande interdite est plus élevé que le niveau de l'état de charge suivant. Ici le niveau $E(0/-)$ serait plus haut dans la bande interdite que le niveau $E(-/=)$, on a donc directement un seul niveau effectif $E(0/=)$.

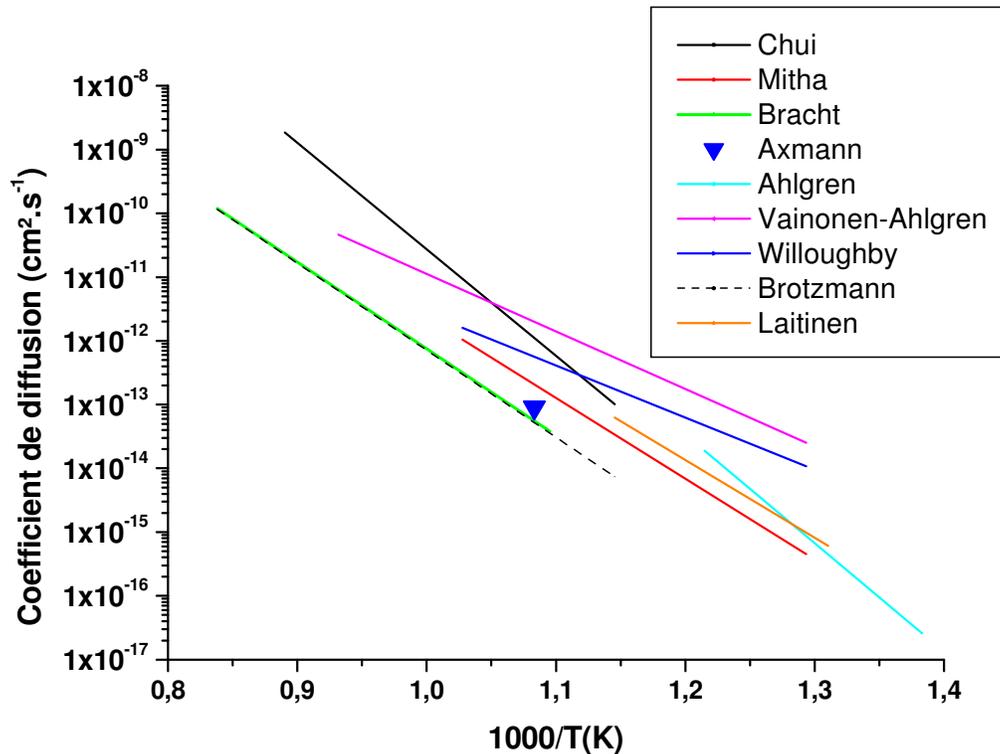


Figure 20 : Coefficient de diffusion de l'arsenic dans le germanium.

Ces différentes valeurs proviennent de [30] d'après [76], [33], [71] d'après [72], [85], [94], [95], [96], [97] et [98]. On observe une large dispersion, non seulement des valeurs, mais aussi des énergies d'activation qui varient entre 2,42 et 3,32 eV, soit sur une plage de 0,9 eV ! Une étude théorique de Chronos [31] donne une énergie d'activation de 2,64 eV. On peut en effet attendre une énergie d'activation pour les dopants de type N inférieure à celle de l'auto-diffusion, soit 3,1 eV, la différence entre l'énergie d'activation de l'auto-diffusion et celle du dopant représentant l'énergie de liaison entre le dopant et la lacune.

L'énergie d'activation la plus importante est obtenue par Chui [85]. L'explication de Carroll [29] utilisée pour le phosphore et suggérant que les recuits RTA pouvaient diminuer l'énergie d'activation est contestable vu que pour l'arsenic, on observe l'effet inverse. L'influence du type de recuit sur la diffusion ne peut donc pas être établie avec certitude.

Les défauts créés en excès lors de l'implantation ionique ne semblent pas jouer un rôle important à la vue de ces résultats dont certains ont été obtenus avec

des échantillons implantés [85, 94, 95] et d'autres où l'arsenic a été introduit à partir de source infinie [30, 33, 72, 96, 97, 98]. Pour Naganawa [51] les défauts liés à l'implantation ionique n'influencent pas la diffusion de l'arsenic que ce soit de manière prolongée ou sous la forme d'un phénomène transitoire.

Les résultats obtenus lors des études des années 1950-1960 sont dans la dispersion des études récentes tout en montrant des énergies d'activation plus faibles (comprises entre 2,2 et 2,7 eV).

II.2.5.6- Cas de l'antimoine

L'antimoine est le dernier dopant de type N couramment utilisé, mais il présente dans le germanium deux inconvénients par rapport au phosphore et à l'arsenic. Premièrement, sa solubilité de $1,2 \times 10^{19}$ at.cm⁻³ [25], est inférieure à celle des deux autres (voir figure 7 et [4]). Et secondement, il diffuse plus rapidement, ce qui est un désavantage pour la réalisation de jonctions fines. C'est probablement pour cela qu'il existe moins d'études sur l'antimoine dans le germanium que pour le phosphore ou l'arsenic.

Là encore, si le mécanisme lacunaire est admis [4, 79], la forme sous laquelle il s'opère reste inconnue : lesquels des trois états de charges de la lacune interviennent et dans quelles proportions ? Est-ce un mécanisme d'échange ou une diffusion par paire ? Le débat reste ouvert.

Les valeurs des coefficients de diffusion pour l'antimoine dans le germanium issues de la littérature sont représentées sur la figure n°21. Ces valeurs proviennent de [30] d'après [76], [33], [49] d'après [99], [71] d'après [72], [85] et [98].

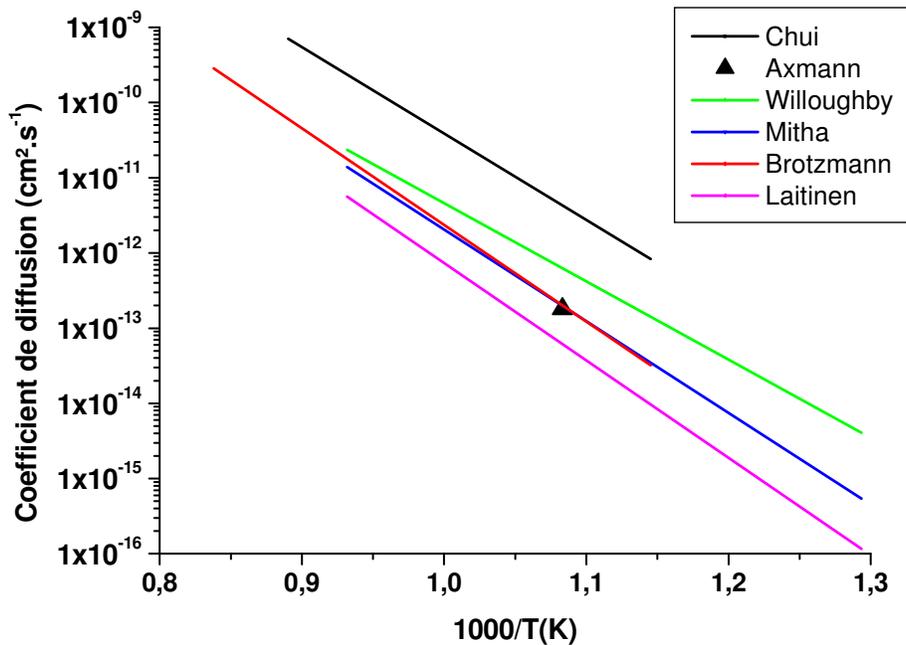


Figure 21 : Coefficient de diffusion de l'antimoine dans le germanium.

On observe que trois des expressions pour le coefficient de diffusion concordent et qu'une quatrième possède une énergie d'activation très proche. La plupart des valeurs citées ici ont une énergie d'activation comprise entre 2,28 et 2,57 eV, ce qui est compatible avec l'étude théorique de Chronos [31] qui donne une énergie d'activation de 2,41 eV. Toutes ces valeurs sont relativement proches de celles des premières études.

L'antimoine présente un autre désavantage comparé au phosphore et à l'arsenic qui ne concerne pas la diffusion, mais son implantation dans le germanium. En effet, l'antimoine est le plus gros atome dopant considéré ici et lors d'une implantation ionique il endommage plus la surface que les autres impuretés et les dégâts sont tellement importants qu'un recuit ne permet pas de recristalliser correctement la couche amorphisée lors de l'implantation d'une forte dose [100, 101].

II.2.6- Conclusion sur le modèle utilisé pour décrire la diffusion des dopants dans le germanium

L'ensemble des résultats présentés permet de conclure que la diffusion des dopants (à l'exception possible du bore) dans le germanium s'effectue par un mécanisme lacunaire. En revanche, on ignore quels sont les états de charge de la lacune qui interviennent lors de la diffusion et si la diffusion s'effectue par un simple mécanisme d'échange ou si nous avons affaire à une diffusion par paire.

On remarque aussi la grande dispersion des valeurs publiées pour les coefficients de diffusion (notamment pour les dopants de type N), ce qui justifie de nouvelles études afin de déterminer avec précision les coefficients et les mécanismes de diffusion des dopants dans le germanium. Les premiers travaux réalisés dans les années 1950-1960 et ceux effectués plus récemment présentent des résultats similaires, ce qui valide les techniques utilisées pour les études des années 1950 et nous fournit une plus grande base de données à laquelle comparer nos résultats.

On note finalement que d'autres éléments peuvent être utilisés pour doper le germanium, comme l'aluminium, mais celui-ci a une forte tendance à exo-diffuser, comparé aux autres dopants de type P et son activation électrique est très faible malgré sa grande solubilité chimique [4]. Il existe quelques valeurs pour le coefficient de diffusion de l'aluminium dans le germanium comme : [26], [70], [102].

II.3- Influence de l'implantation ionique sur la diffusion dans le germanium

Nous nous intéresserons ici à l'influence que peuvent avoir les défauts (lacunes ou interstitiels) en excès créés lors de l'introduction des dopants par implantation ionique et de la recristallisation du substrat pendant les recuits.

II.3.1- Recristallisation du substrat lors du recuit de diffusion

Pour fabriquer un bon substrat pour les circuits électroniques, le cristal semi-conducteur doit être le plus parfait possible. Or, lors de l'introduction des dopants par

implantation ionique, le cristal est endommagé et peut être amorphisé sur plusieurs dizaines de nanomètres [77]. Les dégâts causés lors d'une implantation ionique sont plus importants dans du germanium que dans du silicium [103], il est donc encore plus impératif de faire recristalliser le substrat d'autant que, dans le germanium, les défauts d'implantation se comportent comme des accepteurs et neutralisent alors le dopage de type N lors d'une implantation de phosphore ou d'arsenic [104]. Pour évaluer les dégâts causés par l'implantation et/ou estimer la profondeur amorphisée, Koffel et ses collaborateurs donnent un modèle permettant de prédire cette profondeur [77, 105, 106].

Si le germanium s'abîme plus que le silicium lors de l'implantation ionique, l'épitaxie en phase solide permettant la recristallisation s'effectue à des températures assez basses, ce qui permet de guérir le substrat, tout en ne faisant pas diffuser les dopants. Les températures pour permettre l'épitaxie en phase solide sont de 300 à 500 °C pour Claeys [103, 107], 200 à 450 °C pour Benourhazi et Ponpon [104], et 400 °C pour Satta [66], alors que l'activation des dopants a lieu à des températures comprises entre 400 et 600 °C [103]. La recristallisation s'effectuera donc naturellement pendant le recuit de diffusion et d'activation des dopants.

Posselt [89] donne une valeur pour la vitesse de recristallisation lors de l'épitaxie en phase solide pour un cristal de germanium orienté (100) à partir des données de Csepregi et al. [108] :

$$V_{SPE} = 5,895 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-1,926}{kT}\right) \text{ nm.s}^{-1} \quad (\text{éq. II.22})$$

ce qui correspond à une vitesse d'environ 100 Å.min⁻¹ à 350 °C. Ainsi, deux minutes à 400 °C sont suffisantes pour recristalliser plus de 250 nm de germanium amorphisé ; une seconde à 550 °C permet de recristalliser 1 µm de germanium amorphisé. D'autres études regroupées par Koffel [77] donnent des vitesses de recristallisation similaires.

Germain et al., ont entrepris une étude sur la vitesse de cristallisation du germanium amorphe déposé sur du germanium cristallin [109]. Il semblerait que les dopants, au moins le phosphore, ne diffusent pas dans le germanium amorphe et donc pendant la recristallisation [89], mais ils pourraient influencer la vitesse de recristallisation et l'accélérer [89, 110].

Notons pour compléter ce résumé qu'il est également possible de forcer l'épitaxie en phase solide à température ambiante en irradiant le matériau avec un faisceau d'électrons [111, 112].

II.3.2- Cas des EOR

Les EOR (End Of Range defects) sont des défauts étendus qui vont se former, comme leur nom l'indique, au-delà de la zone implantée et qui peuvent également perturber le bon fonctionnement des circuits intégrés. Il est donc important de les minimiser.

D'après Claeys, ceux-ci ne résisteraient pas aux recuits d'activation des dopants dont la température est de 400 à 600 °C [103]. C'est aussi le cas pour [82], [91], [100] et [113] qui notent qu'après la recristallisation de la couche amorphisée, on n'observe pas d'EOR. D'après Benourhazi et Ponpon [104], les spectres RBS d'échantillons implantés et recuits à 450 °C pendant 30 min sont identiques à ceux d'échantillons vierges, il n'y a plus traces de défauts étendus.

Il est cependant possible d'observer des EOR dans le cas d'un recuit avec un très faible bilan thermique (30s à 380 °C), mais ceux-ci disparaissent rapidement si l'on augmente le bilan thermique [77]. Dans le germanium, les EOR sont composés d'interstitiels [77, 114].

II.3.3- Influence des défauts sur la diffusion des dopants

Il semblerait que les défauts créés lors de l'implantation ionique n'influencent pas la diffusion des dopants. En effet, les valeurs des coefficients de diffusion sont semblables quel que soit le mode d'introduction du dopant. Les rares études faisant la comparaison semblent le confirmer : d'après Posselt [89], les défauts d'implantation n'ont pas d'effet sur la diffusion du phosphore, d'après Koike [88] les défauts n'influencent ni la diffusion du phosphore et de l'arsenic, ni leur activation électrique, enfin, pour Naganawa [51] et pour Tsouroutas et al. [87], il n'y a pas de transitoire accélérant la diffusion de phosphore implanté. Uematsu et ses collaborateurs [59] observent le même résultat pour l'arsenic implanté ainsi que pour l'autodiffusion du germanium. Seuls Carroll et Koudelka [81] notent une accélération

transitoire dans le cas d'une implantation de phosphore et de bilans thermiques élevés.

Cette absence d'influence peut être expliquée par la recristallisation très rapide du substrat, la disparition des EOR et le fait que le phosphore au moins, ne diffuse pas dans le germanium amorphe. Mais l'étude de Carroll et Koudelka [81] remet en cause cette absence d'influence.

II.3.4- Conclusion sur l'influence des défauts d'implantation

Le germanium recristallise très rapidement par épitaxie en phase solide après une implantation ionique et les défauts créés à cette occasion disparaissent après un très faible bilan thermique. L'influence de ces défauts sur la diffusion n'est pas claire, mais une pré-amorphisation par implantation de germanium permet cependant d'augmenter la solubilité électrique du bore dans le germanium [66, 103, 115].

II.4- Influence de l'encapsulation

Il peut être utile d'encapsuler l'échantillon de germanium lors d'un recuit : ceci permet d'une part, de protéger la surface et d'autre part, de limiter la perte de dose par évaporation du dopant, celle-ci pouvant être très importante pour les dopants de type N qui diffusent rapidement. Les matériaux les plus utilisés pour encapsuler le germanium sont SiO_2 et Si_3N_4 , ou une combinaison des deux.

La perte de dose du dopant dépend de plusieurs paramètres : plus la dose de dopants introduite est élevée et plus elle est proche de la surface, plus la perte de dose par exo-diffusion sera importante [35]. Or, pour les nouvelles générations de circuits intégrés, on cherche justement à former des zones fortement dopées et peu profondes : éviter cette perte de dose devient donc crucial. Des couches de quelques dizaines de nanomètres de SiO_2 ou Si_3N_4 permettent de la diminuer fortement [35, 116, 117] : ainsi 30 nm de Si_3N_4 déposés par PECVD avant le recuit réduisent la perte de dose de 33 % par rapport à un échantillon non encapsulé [117]. Une encapsulation n'empêche toutefois pas complètement la perte de dose [29, 35, 98, 116].

D'après Ioannou [116], la perte de dose est davantage réduite par une couche de 80 nm de Si_3N_4 que par une couche de 40 nm de SiO_2 .

Recouvrir le germanium avant d'effectuer le recuit d'activation permet également d'éviter une gravure importante du matériau [35, 116]. Celle-ci peut être due à une oxydation du germanium dont l'oxyde est volatil. Elle vaut par exemple 116 nm après 30 min à 575 °C dans une atmosphère de N_2 [116]. La surface de l'échantillon devient alors beaucoup plus rugueuse. Cette gravure peut aussi atteindre la zone dopée et accentuer fortement la perte de dose.

L'encapsulation avant recuit permet donc de limiter la perte de dose, d'empêcher la gravure de la surface de l'échantillon lors d'un recuit sous N_2 et finalement d'obtenir un meilleur état de surface.

Il semblerait également que le fait d'encapsuler l'échantillon de germanium avant de procéder au recuit d'activation influence la diffusion des dopants, mais les études réalisées donnent des résultats contradictoires. Pour Axmann [98], l'encapsulation avec 300 nm de SiO_2 ralentit la diffusion de l'antimoine, alors que pour Ioannou [116] 40 nm de SiO_2 accélèrent la diffusion du phosphore et cette diffusion est encore plus fortement accélérée lors d'une encapsulation avec 80 nm de Si_3N_4 . L'influence sur la diffusion pourrait donc dépendre du dopant, du matériau utilisé pour encapsuler l'échantillon ou de l'épaisseur de la couche déposée.

II.5- Conclusion sur l'état de l'art de la diffusion dans le germanium

L'ensemble des résultats présents dans la littérature permet d'affirmer que les dopants du germanium, à l'exception possible du bore, diffusent via un mécanisme lacunaire, mais la nature exacte de celui-ci n'est pas clairement définie. En comparant les résultats issus des travaux des années 1950-1960 à ceux des études plus récentes, on observe qu'ils donnent des résultats similaires, ce qui valide l'ensemble des techniques et protocoles utilisés, mais la dispersion des valeurs reste importante, notamment pour les dopants de type N. De nouvelles études sont donc nécessaires pour arriver à un résultat précis.

Le germanium recristallise bien et à basse température après une implantation ionique dont les défauts ne semblent pas influencer la diffusion d'après la majorité des études mais la situation n'est pas complètement clarifiée.

Encapsuler le germanium permet de garder un bon état de surface et de limiter la perte de dose de dopant par évaporation mais l'influence de l'encapsulation sur la diffusion des dopants reste mal connue.

Chapitre III : Techniques et protocoles expérimentaux utilisés pour cette étude

Nous allons maintenant décrire les divers protocoles expérimentaux utilisés lors de ces travaux ainsi que les différentes techniques de caractérisation et logiciels de simulation auxquels nous avons fait appel. Nous verrons également l'influence de ces différents protocoles sur l'état de surface des échantillons et les défauts cristallins introduits par ceux-ci (défauts qui peuvent éventuellement influencer la diffusion des dopants comme c'est le cas dans le silicium avec le « Transient Enhanced Diffusion »).

Le matériau que nous avons employé est du germanium orienté (100) provenant de chez Umicore (Belgique). Il se présente sous la forme de plaquettes de 10 cm de diamètre et de 500 μm d'épaisseur. Le germanium est dopé lors de sa croissance à une concentration de 10^{14} at.cm^{-3} de gallium.

Ces plaquettes ont été prédécoupées au laser par la face arrière puis clivées pour former des échantillons carrés de 15 ou 20 mm de côté. Le découpage par l'arrière permet d'éviter les retombées de poussières de germanium, vaporisées par le passage du faisceau laser, sur la face polie miroir.

III.1- Les protocoles expérimentaux

Nous avons dans un premier temps essayé de transposer au germanium les méthodes de dopage et de recuit utilisées pour le silicium. Cependant, du fait de propriétés sensiblement différentes entre ces deux matériaux, des modifications notables ont dû être apportées. Tout d'abord, à cause de la forte réactivité du germanium avec l'oxygène ou l'azote à haute température, les recuits ont dû être effectués sous vide (pression résiduelle de quelques 10^{-7} mbar). Les recuits sous flux d'argon, en particulier après un bilan thermique élevé, ont également conduit à une détérioration de l'état de surface, probablement liée à une contamination résiduelle du four de recuit par de l'oxygène. Le dopage par spin-on, couramment employé pour le silicium et destiné à introduire des impuretés sans création de défauts, s'est

avéré inutilisable, les solutions adhérant mal à la surface (d'où un dopage inhomogène) et contenant de surcroît divers composés oxygénés susceptibles de réagir avec le germanium durant le recuit. Le dépôt préalable d'une couche amorphe de germanium, l'introduction de dopants dans cette dernière par implantation ionique puis sa recristallisation durant un recuit bref pour former une source de dopants destinée à la diffusion vers le substrat n'ont pas non plus conduit à des résultats satisfaisants, probablement à cause de la présence d'une interface de mauvaise qualité entre les deux matériaux.

Pour mener à bien cette étude sur la diffusion des dopants dans le germanium, nous avons validé deux protocoles expérimentaux, l'un permettant un dopage par voie gazeuse sans création de défaut hors équilibre, le second par implantation ionique. Nous allons ici les décrire.

III.1.1- Dopage par voie gazeuse

Comme source de dopant nous avons préparé un alliage germanium-dopant aux proportions relatives suivantes : 99 % de germanium et 1 % de dopant. Cet alliage a été réalisé en plaçant dans une ampoule sous vide, scellée, environ 10 g de germanium et 100 mg du dopant (phosphore ou arsenic dans notre cas). L'ampoule scellée est alors chauffée à 1050 °C.

Pour effectuer le dopage, la source et l'échantillon sont placés dans une ampoule que nous mettons ensuite sous vide avant de la sceller. La pression résiduelle est d'environ 3×10^{-7} mbar. On peut alors réaliser le recuit de diffusion, au cours duquel le dopant va migrer de l'alliage vers l'échantillon de germanium. En utilisant la même source à plusieurs reprises, celle-ci va s'épuiser. La variation de la pression partielle de dopant se traduit par une diminution de sa concentration à la surface de l'échantillon, ce qui permet de varier les quantités de dopants introduits dans les échantillons. Les recuits sont effectués à des températures comprises entre 500 et 800 °C et des durées allant de 45 min à 4 h.

Cette méthode est aussi celle utilisée par Brozmann et Bracht [33] pour le phosphore, l'arsenic et l'antimoine. Ces auteurs ont réalisé des recuits à des températures allant de 600 à 920 °C pour des durées de 20 min à 21 jours. Ce

protocole permet de s'affranchir des défauts liés à une implantation ionique et de déterminer ensuite le coefficient de diffusion en situation d'équilibre.

III.1.2- Dopage par implantation ionique

Pour les échantillons implantés, nous avons cherché à ne pas dépasser les solubilités des divers dopants et à obtenir un pic de concentration après implantation à une profondeur d'environ 100 nm sous la surface. Pour cela, nous avons implanté le phosphore à 150 keV, l'arsenic à 130 keV et le gallium à 170 keV. Les implantations ont été faites sans désalignement, à une dose de 5×10^{14} at.cm⁻² pour tous les échantillons.

Les échantillons implantés ont ensuite été recuits sous vide dynamique à une pression résiduelle d'environ 10^{-6} mbar, à des températures comprises entre 500 et 800 °C pour des durées allant de 45 min à 4 h.

Avant les recuits, une partie des échantillons a été encapsulée avec 30 nm de Si₃N₄ déposés par PECVD pour pouvoir étudier l'influence éventuelle de l'encapsulation sur la diffusion et la perte de dose. Après le recuit, cette couche de Si₃N₄ a été retirée à l'aide d'une solution d'acide fluorhydrique concentrée à 10 %.

III.1.3- Montées en température

Dans les deux cas, pour les recuits, le four est préchauffé et l'échantillon introduit directement lorsque le four est à la température souhaitée. La montée en température de l'échantillon est par conséquent très rapide.

Ces deux méthodes de dopages n'altèrent pas la surface des échantillons et donnent des profils SIMS exploitables pour les mesures de diffusion. Il est à noter que si la pression résiduelle n'est pas assez basse, il existe un risque de gravure de l'échantillon. La vitesse de gravure dépendra alors de la température et de la concentration d'oxygène dans le tube ; mais celle-ci peut être très importante.

III.2- Les analyses SIMS

Nous ne détaillerons pas ici le fonctionnement d'un SIMS, mais nous donnerons les caractéristiques des appareils utilisés pour l'analyse de nos échantillons. Pour des explications sur le fonctionnement et la théorie du SIMS, voir les références [71], [118], [119] ou [120].

Nos analyses SIMS ont été réalisées en partie à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) et pour une autre partie au Groupe d'Etude de la Matière Condensée à Meudon (GEMaC). Les deux sites possèdent le même modèle, à savoir : IMS 3.4F.

L'étalonnage des SIMS s'effectue par analyse d'un échantillon non recuit dont on connaît la dose de dopant présent (5×10^{14} at.cm⁻²).

Pour le SIMS de Meudon (IMS 3.4F n°96), le faisceau d'ions primaires est composé d'ions césium (Cs⁺) (ou d'ions oxygène (O²⁺) pour les analyses sur le gallium) accélérés sous une tension de 9,98 kV et possède un diamètre de 1 µm. La profondeur des cratères est mesurée à l'aide d'un profilomètre mécanique à contact Dektak 8.

Pour le SIMS de l'INL, le faisceau d'ions primaires utilisé est un faisceau d'oxygène et la mesure de la profondeur des cratères est effectuée par un profilomètre optique.

Les limites de détections de ces appareils dépendent légèrement de l'élément à détecter ainsi que de celui utilisé pour le faisceau primaire mais restent comprises entre 10^{16} et 3×10^{17} at.cm⁻³.

III.3- Les mesures par effet Hall

Nous avons effectué des mesures d'effet Hall pour vérifier si la totalité des dopants introduits étaient actifs après le recuit.

Pour des détails sur la technique de l'effet Hall, on peut consulter, entre autres, les références [121] et [122].

Pour notre étude, les contacts sur les échantillons ont été réalisés par dépôt d'aluminium. Les mesures ont été effectuées dans l'entrefer d'un aimant (induction de 1,12 T) avec des intensités de courant comprises entre 15 et 30 mA.

III.4- Défauts de l'échantillon après le recuit d'activation

Après un recuit d'activation, l'échantillon peut présenter deux sortes de défauts : une altération de la surface et des défauts d'ordre cristallin. Une trop grande altération de la surface est préjudiciable au cours de l'analyse SIMS et lors de la mesure de la profondeur du cratère après cette analyse, mais également pour la réalisation des circuits intégrés. La surface peut également être une source de défauts ponctuels qui vont se propager dans le cristal. Les défauts cristallins peuvent eux, influencer la diffusion dans le semi-conducteur et éventuellement perturber le bon fonctionnement du circuit intégré si, par exemple, un défaut étendu se trouve sur une jonction.

Nous avons effectué des mesures par AFM et RBS lors de cette étude pour observer les états de surface et les défauts du cristal après les implantations et les recuits.

III.4.1- Les défauts dans le cristal

Comme nous l'avons déjà noté dans le paragraphe II.3, les défauts cristallins du germanium se résorbent très vite et ne sont plus visibles après de faibles bilans thermiques.

D'après nos propres observations par RBS, le plus faible bilan thermique que nous avons utilisé (1 h à 500 °C), permet de faire disparaître tous les défauts de cristallinité créés lors de l'implantation d'une dose de 5×10^{14} at.cm⁻² de phosphore à 150 keV (cf. figure n°22, l'échantillon Random étant un échantillon implanté mais non recuit pour comparaison). Les EOR devraient alors se situer entre 300 et 400 nm de profondeur.

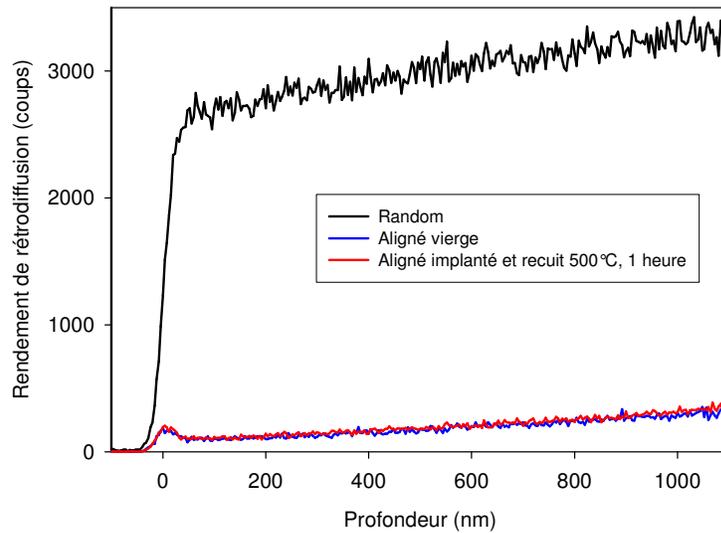


Figure 22 : Mesure RBS montrant l'absence de défauts cristallins après un recuit d'une heure à 500 °C

Ainsi, s'il reste des défauts cristallins du type EOR, dus à l'implantation ionique ceux-ci ne sont pas suffisamment importants pour être détectables par la technique de RBS dont la limite de détection se situe entre 10^{16} et 10^{17} EOR.cm⁻³ suivant leur taille.

III.4.2- Etats de surface des échantillons

Nous avons déjà évoqué dans le chapitre III le fait que la surface du germanium pouvait facilement être attaquée et gravée, notamment en présence d'oxygène. Afin de contrôler son état, nous avons effectué des mesures de rugosité à l'aide d'un AFM.

Nous avons mesuré sur l'ensemble de nos échantillons des rugosités équivalentes à celle d'un échantillon de référence non implanté, à savoir une rugosité RMS d'environ 0,45 nm pour une surface de 3x3 μm^2 , que ce soit pour les échantillons recuits sous vide dynamique ou sous ampoules scellées. Les surfaces des échantillons n'ont donc pas été altérées par une gravure lors du recuit. La figure 23 montre l'image AFM d'un échantillon implanté au phosphore, recuit sous vide pendant 4 h à 700 °C. On observe sur une surface de 3x3 μm^2 une rugosité RMS de 0,433 nm pour un dénivelé de 5 nm, valeurs qui sont à comparer avec la rugosité RMS de 0,504 nm et le dénivelé de 4 nm obtenus pour un échantillon vierge. Les

trous proviennent très certainement d'attaques thermiques durant le recuit. Les quelques échantillons qui ont été gravés lors du recuit montraient une rugosité bien plus élevée et des profils SIMS non exploitables. Cette gravure était due à une fuite d'air lors du recuit.

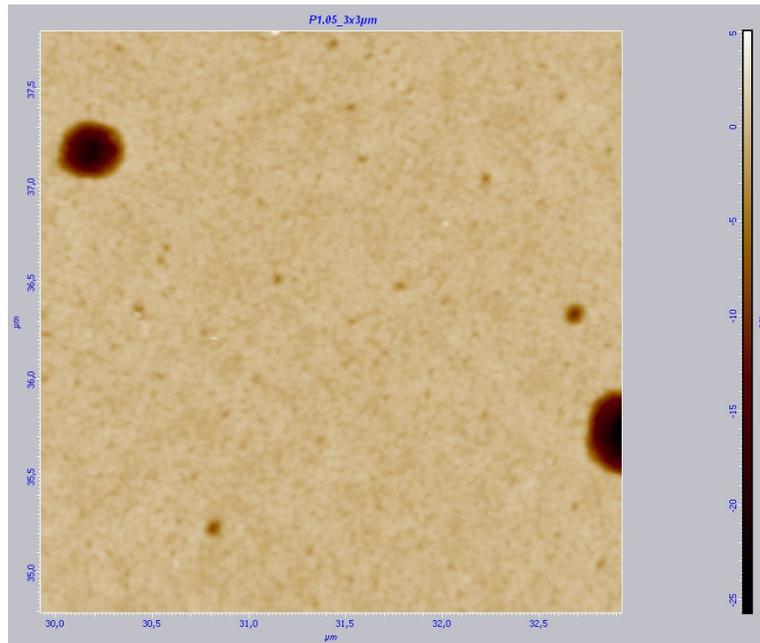


Figure 23 : Image AFM d'un échantillon implanté au phosphore, recuit sous vide dynamique pendant 4h à 700°C (3x3 μm², rugosité RMS de 0,433 nm) avec un dénivelé de 5 nm si on excepte le creux à 20 nm. A comparer avec la rugosité RMS de 0,504 nm et un dénivelé de 4 nm pour un échantillon vierge.

L'oxyde de germanium natif n'est donc pas suffisant pour graver la surface de l'échantillon comme le prétendent Ioannou et al. [116], qui ont réalisé des recuits de 500 à 575 °C sous flux d'azote. Dans ce cas, il faut probablement chercher l'origine de la gravure dans une réaction avec le di-azote, l'oxygène provenant de la couche de SiO₂ ou encore des traces d'oxygène résiduel dans le tube de recuit.

III.4.3- Conclusion

Pour les défauts cristallins, nos mesures confirment les données présentes dans la littérature en montrant qu'un faible bilan thermique permet une recristallisation complète de l'échantillon de germanium.

Les recuits sous vide n'endommagent pas la surface des échantillons, mais pour un recuit sous d'autres conditions (principalement en présence d'oxygène) une

encapsulation de l'échantillon peut s'avérer nécessaire pour protéger la surface et éviter une gravure, voire une destruction de l'échantillon.

III.5- Logiciels utilisés lors des simulations

Pour déterminer les valeurs des coefficients de diffusion nous avons eu recours à deux logiciels, Athéna et Comsol. Nous allons ici les décrire très brièvement et expliquer le choix de ces deux logiciels avant de donner les paramètres utilisés pour les simulations.

III.5.1- Athéna

Le logiciel Athéna de Silvaco [123] est une plate-forme permettant de simuler l'ensemble des procédés de fabrication utilisés dans l'industrie des matériaux semi-conducteurs : implantation ionique, diffusion, oxydation, dépôts, gravure, lithographie, stress, ... Il est relativement souple dans son utilisation car les valeurs de tous les paramètres sont modifiables par l'utilisateur, qui ne peut en revanche ajouter que de façon très restreinte de nouveaux paramètres.

Ce logiciel étant disponible au laboratoire et ayant fait ses preuves, notamment pour les simulations dans le silicium, il a été utilisé pour notre étude de la diffusion du gallium et au début de notre travail sur la diffusion du phosphore. Mais l'impossibilité de rajouter un paramètre non pris en compte dans le simulateur et que le modèle que nous avons développé pour la diffusion des dopants de type N fait intervenir, nous a contraint à cantonner notre utilisation d'Athéna à la diffusion des dopants de type P.

III.5.2- Comsol Multiphysics

Ne pouvant pas ajouter le paramètre voulu dans Athéna, nous avons dû utiliser un logiciel qui nous permettrait d'implémenter notre propre modèle pour la diffusion des dopants de type N dans le germanium. Notre choix s'est orienté vers Comsol.

Comsol Multiphysics [124], anciennement Femlab, est un simulateur pour un large champ d'applications en physique et en ingénierie. Il couvre en effet les domaines électriques, de l'acoustique, de la chimie, des transferts de chaleur, de la diffusion, des radio fréquences ou encore des MEMS (micro electronical mechanical systems). La disponibilité de ce logiciel au laboratoire, la possibilité d'étudier des phénomènes de diffusion en créant soi-même le modèle et sa simplicité d'utilisation ont orienté notre choix vers cette plate-forme de simulation.

III.5.3- Paramètres utilisés lors des simulations

Pour ajuster les profils simulés et les profils expérimentaux, les paramètres que l'on fera varier seront les valeurs des coefficients de diffusion via les différents états de charges de la lacune ainsi que la vitesse d'exo-diffusion. La température et le temps de diffusion sont eux, fixés par les expérimentations réalisées.

Il reste deux paramètres à choisir : la densité de porteurs intrinsèque (n_i) et le ratio répartissant la diffusion entre les interstitiels et les lacunes (f_i et f_v reliés par $f_i+f_v=1$). Pour la densité de porteurs de charge intrinsèque, n_i , nous avons utilisé la relation théorique (voir éq. I.5) qui est très proche de la valeur expérimentale déterminée par Morin et Maïta (voir éq. I.2). La valeur de la bande interdite est donnée par l'équation I.1. Pour le paramètre f_i , comme tous les modèles que nous avons utilisés ne font intervenir que les lacunes, celui-ci est donc fixé à $f_i = 0$.

III.6- Conclusion

L'utilisation de l'ensemble de ces techniques de caractérisation nous a permis d'obtenir des résultats complets sur la diffusion des dopants dans le germanium et les effets du recuit sur les défauts du matériau. Toutes ces informations nous ont conduit à suggérer un nouveau modèle pour la diffusion des dopants. Les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre IV : Elaboration d'un nouveau modèle pour la diffusion des dopants dans le germanium

Nous verrons dans ce chapitre la démarche mise en place pour notre étude sur la diffusion et la mise au point d'un nouveau modèle. Nous montrerons que le modèle usuel n'est pas suffisant pour décrire la diffusion des dopants dans le germanium avant d'en proposer un nouveau que nous confronterons dans le chapitre suivant à des résultats obtenus dans diverses conditions expérimentales. Nous en déduirons alors les valeurs des paramètres de la diffusion des différents dopants étudiés.

IV.1- Résultats avec le modèle conventionnel pour décrire la diffusion dans le germanium

Le modèle actuellement admis dans la littérature est un modèle purement lacunaire utilisant les lacunes neutres, simplement et doublement chargées négativement (voir paragraphe II.2.3.2). La forme du coefficient de diffusion est alors donnée par l'équation II.19. Or ce modèle n'est pas pleinement satisfaisant, notamment dans le cas des dopants de type N où il conduit à une très large dispersion des valeurs pour le coefficient de diffusion. Certains auteurs ont modifié la valeur de la densité intrinsèque des porteurs pour pouvoir décrire la diffusion [33], d'autres ont évoqué une possible influence des interstitiels [125].

Nous allons ici exposer les résultats obtenus en tentant d'interpréter nos résultats expérimentaux à l'aide de ce modèle.

Nous avons cherché à déterminer le coefficient de diffusion du phosphore dans le germanium pour nos premiers échantillons nus ou encapsulés recuits à 500 et 700 °C pendant 1 ou 4 h.

L'utilisation du modèle usuel ne nous a pas permis de simuler correctement ces résultats expérimentaux. Il n'a pas été possible d'ajuster les profils de distribution mesurés et les profils simulés sauf pour le recuit de 1 h à 500 °C. Toutefois, son évolution dans le temps ne fournit pas le profil expérimental du recuit de 4 h à 500 °C (que ce soit en utilisant seulement une dépendance quadratique en n/n_i ou une combinaison linéaire des divers états de charge) comme illustré sur la figure 24 pour les échantillons non encapsulés et expliqué dans la référence [117].

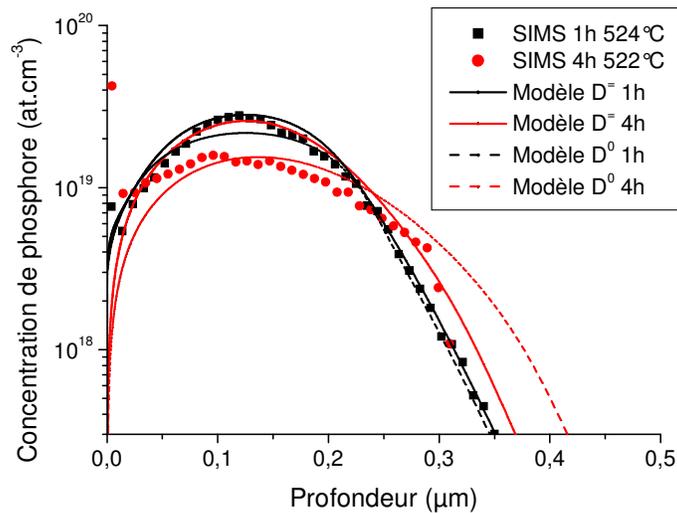


Figure 24 : Tentative de simulation de la diffusion du phosphore dans le germanium avec le modèle usuel. Les paramètres de simulations utilisés ici sont : $D^0 = 1,2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D^- = 1,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une vitesse d'exodiffusion de $10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ *.

Ces résultats, la grande dispersion des valeurs trouvées dans la littérature et la question non tranchée d'un transitoire nous ont amenés à remettre en cause ce modèle. Nous allons décrire dans la partie suivante la construction d'un nouveau modèle de diffusion dans le germanium.

* Pour l'ensemble des profils de concentration expérimentaux présentés dans ce document, le nombre de point a été limité par soucis de clarté.

IV.2- Introduction de la lacune triplement chargée négativement

Les états de charge de la lacune dans le germanium ne sont pas connus avec certitude, contrairement au silicium où la lacune peut avoir une charge allant de doublement positive à doublement négative, la lacune simplement chargée positivement étant un centre U négatif. En l'absence de connaissances précises, on considère souvent que les états de charge de la lacune dans le germanium sont identiques [4]. Les expérimentations [45, 126] et certaines études théoriques [127, 128] suggèrent cependant que la lacune du germanium n'aurait pas d'état de charge positif ; c'est pour cela que lors des études sur la diffusion dans le germanium, on utilise uniquement les états de charge neutre, simplement et doublement négativement chargés de la lacune [4] (voir aussi le paragraphe II.2.3.2).

Cependant, de nombreux indices laissent penser que la lacune pourrait être triplement chargée négativement dans le germanium de type N fortement dopé.

IV.2.1- Etudes théoriques accréditant l'existence de la lacune triplement chargée négativement dans le germanium

Il existe deux études théoriques qui suggèrent l'existence d'un état triplement accepteur pour la lacune dans le germanium. La première de Puska en 1989 [129] laisse apparaître six états de charge possibles allant de doublement chargé positivement à triplement chargé négativement. Le niveau introduit par cet état triplement accepteur est situé à $E_V + 0,49$ eV, soit dans la moitié supérieure de la bande interdite comme illustré sur la figure 25.

La deuxième étude a été réalisée par Coutinho et al. en 2005 [128] et propose 4 états de charge pour la lacune allant de neutre à triplement chargé négativement, les niveaux introduits étant positionnés à $E_V + 0,2$ eV pour le niveau $E(-/0)$, $E_C - 0,5$ eV pour le niveau $V(=/-)$ et à $E_C - 0,3$ eV pour le niveau $V(3-/=)$, voir figure 25. Le niveau introduit par la lacune triplement chargée est là encore dans la partie haute de la bande interdite.

Ainsi ces deux études introduisent un état triplement accepteur pour la lacune dans le germanium. Le niveau d'énergie correspondant étant situé à environ $E_V +$

0,45 eV (soit dans la partie supérieure de la bande interdite) n'interviendrait donc que dans les matériaux de type N.

Il faut toutefois remarquer que de nombreuses études théoriques n'ont pas fait apparaître cet état de charge de la lacune dans le germanium [43, 44, 127, 130, 131]. Il est donc nécessaire de disposer d'indices expérimentaux pour confirmer son existence. Une preuve indirecte peut être obtenue par l'intermédiaire des centres E.

IV.2.2- Etudes sur les centres E

Un centre E est une paire formée par une lacune et un élément de la colonne V de la table de Mendeleïev (phosphore, arsenic, antimoine et bismuth). Nous allons voir ici que l'étude de ces paires peut fournir des indications précises sur les états de charge de la lacune.

IV.2.2.1- Etudes théoriques des centres E

Il existe peu de travaux théoriques sur les centres E et leurs états de charge. Janke et al. ont réalisé deux études sur la diffusion du phosphore et les complexes P_xV_y dans le germanium [42, 132]. Ces simulations laissent clairement apparaître l'existence d'une paire $PV^=$ dans la partie supérieure de la bande interdite (voir figure 25). Le phosphore étant présent sous la forme P^+ dans le cristal pour être électriquement actif, cette paire $PV^=$ peut donc être le résultat de l'association d'un ion phosphore et d'une lacune triplement chargée négativement ou encore d'un ion phosphore, d'une lacune doublement chargée négativement et d'un électron.

D'après leurs résultats, la paire PV^- pourrait être un centre U négatif, ce qui n'est pas conforme aux observations expérimentales (voir figure 25).

IV.2.2.2- Observations expérimentales des centres E

Les études expérimentales sur les centres E sont menées sur des échantillons irradiés avec des électrons (pour créer les centres E) à très basse température (pour

éviter la dissociation de ceux-ci) puis les mesures sont effectuées à l'aide de techniques comme la « Deep Level Transient Spectroscopy ».

Les observations expérimentales des centres E doublement chargés négativement sont relativement récentes, la première étude observant une paire lacune-antimoine doublement chargée a été publiée en 2000 par Fage-Pedersen et al. [133]. Il existe aujourd'hui des résultats pour le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth [2, 4, 134 - 139]. Toutes les mesures effectuées par ces différents auteurs situent des niveaux d'énergie dans la moitié haute de la bande interdite, à des valeurs comprises entre 0,2 et 0,3 eV sous la bande de conduction. Ces valeurs sont très proches de celles calculées par Puska [129] et Coutinho et al. [128] et renforce l'hypothèse d'une lacune triplement chargée dans la partie supérieure de la bande interdite du germanium.

IV.2.2.3- Conclusion sur les centres E

Les études réalisées sur les centres E renforcent les prédictions théoriques de Puska [129] et Coutinho et al. [128] sur l'existence de la lacune triplement chargée dans la partie supérieure de la bande interdite du germanium. Cet état de charge, qui pourrait très fortement influencer la diffusion des dopants de type N dans le cas d'une diffusion extrinsèque, n'est pas pris en compte dans le modèle actuel [140]. Nous verrons par la suite, que les centres E doublement chargés et la lacune triplement chargée ont le même impact sur la diffusion.

IV.2.3- Conclusion sur les états de charges de la lacune dans le germanium.

Ainsi, il apparaît clairement que l'existence d'un état de charge triplement accepteur pour la lacune dans le germanium devrait être pris en compte [140], même si celui-ci n'a pas encore été observé directement.

D'après Coutinho et al. [128], les autres niveaux introduits par la lacune sont situés dans la partie basse de la bande interdite, ce qui est en accord avec les observations de Mesli et al. [45] et Haesslein et al. [126] ainsi qu'avec les études réalisées sur l'auto-diffusion du germanium (voir paragraphe II.2.4), qui s'effectue via

les lacunes doublement chargées [32, 51, 59], ce qui implique que le niveau introduit par la lacune doublement chargée se situe dans la partie inférieure de la bande interdite (le niveau de Fermi se trouvant alors au milieu de la bande interdite).

La figure 25 résume les valeurs des niveaux introduits par les lacunes et les centres E d'après [2], [45], [128], [129], [132] et [137].

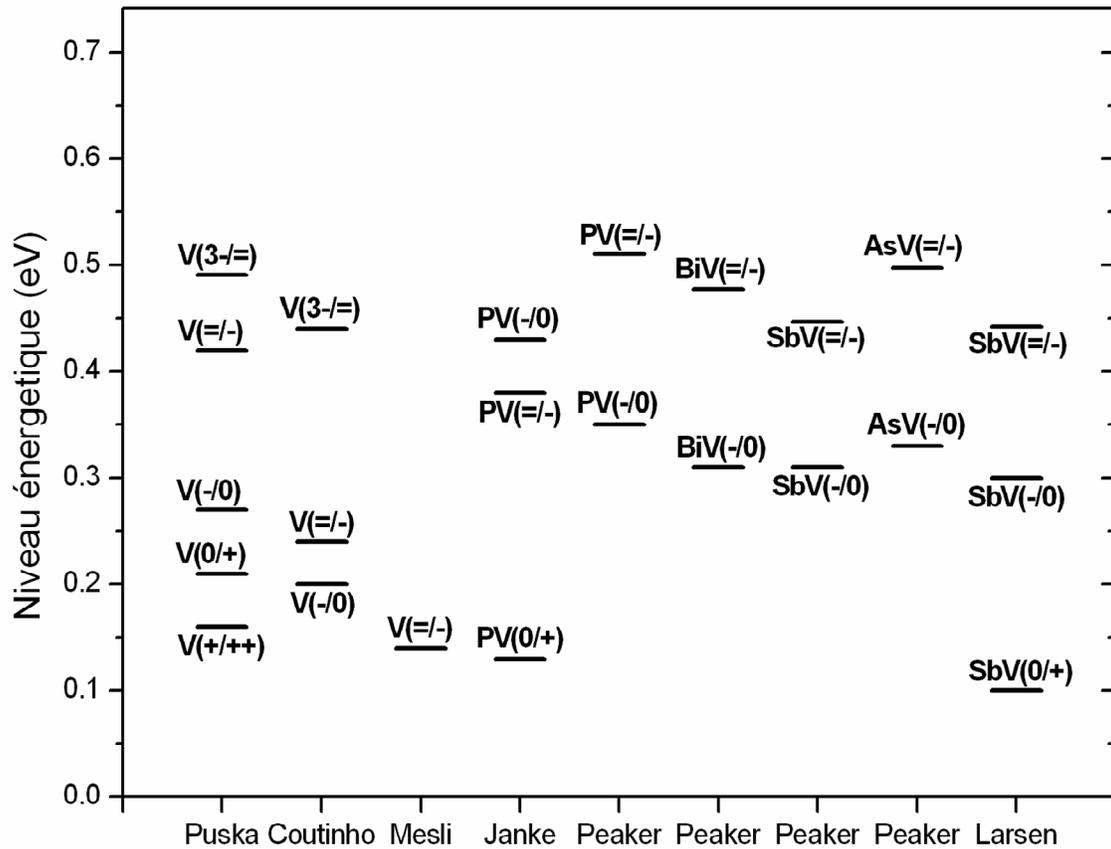


Figure 25 : Niveaux introduits par les lacunes et les centres E dans la bande interdite d'après [2], [45], [128], [129], [132] et [137]. La lacune introduit un niveau triplement accepteur dans la partie haute de la bande interdite à environ $E_v+0,45$ eV.

L'introduction du niveau triplement accepteur dans la partie haute de la bande interdite et le positionnement des autres niveaux dans la partie basse de la bande interdite impliquent que pour la diffusion dans du germanium de type N, il faudra prendre en considération les lacunes doublement et triplement chargées négativement alors que dans un matériau de type P, les états de charge de la lacune à prendre en compte seront le neutre, le simplement et le doublement chargé.

IV.3- Description du nouveau modèle pour la diffusion des dopants dans le germanium

Nous allons dans cette partie décrire le modèle que nous avons développé pour la diffusion des dopants dans le germanium de type P, puis dans du germanium de type N.

IV.3.1- Modèle pour la diffusion des dopants de type P

Nous venons de voir que la diffusion dans les matériaux de type P s'effectuait via les lacunes neutres, simplement et doublement chargées négativement. Le coefficient de diffusion a donc la forme donnée par l'équation II.19 où p désigne la concentration de trous libres, soit :

$$D_{eff} = D^0 + D^- \left(\frac{n}{n_i}\right) + D^{=} \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 = D^0 + D^- \left(\frac{n_i}{p}\right) + D^{=} \left(\frac{n_i}{p}\right)^2.$$

Contrairement au cas des dopants donneurs, le caractère extrinsèque de la diffusion se traduit ici par une diminution du coefficient de diffusion effectif.

La diffusion des dopants de type P sera donc simulée avec Athéna de Silvaco, car ce modèle est le modèle usuel et est déjà implanté dans cette plate-forme de simulation, tout comme les équations de flux associées.

IV.3.2- Nouveau modèle pour la diffusion des dopants de type N dans le germanium

D'après notre étude sur les états de charge possibles de la lacune dans le germanium et les niveaux introduits par ces différents états de charge (voir paragraphe IV.2.3), la diffusion des dopants de type N pourrait donc s'effectuer via les lacunes doublement et triplement chargées négativement. Le mécanisme de diffusion (échange simple ou diffusion par paire, donc via les centres E simplement et doublement chargés) n'étant pas connu, nous allons dans un premier temps montrer que dans les deux cas, le même jeu d'équations permet de décrire la diffusion.

IV.3.2.1- Cas d'une diffusion par échange simple

Dans le cas où la diffusion s'effectue par un mécanisme d'échange simple, l'équation du flux J est donnée par l'équation établie au paragraphe II.2.3.1 :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} - D \times C \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (\text{éq. IV.1})$$

où D est le coefficient de diffusion effectif du dopant, C est la concentration du dopant et n représente la concentration d'électrons libres. En cas de présence de lacunes hors équilibre (après une implantation ionique par exemple), le coefficient de diffusion est à multiplier par le rapport entre la concentration totale de lacunes et la concentration de lacunes à l'équilibre.

Les concentrations des lacunes neutres, simplement et doublement chargées négativement sont données par les équations II.15 à II.17. De la même manière, on peut exprimer la concentration des lacunes triplement chargées dans le matériau :

$$[V^{3-}] = \left(\frac{n}{n_i}\right)^3 \exp\left(\frac{3E_{fi} - E_{V^-} - E_{V^{2-}} - E_{V^{3-}}}{kT}\right) [V^0] = \delta^{3-} \left(\frac{n}{n_i}\right)^3 [V^0] \quad (\text{éq. IV.2})$$

Où E_{fi} est le niveau de Fermi intrinsèque et E_{V^x} le niveau introduit par la lacune de charge x.

Dans du germanium de type N, les lacunes vont être seulement doublement et triplement chargées négativement. Leur concentration totale est alors :

$$[V] = [V^-] + [V^{3-}] = [V^0] \left(\delta = \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 + \delta^{3-} \left(\frac{n}{n_i}\right)^3 \right) \quad (\text{éq. IV.3})$$

et le coefficient de diffusion effectif prend la forme suivante :

$$D_{eff} = D \left(\frac{n}{n_i} \right)^2 + D^{3-} \left(\frac{n}{n_i} \right)^3 \quad (\text{éq. IV.4})$$

Où D^- est le coefficient de diffusion via la lacune doublement chargée et D^{3-} , le coefficient de diffusion via la lacune triplement chargée. Leurs expressions sont les suivantes :

$$D^- = \frac{1}{2} \times D_{V^-} \times \frac{\delta^- [V^{0*}]}{N_S} \times \exp\left(+\frac{E_B^-}{kT}\right) \quad (\text{éq. IV.5})$$

et

$$D^{3-} = \frac{1}{2} \times D_{V^{3-}} \times \frac{\delta^{3-} [V^{0*}]}{N_S} \times \exp\left(+\frac{E_B^{3-}}{kT}\right) \quad (\text{éq. IV.6})$$

D_V^x représente le coefficient de diffusion des lacunes de charge x , $[V^{0*}]$ est la concentration de lacunes neutres à l'équilibre, N_S est le nombre de sites atomiques dans le germanium ($4,42 \times 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$) et E_B^x l'énergie de liaison entre le dopant et la lacune de charge x .

Si l'on considère que tout le dopant est électriquement actif (ce qui a été confirmé par des mesures d'effet Hall réalisées sur des échantillons implantés au phosphore et recuits pendant 1 ou 4h à 500 ou 700°C) et en négligeant le dopage initial du germanium au gallium ($10^{14} \text{ at.cm}^{-3}$, plusieurs ordres de grandeur inférieur à la densité intrinsèque des porteurs aux températures de diffusion utilisées), on peut relier la concentration d'électrons (n) et celle de dopant (C) via l'équation de neutralité électrique locale :

$$n-p = C \quad (\text{éq. IV.7})$$

où p désigne la concentration de trous. Les concentrations de trous et d'électrons sont liées par la relation suivante :

$$n \times p = n_i^2 \quad (\text{éq. IV.8})$$

En injectant la relation IV.8 dans l'équation IV.7, on obtient une équation du second degré dont on extrait la concentration d'électrons :

$$n = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4n_i^2}}{2} \quad (\text{éq. IV.9})$$

On peut alors simplifier l'équation de flux qui devient :

$$J = -D_{eff} \frac{2n^2}{n^2 + n_i^2} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{éq. IV.10})$$

IV.3.2.2- Cas d'une diffusion par paire

Si la diffusion s'effectue par paires dopant-lacune, celles-ci peuvent être ou simplement ou doublement chargées négativement (voir figure n°25) et seront respectivement notées E^- et $E^{=}$. Le flux total de dopant sera alors la somme des flux des différents états de charge des centres E.

$$J = J_{E^-} + J_{E^{=}} \quad (\text{éq. IV.11})$$

Les expressions des flux des centres E simplement et doublement chargés sont données par les équations suivantes :

$$J_{E^-} = -D_{E^-} \frac{\partial [E^-]}{\partial x} + D_{E^-} [E^-] \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (\text{éq. IV.12})$$

$$J_{E^{=}} = -D_{E^{=}} \frac{\partial [E^{=}]}{\partial x} + 2D_{E^{=}} [E^{=}] \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (\text{éq. IV.13})$$

On peut relier les concentrations des 2 états de charge des centres E par la relation suivante :

$$[E^=] = \frac{n}{n^-} [E^-] \quad (\text{éq. IV.14})$$

Avec :

$$n^- = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{kT}\right) \quad (\text{éq. IV. 15})$$

Où E_T désigne le niveau introduit par le centre E doublement chargé. En posant :

$$\rho = \frac{2D_{E^=}}{D_{E^-}} \quad (\text{éq. IV.16})$$

L'équation de flux total devient alors :

$$J = -D_{E^-} \left(1 + \rho \frac{n}{2n^-}\right) \frac{\partial [E^-]}{\partial x} + D_{E^-} \left(1 + \rho \frac{n}{2n^-}\right) \frac{[E^-]}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (\text{éq. IV.17})$$

En supposant l'équilibre local, on obtient une relation entre la concentration de centres E et la concentration de dopant de type N en site substitutionnel C_S^+ .

$$[E^-] = K_a \times C_S^+ \times [V^=] = K_b \times C_S^+ \times [V^0] \times n^2 \quad (\text{éq. IV.18})$$

K_a est le coefficient de la loi d'action de masse de formation des centres E simplement chargés à partir des lacunes doublement chargées et des dopants et K_b est une constante proportionnelle à K_a (voir éq. II.16). Malheureusement, les valeurs de ces paramètres sont inconnues (E_T est cependant donné par Peaker et al. [2], mais à très basse température). L'équation de flux peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$J = -D_{E^-} \times K_b [V^0] n^2 \left(1 + \rho \frac{n}{2n^-}\right) \frac{\partial [C_S^+]}{\partial x} - D_{E^-} \times K_b [V^0] n^2 \left(1 + \rho \frac{n}{2n^-}\right) \frac{[C_S^+]}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (\text{éq. IV.19})$$

En posant :

$$D_{eff} = D_{E^-} \times K_b [V^0] n^2 \left(1 + \rho \frac{n}{2n^-}\right) \quad (\text{éq. IV.20})$$

on obtient une équation de flux similaire à celle du cas où la diffusion s'effectue par un mécanisme d'échange et un coefficient de diffusion effectif composé d'un terme proportionnel à $(n/n_i)^2$ et d'un terme proportionnel à $(n/n_i)^3$.

On a par ailleurs la conservation de la quantité de dopant et l'équation de neutralité électrique :

$$[C] = [C_S^+] + [E^-] + [E^=] = [C_S^+] \left(1 + K_b [V^0] n^2 \left(1 + \frac{n}{n^-}\right)\right) \quad (\text{éq. IV.21})$$

$$n - \frac{n_i^2}{n} = [C_S^+] - [E^-] - 2[E^=] = [C_S^+] \left(1 - \left(1 + 2 \frac{n}{n^-}\right) K_b [V^0] n^2\right) \quad (\text{éq. IV.22})$$

Dans un premier temps et à la vue des résultats de nos mesures d'effet Hall qui correspondent à une activation totale du phosphore, nous avons négligé les concentrations de centres E devant la concentration de dopants électriquement actifs. On a alors la même équation que dans le cas de l'échange simple pour la concentration d'électrons libres et les mêmes simplifications possibles sur l'équation du flux.

IV.3.2.3- Conclusion

Ainsi, que la diffusion des dopants de type N s'effectue par un mécanisme d'échange ou par paires dopant-lacune, les équations de flux sont similaires et dans les deux cas, le coefficient de diffusion effectif peut s'écrire sous la forme :

$$D_{eff} = D^= \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 + D^{3-} \left(\frac{n}{n_i}\right)^3 \quad (\text{éq. IV.23})$$

Nous parlerons donc de lacune triplement chargée effective pour désigner la lacune triplement chargée, soit le centre E doublement chargé. Dans les deux cas, l'équation de continuité reste :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (\text{éq. IV.24})$$

Ce modèle de diffusion a été implémenté dans Comsol Multiphysics et a été utilisé pour essayer de simuler correctement la diffusion des dopants de type N dans le germanium et dont nous verrons les résultats dans les paragraphes suivants.

IV.3.3- Description des conditions aux limites utilisées

Puisque nous avons utilisé deux protocoles expérimentaux très différents, il existe deux versions du programme simulant la diffusion des dopants de type N dans le germanium ; une pour l'incorporation du dopant en phase gazeuse, une autre pour l'implantation ionique. Nous allons voir ici les caractéristiques particulières de ces deux versions et notamment pour les conditions aux limites.

IV.3.3.1- Caractéristiques du programme pour l'introduction des dopants par phase gazeuse

Le dopant présent en phase vapeur autour de l'échantillon à doper est modélisé par une concentration d'impuretés (C_0) à la surface de l'échantillon supposée constante pendant toute la durée du recuit. Cette concentration de surface constituera la condition aux limites pour ce protocole expérimental. Le dopant va alors diffuser dans le germanium en suivant les équations du paragraphe précédent.

IV.3.3.2- Caractéristiques du programme simulant la diffusion dans le cas d'une implantation ionique

Lorsque le dopant est introduit par implantation ionique, le profil de concentration d'origine est celui d'un échantillon non recuit et les atomes de dopant vont également diffuser suivant les équations précédentes. L'évaporation des dopants est modélisée par une vitesse d'exo-diffusion en gardant une concentration de surface nulle. Cette dernière variable dépend de la température et de l'encapsulation éventuelle de l'échantillon. L'équation de flux pour l'évaporation [117] des dopants est la suivante :

$$J_{evap} = -h \times [C] \quad (\text{éq. IV.26})$$

Où h est la vitesse d'exo-diffusion en cm.s^{-1} .

IV.3.4- Conclusion pour ce nouveau modèle de diffusion

L'idée d'introduire la lacune triplement chargée effective pour décrire la diffusion des dopants de type N est tout à fait nouvelle et justifiable à la fois par des études théoriques et des observations expérimentales. Elle devrait permettre de simuler les profils expérimentaux présentés sur la figure n°24 (paragraphe IV.1) comme illustré sur la figure n°26a, même si ce n'est pas parfait. On obtient une simulation correcte du profil de concentration après un recuit de 4 h à 522 °C ce qui n'était pas possible précédemment. Sur la figure n°26b est présenté une comparaison des meilleurs résultats de simulations obtenus grâce au modèle utilisant seulement la lacune doublement négativement chargée (en noir) et celui présenté précédemment dans le cas d'un dopage en phase vapeur. Le modèle utilisant une lacune triplement chargée effective permet de mieux décrire la diffusion du phosphore dans le germanium.

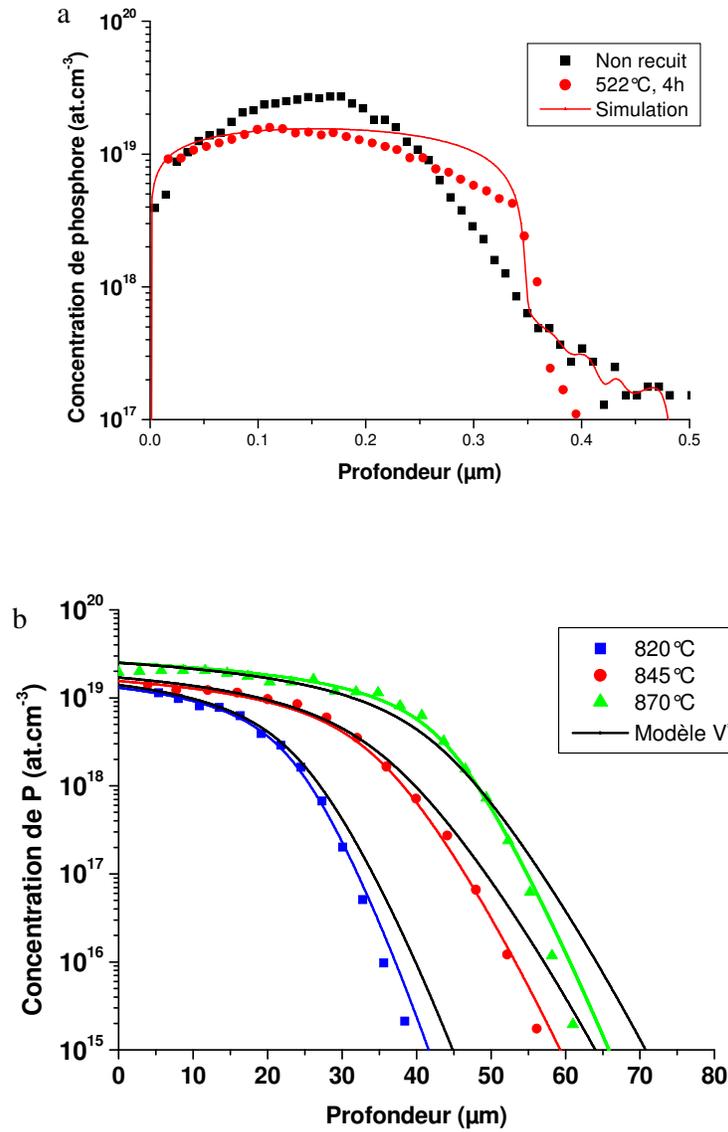


Figure 26 : Ce nouveau modèle pour décrire la diffusion des dopants dans le germanium nous permet de simuler de façon correcte la diffusion du phosphore dans le germanium (a) et présente une nette amélioration des profils simulés dans le cas de phosphore introduit en phase vapeur (b).

Nous décrivons dans le chapitre suivant les résultats obtenus pour la diffusion du gallium, de l'indium, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine dans le germanium à l'aide de ce modèle.

Chapitre V : Résultats obtenus pour la diffusion des dopants

Nous donnerons dans ce chapitre les résultats pour la diffusion du gallium, de l'indium, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine dans le germanium obtenus à l'aide du modèle établi au chapitre précédent. Pour ce faire, nous avons utilisé nos propres résultats expérimentaux (Ga, P, As) ainsi que des données publiées récemment par différents auteurs.

V.1- Diffusion du gallium dans le germanium

Nous présenterons notre analyse des différents résultats pour la diffusion des dopants en commençant par le plus léger des types P, à savoir le gallium.

Nous possédons pour cette étude des échantillons de germanium implantés avec du gallium (5×10^{14} at.cm⁻² à une énergie de 170 keV) et recuits sous vide dynamique à des températures de 500, 700 et 800 °C pendant des durées allant de 1 à 4 h. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations est proposée sur la figure n°27 où l'on observe de bons ajustements pour les différents recuits. Les recuits d'une durée supérieure à 1 h ont été simulés comme étant un recuit d'1 h suivi d'un autre du temps restant.

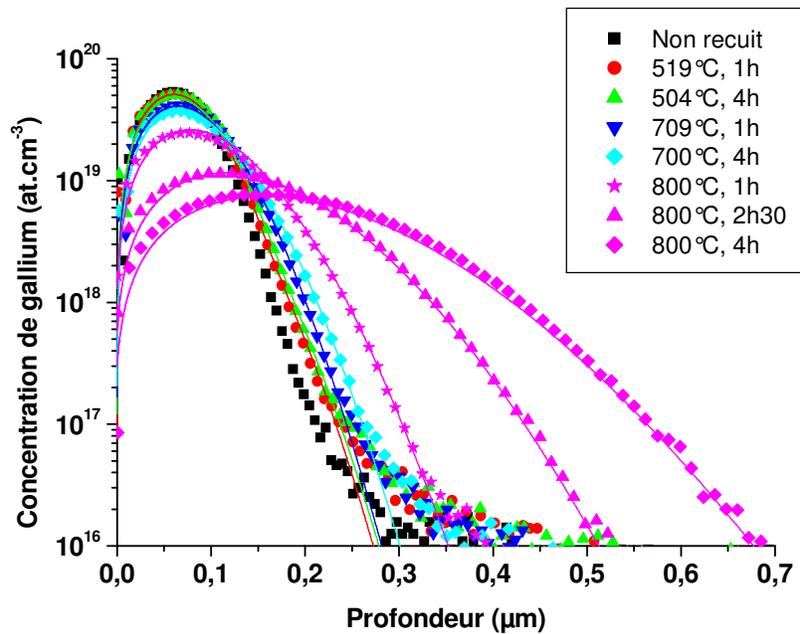


Figure 27 : Comparaison entre les profils de concentration expérimentaux (symbole) et les simulations (lignes) pour les échantillons implantés au gallium ($5 \times 10^{14} \text{at.cm}^{-2}$ à 170 keV). On observe de la canalisation à une concentration inférieure à $10^{17} \text{at.cm}^{-3}$ pour l'échantillon de référence et les plus faibles bilans thermiques.

Les paramètres utilisés pour ces simulations sont donnés dans le tableau suivant :

Echantillon	$D^0 \text{ (cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$D^- \text{ (cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$
519°C, 1h	$2,7 \times 10^{-16}$	$1,2 \times 10^{-15}$
504°C, 4h	5×10^{-17}	5×10^{-17}
709°C, 1h	8×10^{-16}	10^{-15}
700°C, 4h	10^{-16}	2×10^{-16}
800°C, 1h	$2,3 \times 10^{-15}$	3×10^{-15}
800°C, 2h30	$3,2 \times 10^{-15}$	$4,7 \times 10^{-15}$
800°C, 4h	$3,2 \times 10^{-15}$	$5,5 \times 10^{-15}$

Tableau 2 : Paramètres de simulations pour la diffusion du gallium implanté.

Pour toutes les simulations, la vitesse d'exodiffusion est de $2 \times 10^{-8} \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

On remarque que pour simuler la diffusion le terme D^- est toujours forcé à 0, celui-ci est donc inutile à la description de la diffusion du gallium. L'utilisation d'une

valeur non nulle est même nuisible à l'ajustement des courbes. La diffusion du gallium ne s'effectue donc pas via la lacune simplement chargée, celle-ci pourrait donc être un centre U négatif comme proposé dans la référence [109].

La seconde remarque concerne les valeurs des coefficients de diffusion : il y a une différence sensible entre les valeurs des coefficients de diffusion pendant la première heure du recuit et l'heure et demie ou les 3 h suivantes. Grâce aux trois durées pour le recuit à 800 °C, nous sommes capable de conclure que cette variation du coefficient de diffusion du gallium implanté dans du germanium est un transitoire. En effet, lors du prolongement du recuit à 2 h 30 et à 4 h, on retrouve la même valeur pour le coefficient de diffusion. Ce transitoire est très certainement dû aux défauts créés lors de l'implantation ionique.

Pour les recuits à 500 et 700 °C, la diffusion du gallium est très fortement accélérée pendant la première heure. Cet effet est beaucoup moins apparent dans le cas des recuits à 800°C pour lesquels les ajustements des paramètres de simulation utilisés demeurent dans les limites de la dispersion expérimentale. La différence de comportement est trop importante pour être simplement expliquée par le changement de température entre les recuits. Si l'on considère que l'énergie d'activation de la diffusion du gallium dans le germanium est d'environ 3,2 eV (pour prendre une valeur moyenne parmi celles trouvées dans la littérature), D_i ne devrait varier que d'un facteur 8 entre les recuits à 504 et 519°C alors que la valeur obtenue expérimentalement est de 15. De même pour les recuits à 700 et 709 °C, la différence observée est de 6 alors qu'elle devrait être égale à 2. De plus, ces écarts ne peuvent résulter de la seule variation de la température car les valeurs des coefficients de diffusion vers 500°C et à 700 °C sont très proches, comme illustré sur la figure n°28.

A 800 °C, on a donc des valeurs moyennes pour D^0 de $2,3 \times 10^{-15}$, $2,84 \times 10^{-15}$ et $2,975 \times 10^{-15}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sur 1, 2 h 30 et 4 h respectivement. De même, pour $D^{\bar{}}$, on obtient les valeurs suivantes : 3×10^{-15} , $4,02 \times 10^{-15}$ et $4,875 \times 10^{-15}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Les valeurs trouvées pour le coefficient de diffusion D_i après la première heure de recuit ont été reportées sur la figure n°28 pour être comparées aux valeurs de la littérature. Nous n'avons pas cherché à déterminer une lois d'Arrhenius pour D_i , D^0 ou $D^{\bar{}}$ en raison du faible nombre de points expérimentaux utilisables.

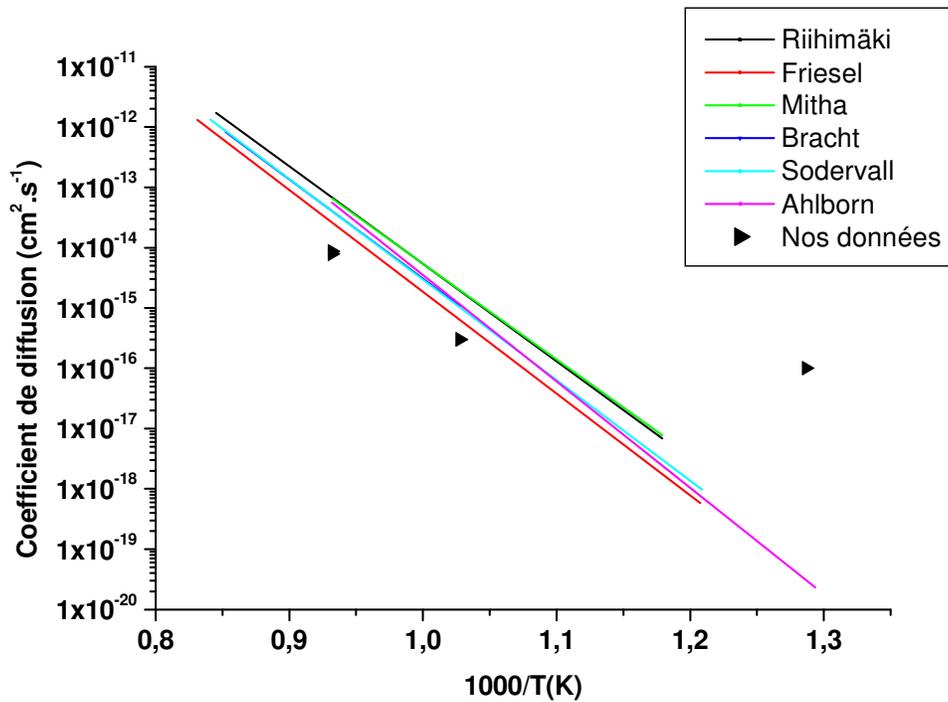


Figure 28 : Comparaison entre nos valeurs pour le coefficient de diffusion du gallium et des valeurs de la littérature provenant des références [55], [69], [70], [71], [73] et [74].

Les valeurs obtenues lors des recuits à 700 et 800 °C sont relativement proches de celles que l'on peut trouver dans la littérature. En revanche, la valeur déduite à 500 °C est 3 à 4 ordres de grandeurs supérieure aux valeurs issues de la littérature (figure n°28). Ceci peut signifier qu'un recuit d'une heure à 500 °C n'est pas suffisant pour guérir l'ensemble des défauts créés lors de l'implantation d'une dose de 5×10^{14} at.cm⁻² de gallium à 170 keV, même si ceux-ci ne sont pas décelables (voir les paragraphes II.3 et III.4).

La vitesse d'exodiffusion déterminée (2×10^{-8} cm.s⁻¹) est une valeur minimale. Les courbes simulées ne changent pas si l'on augmente cette dernière qui correspond à une longueur de saut de l'ordre de 3 nm pour passer de l'échantillon au vide.

V.2- Diffusion de l'indium

Une étude a été réalisée récemment par Kube et al. sur la diffusion de l'indium implanté à 350 keV dans du germanium et recuit à des températures comprises entre 550 et 900 °C [141]. Pour décrire la diffusion de celui-ci, ces auteurs ont utilisé un modèle de diffusion par paire où l'espèce mobile est la paire $(\text{InV})^-$, le coefficient de diffusion étant alors indépendant de la concentration d'indium même dans le cas d'une diffusion extrinsèque. Or, contrairement à l'affirmation de cette équipe, il est clairement établi (à la fois par des études théoriques et des observations expérimentales) que dans du germanium de type P, la lacune peut être neutre, simplement et doublement chargée négativement (voir paragraphe IV.2.3). Le coefficient de diffusion effectif (donné par l'équation II.19) dépend donc, comme dans le cas du gallium, de la concentration de dopant lors d'une diffusion extrinsèque (voir également le paragraphe IV.3.1). Ces auteurs prétendent également que l'interaction entre la lacune et le dopant n'existe plus lorsque celle-ci est en position de troisième voisin ce qui contredit l'hypothèse de la diffusion par paire.

Nous avons donc reconsidéré les profils de concentration expérimentaux publiés par Kube et al. [141] et expliqué la diffusion de l'indium dans le germanium à l'aide du modèle établi au paragraphe IV.3.1. Nous avons seulement pris en compte les courbes présentant une diffusion extrinsèque car dans le cas d'une diffusion intrinsèque les deux modèles donnent un coefficient de diffusion constant. Si dans le cas de l'implantation d'une dose de $1,1 \times 10^{14}$ at.cm⁻² et d'un recuit de 42 jours à 550 °C aucun des deux modèles ne permet de prédire avec précision la diffusion de l'indium (très certainement à cause de l'influence des défauts liés à l'implantation comme le suggèrent les auteurs et comme c'est déjà le cas pour le gallium), pour l'implantation d'une dose de $1,1 \times 10^{15}$ at.cm⁻² suivie d'un recuit de 89 h à 650 °C notre modèle de diffusion permet de retrouver le profil de concentration expérimental alors que Kube et al. mettent de nouveau en avant les défauts d'implantation pour expliquer la différence entre les profils expérimental et simulé malgré la recristallisation et la guérison rapide du germanium à cette température, l'absence d'influence visible lors du recuit à 600 °C et la longue durée du recuit. Les autres recuits ne présentent pas de différence significative entre les deux modèles comme illustré sur les figures 29 à 31. Les « pics » de concentrations immobiles à une

profondeur de 100 nm sont dus au fait que la concentration d'indium est supérieure à sa solubilité chimique dans le germanium.

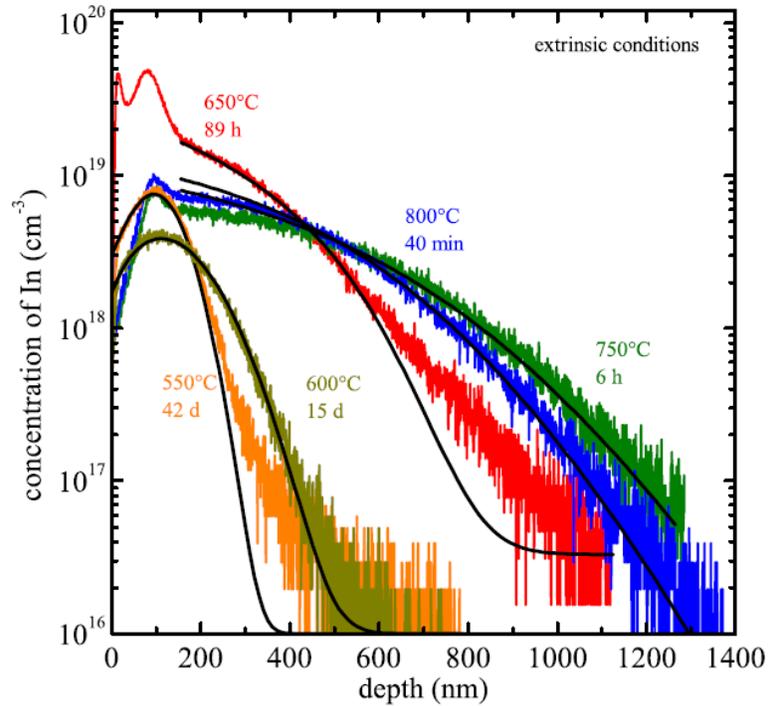


Figure 29 : Profils de concentration d'indium implanté après différents recuits et courbes simulées pour décrire la diffusion d'après Kube et al. [141].

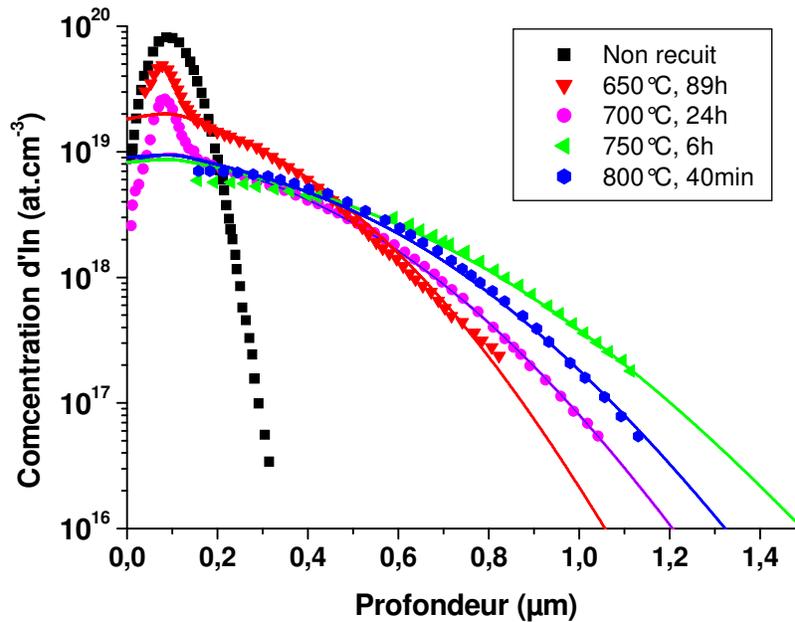


Figure 30 : Profils de concentration expérimentaux [141] donnés sur la figure 29 et simulés grâce à notre modèle (lignes) pour la diffusion de l'indium dans le germanium lors de l'implantation d'une dose de $1,1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ à 350 keV.

Les valeurs des différents paramètres utilisés pour simuler la diffusion de l'indium dans le germanium lors de ces recuits sont regroupées dans le tableau suivant :

Echantillon	D^0 (cm ² .s ⁻¹)	$D^=$ (cm ² .s ⁻¹)	h (cm.s ⁻¹)	Solubilité chimique (at.cm ⁻³)
650 °C	5×10^{-16}	5×10^{-16}	10^{-11}	$1,5 \times 10^{19}$
700 °C	$3,5 \times 10^{-15}$	2×10^{-15}	10^{-10}	$6,5 \times 10^{18}$
750 °C	3×10^{-14}	6×10^{-15}	10^{-10}	6×10^{18}
800 °C	$2,3 \times 10^{-13}$	10^{-14}	10^{-10}	$6,5 \times 10^{18}$

Tableau 3 : Valeurs des paramètres de simulations pour les courbes de la figure n°30.

Les valeurs utilisées pour la solubilité chimique de l'indium dans le germanium sont celles qui permettaient d'ajuster au mieux les profils de concentration simulés, ces valeurs sont cohérentes avec la solubilité maximale de l'indium dans le germanium donnée par Trumbore [7] (3 à 6×10^{18} at.cm⁻³) ou Fischler [13] ($\sim 5 \times 10^{18}$ at.cm⁻³).

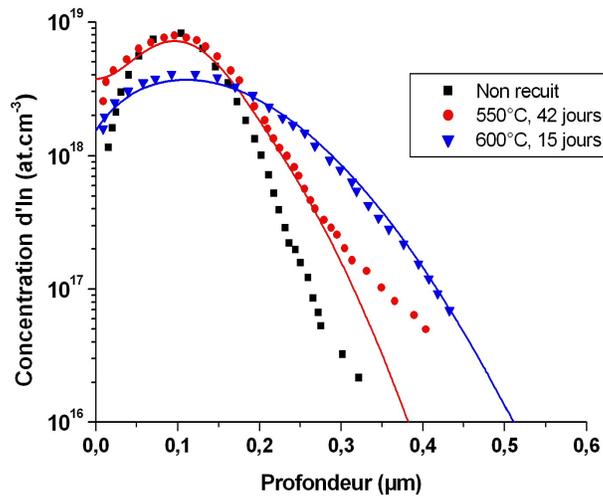


Figure 31 : Profils de concentration expérimentaux [141] et simulés grâce à notre modèle (lignes) pour la diffusion de l'indium dans le germanium lors de l'implantation d'une dose de $1,1 \times 10^{14}$ at.cm⁻² à 350 keV.

Les valeurs des paramètres de simulations utilisés pour les courbes de la figure 31 sont données dans le tableau suivant :

Echantillon	D^0 (cm ² .s ⁻¹)	$D^=$ (cm ² .s ⁻¹)	h (cm.s ⁻¹)
550 °C	8×10^{-19}	4×10^{-18}	10^{-15}
600 °C	2×10^{-17}	$2,5 \times 10^{-17}$	10^{-11}

Tableau 4 : Valeurs des paramètres de simulations pour les courbes de la figure n°31.

L'ensemble de ces valeurs expérimentales nous a permis de déterminer le coefficient de diffusion intrinsèque de l'indium dans le germanium pour une température comprise entre 550 et 900 °C. La loi déterminée est donnée par l'équation V.1 et les valeurs expérimentales reportées sur la figure n°32.

$$D_i = 343 \times \exp\left(\frac{-3,254}{kT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq. V.1})$$

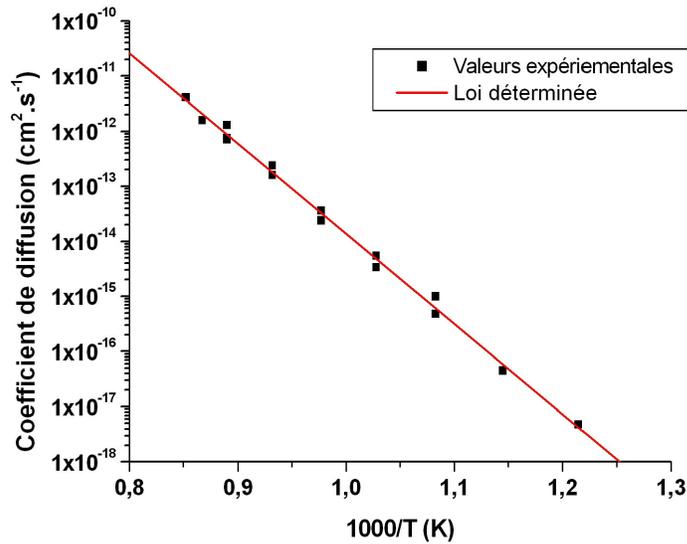


Figure 32 : Coefficient de diffusion de l'indium dans le germanium.

Nous avons également pu déterminer les lois d'Arrhenius des coefficients de diffusion via les lacunes neutres et doublement chargées. Leurs expressions sont données par les équations V.2 et V.3 et les valeurs expérimentales regroupées sur la figure 33.

$$D^0 = 164 \times 10^3 \times \exp\left(\frac{-3,796}{kT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq. V.2})$$

$$D^- = 12,6 \times 10^{-3} \times \exp\left(\frac{-2,514}{kT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq. V.3})$$

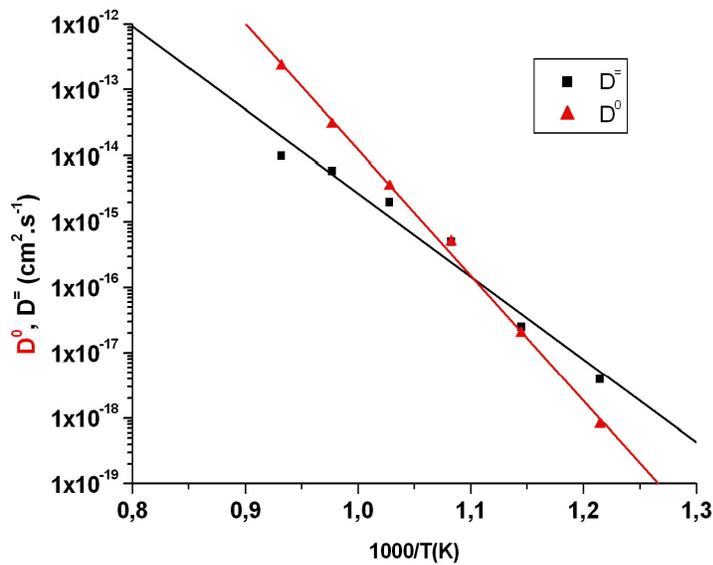


Figure 33 : Valeurs expérimentales et lois déterminées pour D^0 et D^- .

La dispersion des valeurs expérimentales pour D^- est probablement due à la mauvaise ionisation de l'indium qui provoque beaucoup de bruit sur les spectres SIMS et particulièrement dans les zones à faible concentration (inférieures à la densité de porteurs intrinsèques), là où l'influence de D^- se fait justement sentir.

Comme pour le gallium, l'utilisation d'une valeur non nulle pour le terme donnant la diffusion via la lacune simplement chargée négativement est néfaste à l'ajustement des courbes.

Les valeurs des coefficients de diffusion déterminées par nos deux équipes sont néanmoins proches l'une de l'autre et de celles disponibles dans la littérature, comme illustré sur la figure n°34.

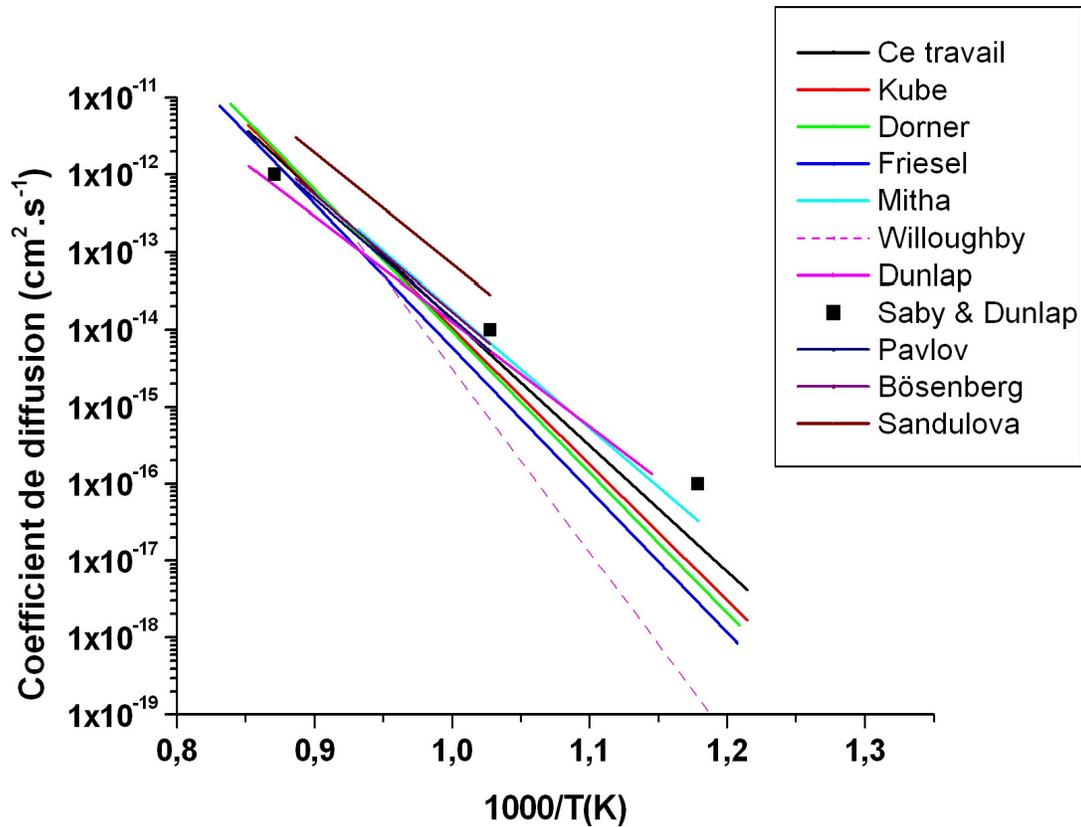


Figure 34 : Comparaison entre notre valeur pour la diffusion de l'indium et des valeurs provenant de la littérature [20, 21, 24, 30, 70, 71, 141, 142].

V.3- Diffusion du phosphore

Pour étudier la diffusion du phosphore dans le germanium nous avons fait appel à nos résultats expérimentaux ainsi qu'à ceux de la littérature. Premièrement, à l'aide des profils de distribution publiés par Brotzmann et Bracht [33], nous avons étudié la diffusion lorsque le dopant a été introduit en phase vapeur. Nous nous sommes ensuite intéressé au cas d'une implantation ionique pour déterminer si les défauts créés lors du bombardement influencent la diffusion. Finalement, nous avons étudié une implantation ionique suivie de recuits rapides à l'aide des données expérimentales de Koffel et al. [125].

V.3.1- Diffusion du phosphore introduit en phase vapeur

Notre modèle nous permet de simuler la diffusion du phosphore dans le germanium et d'obtenir des résultats très proches des profils expérimentaux de Brotzmann et Bracht [33] établis par des analyses SIMS ou SRP comme illustré sur les figures 35 et 36. Et ce, aussi bien dans des conditions intrinsèques qu'extrinsèques (respectivement courbes rouge et bleue de la figure 36 par exemple).

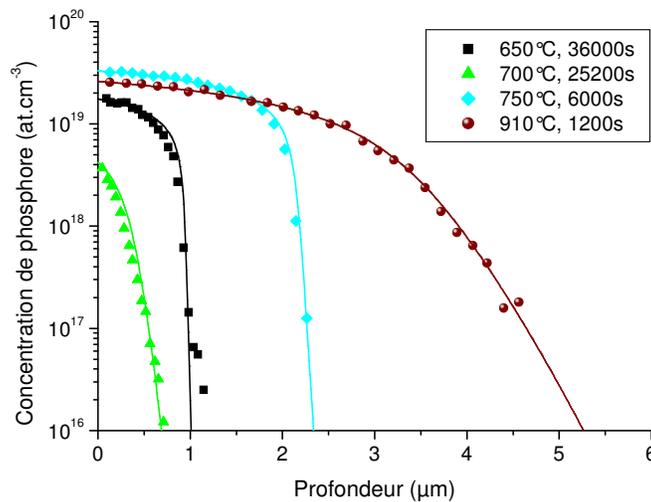


Figure 35 : Profils expérimentaux (réalisés par SIMS) et simulés (lignes) pour la diffusion du phosphore dans le germanium lors d'une introduction du dopant en phase vapeur.

Les paramètres de simulation utilisés pour les courbes de la figure 35 sont donnés dans le tableau n°5 où sont indiquées les valeurs de D_i dans le cas d'une diffusion intrinsèque et celles de $D^=$ et D^{3-} dans le cas d'une diffusion extrinsèque, ces trois valeurs étant reliées par $D_i = D^= + D^{3-}$.

Echantillon	C_0 (at.cm ⁻³)	D_i (cm ² .s ⁻¹)	$D^=$ (cm ² .s ⁻¹)	D^{3-} (cm ² .s ⁻¹)
650 °C	$1,75 \times 10^{19}$		$1,2 \times 10^{-15}$	$5,67 \times 10^{-16}$
700 °C	$4,2 \times 10^{18}$	$7,95 \times 10^{-15}$		
750 °C	$3,3 \times 10^{19}$		4×10^{-14}	$1,86 \times 10^{-14}$
910 °C	$2,6 \times 10^{19}$		$4,8 \times 10^{-12}$	$1,03 \times 10^{-12}$

Tableau 5: Paramètres utilisés pour les simulations de la figure n°35.

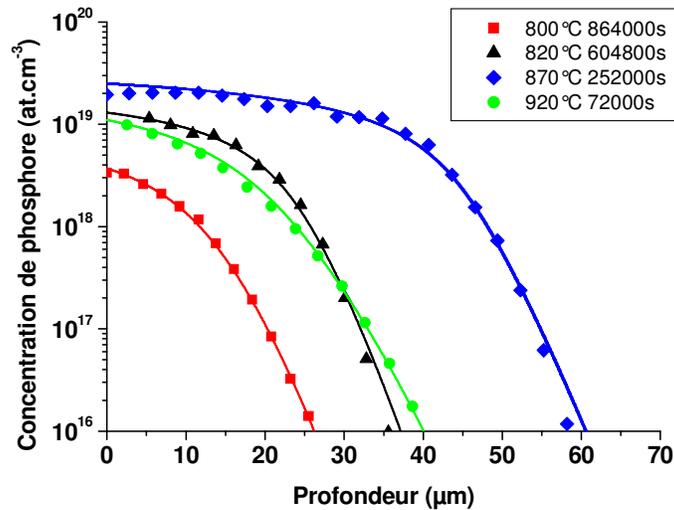


Figure 36 : Profils expérimentaux (réalisés par SRP) et simulés (lignes) pour la diffusion du phosphore dans le germanium lors d'une introduction du dopant par phase vapeur.

Les paramètres de simulation utilisés pour les courbes de la figure 36 sont répertoriés dans le tableau suivant :

Echantillon	C_0 (at.cm ⁻³)	D_i (cm ² .s ⁻¹)	D^- (cm ² .s ⁻¹)	D^{3-} (cm ² .s ⁻¹)
800 °C	$3,7 \times 10^{18}$	$3,78 \times 10^{-13}$		
820 °C	$1,3 \times 10^{19}$		$3,5 \times 10^{-13}$	$3,14 \times 10^{-13}$
870 °C	$2,5 \times 10^{19}$		$1,2 \times 10^{-12}$	$1,75 \times 10^{-13}$
920 °C	$1,1 \times 10^{19}$	$8,38 \times 10^{-12}$		

Tableau 6 : Paramètres de simulation utilisés pour les courbes de la figure n°36.

Les valeurs obtenues pour le coefficient de diffusion nous serviront de référence pour l'étude de l'influence de l'implantation ionique, de l'encapsulation et des recuits rapides sur la diffusion.

V.3.2- Implantation ionique et bilan thermique élevé

Nous allons ici confronter notre modèle de diffusion aux profils expérimentaux que nous avons réalisés. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 37 où l'on observe de bons ajustements entre les courbes simulées et les profils de concentration obtenus expérimentalement.

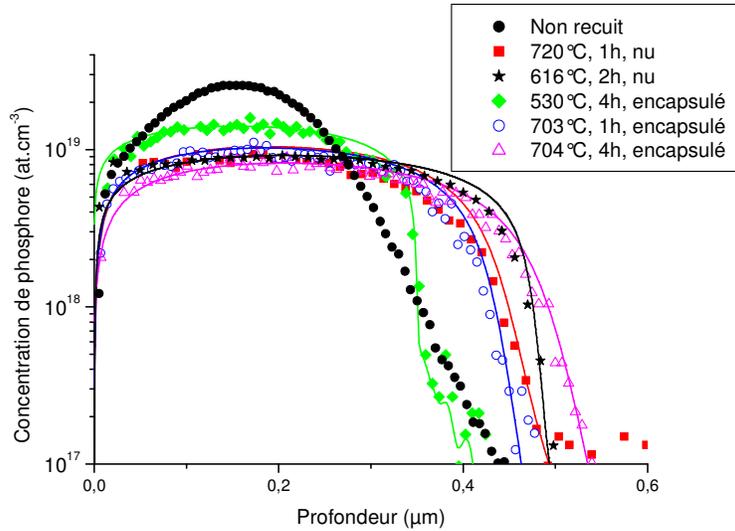


Figure 37 : Comparaison entre les recuits simulés (lignes) et les profils expérimentaux lors d'une implantation ionique de phosphore (5×10^{14} at.cm⁻² à 150 keV) et d'un bilan thermique important.

Les valeurs des paramètres utilisés pour l'ajustement des simulations de la figure n°37 sont données dans le tableau n°7 ci-dessous :

Echantillon	D^- (cm ² .s ⁻¹)	D^{3-} (cm ² .s ⁻¹)	h (cm.s ⁻¹)
720 °C	$1,96 \times 10^{-15}$	$1,11 \times 10^{-15}$	5×10^{-8}
616 °C	$3,54 \times 10^{-16}$	$2,03 \times 10^{-16}$	4×10^{-7}
530 °C	$5,28 \times 10^{-18}$	$3,07 \times 10^{-18}$	10^{-9}
703 °C	$1,65 \times 10^{-15}$	$9,36 \times 10^{-16}$	5×10^{-9}
704 °C	$8,54 \times 10^{-16}$	$4,85 \times 10^{-16}$	5×10^{-9}

Tableau 7 : Paramètres de simulation utilisé pour les courbes de la figure n°37.

L'excès de lacunes créé lors de l'implantation ionique pouvant accélérer la diffusion des dopants a été modélisé par un coefficient multiplicatif λ . Or les valeurs de ce paramètre sont autour de l'unité : les défauts créés lors de l'implantation ionique n'influencent donc pas la diffusion et λ est seulement un facteur correctif du coefficient de diffusion établi avec les données obtenues dans le paragraphe précédent.

En ce qui concerne le rôle de la couche de Si₃N₄ recouvrant l'échantillon, il n'y a pas d'effet notable sur la diffusion, mais elle permet de diminuer la perte de dose de 33 %. Sans cette couche la perte de dose atteint 60 % pour un recuit de 4 h à

700 °C, elle n'est plus que de 40 % avec 30 nm de Si₃N₄. Dans la simulation, cela revient à diminuer la vitesse d'exodiffusion du dopant.

V.3.3- Implantation ionique et recuits rapides

Nous avons également pu tester notre modèle sur les profils expérimentaux réalisés et publiés par Koffel et al, [125].

Dans ces échantillons, le phosphore a été introduit par implantation ionique (3×10^{14} at.cm⁻² à 30 keV ou 10^{15} at.cm⁻² à 15 keV). Ils ont ensuite été recouverts par une couche de 5 nm de SiO₂ avant d'être recuits par RTA à 550 ou 600 °C pendant des durées allant de 10 à 60 s.

Les résultats des simulations obtenues en considérant que l'ensemble des dopants est actif sont représentés sur la figure 38.

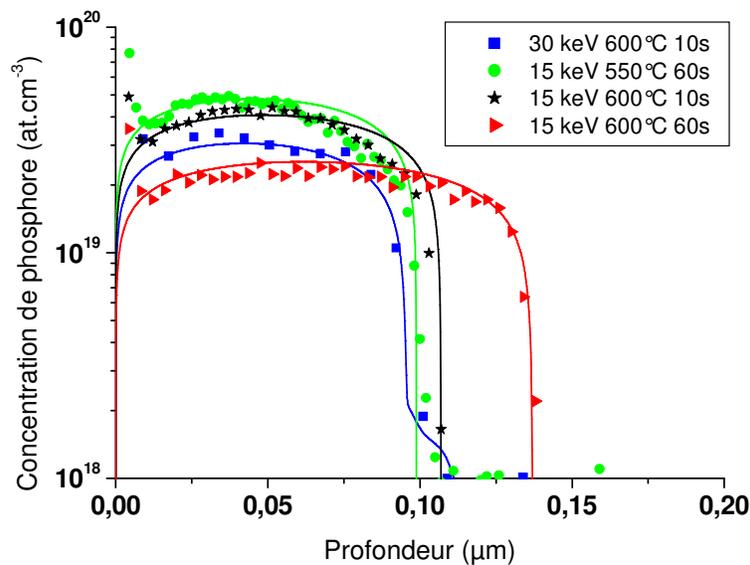


Figure 38 : Comparaison entre les profils expérimentaux et les simulations (lignes) dans le cas de recuits RTA après une implantation de phosphore à 3×10^{14} at.cm⁻² à 30 keV ou 10^{15} at.cm⁻² à 15 keV.

Les valeurs des paramètres utilisés pour l'ajustement des simulations de la figure n°38 sont regroupées dans le tableau suivant :

Echantillon	D^- ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	D^{3-} ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	h ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$)
30 keV, 600°C	$3,14 \times 10^{-16}$	$1,81 \times 10^{-16}$	5×10^{-5}
15 keV, 550°C	$5,66 \times 10^{-18}$	$3,28 \times 10^{-18}$	4×10^{-6}
15 keV, 600°C, 10s	$2,01 \times 10^{-16}$	$1,16 \times 10^{-16}$	7×10^{-5}
15 keV, 600°C, 60s	$2,14 \times 10^{-16}$	$1,23 \times 10^{-16}$	7×10^{-5}

Tableau 8 : Paramètres de simulation pour les courbes de la figure n°38.

On observe là encore un bon ajustement entre les profils expérimentaux et les courbes obtenues par simulation. Les recuits par RTA n'ont donc pas d'influence significative sur la diffusion du phosphore dans le germanium.

Il s'est toutefois avéré que ce modèle ne permettait pas de décrire la diffusion du phosphore dans le cas de très faibles bilans thermiques (10 s à 550 °C) après implantation d'une dose importante (10^{15} at.cm⁻² à 15 keV) pour lesquels la simulation indique une diffusion trop importante, voir la figure n°39 ci-après.

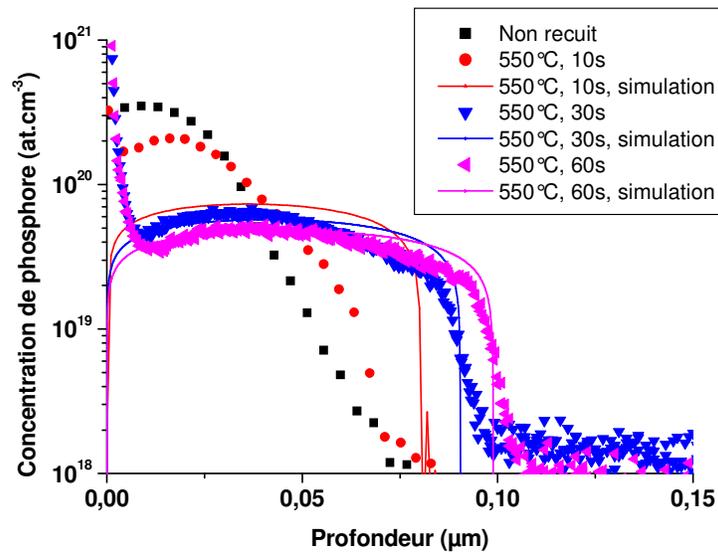


Figure 39 : Comparaison entre les profils de concentration expérimentaux et issus de simulations pour des recuits rapides à 550 °C. Notre modèle ne permet pas de simuler le recuit de 10 s.

Les paramètres utilisés lors de ces simulations sont les suivants : $D^- = 5,66 \times 10^{-18} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, $D^{3-} = 3,28 \times 10^{-18} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, $h = 4 \times 10^{-6} \text{ cm}.\text{s}^{-1}$. Les simulations des

recuits de 30 et 60 secondes sont à peu près correctes, ce qui n'est pas le cas du recuit de 10 s.

Divers essais de simulation et recherches bibliographiques nous ont amené à émettre l'hypothèse qu'une partie non négligeable du phosphore serait « électriquement désactivée » et compensée à haute concentration par des lacunes en excès et la création de centres E négativement chargés (PV^{\cdot} et PV^{\ominus}) qui captureraient des électrons libres et donc limiteraient la concentration de ceux-ci [15, 135] et par conséquent la diffusion extrinsèque, comme c'est aussi le cas dans le silicium [143, 144]. Ce phénomène ne serait que transitoire (il n'a déjà plus d'influence après un bilan thermique de 60 s à 600 °C) et proviendrait de l'implantation d'une dose importante de phosphore et des lacunes créées lors de l'implantation ionique provenant les paires interstitiels-lacunes situées sous l'interface amorphe/cristallin. Au tout début du recuit de diffusion, la concentration d'électrons libres est donc limitée par la formation de ces centres E en sursaturation. Outre la limitation apparente de la solubilité électrique du phosphore par la création de centres E, le ralentissement initial de la diffusion extrinsèque pourrait avoir d'autres causes comme un surplus d'interstitiels créés lors de l'implantation ionique ou provenant de la résorption des EOR qui, dans le germanium, sont formés d'interstitiels comme l'indique une étude récente [114]. Nous allons détailler ici les équations permettant de décrire le phénomène de limitation de la solubilité électrique.

Premièrement, l'hypothèse qui considérait que la totalité du phosphore était électriquement actif (permettant de simplifier l'équation de flux et de l'écrire sous la forme de l'équation IV.10) n'est plus valable et il faut utiliser l'équation IV.1 comme équation de flux.

Les valeurs des concentrations en centres E (simplement E^{\cdot} et doublement chargés E^{\ominus}) sont données par les équation IV.15 et IV.18:

La concentration totale de dopant et l'équation de neutralité électrique locale sont données par les équations IV.21 et IV.22 rappelées ci-dessous :

$$[C] = [C_S^+] + [E^{\cdot}] + [E^{\ominus}] \quad (\text{éq. IV.21})$$

$$n - \frac{n_i^2}{n} = [C_S^+] - [E^{\cdot}] - 2[E^{\ominus}] \quad (\text{éq. IV.22})$$

Les équations IV.15, IV.18, IV.21 et IV.22 nous permettent de déterminer la concentration d'électrons libres numériquement via l'équation suivante :

$$n^5 \times \frac{K_b[V^0]}{n^-} + n^4 \times (K_b[V^0] + 2K_b[V^0] \times \frac{C^{tot}}{n^-}) + n^3 \times (K_b[V^0]C^{tot} - K_b[V^0] \frac{n_i^2}{n^-}) + n^2 \times (1 - K_b[V^0]n_i^2) - n \times C^{tot} - n_i^2 = 0 \quad (\text{éq. V.4})$$

Ce phénomène de ralentissement apparent de la diffusion ne semblant être que transitoire, le produit $K_b[V^0]$ sera codé sous la forme : $K_b[V^0]\exp(-t/\tau)$ permettant une description phénoménologique de la décroissance rapide de la concentration de lacunes hors équilibre. Idéalement, il faudrait également prendre en compte de manière transitoire les concentrations des lacunes en excès créées lors de l'implantation ionique pour le calcul de la concentration d'électrons libres, mais ces valeurs sont également inconnues. Après le régime transitoire, quand la concentration de lacunes a repris sa concentration d'équilibre, la concentration en centres E devient négligeable et n'influence plus la diffusion.

Malheureusement, à l'heure actuelle il n'a pas été possible de réaliser les simulations de diffusion tenant compte de la « désactivation » du phosphore par les centres E à haute concentration et l'excès de lacunes suite à de nombreux problèmes de convergence. Les centres E n'ont toutefois qu'une influence limitée et réellement importante que pour le plus faible bilan thermique utilisé (voir figure 39).

Néanmoins, en faisant l'hypothèse que les concentrations de lacunes créées en excès lors de l'implantation ionique sont nettement supérieures à la concentration de centres E, on peut fortement simplifier le problème. L'équation de neutralité électrique s'écrit alors :

$$n - \frac{n_i^2}{n} = [C] - 2[V^-] - 3[V^{3-}] \quad (\text{éq. V.5})$$

Ce qui peut se formaliser phénoménologiquement de la façon suivante :

$$n - \frac{n_i^2}{n} = [C] - K_V \times \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (\text{éq. V.6})$$

K_V étant proportionnel à la concentration de lacunes créées hors équilibre et τ la constante de temps de retour à l'équilibre thermodynamique. En utilisant les mêmes valeurs pour les paramètres de diffusion que pour les simulations de la figure 39, $K_V=2 \times 10^{22}$ et $\tau = 1$ s on obtient les ajustements présentés sur la figure n°40.

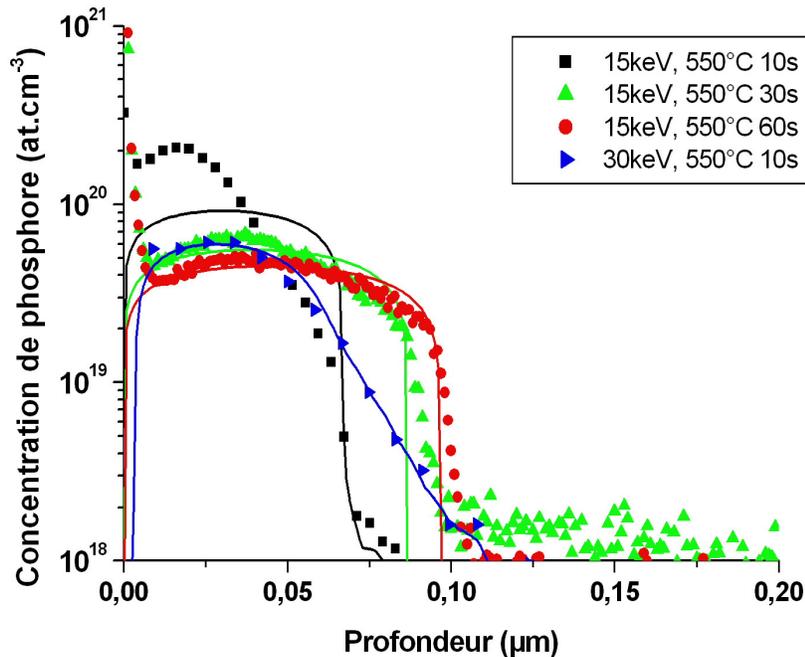


Figure 40 : Diffusion du phosphore en tenant compte de la désactivation par les lacunes en excès.

Si pour les recuits de 30 et 60 s l'évolution est minime, cette amélioration du modèle permet en revanche de convenablement simuler le recuit 30 keV (ce qui n'était pas possible précédemment) et d'un peu mieux représenter le recuit de 15 keV à 550 °C pendant 10 s, même si la forme du profil ne correspond toujours pas. D'autres phénomènes doivent être pris en compte pour simuler correctement les très faibles bilans thermiques lorsque les dopants sont présents en très grande concentration : le profil exact de température, la désactivation par les centres E en plus de celle par les lacunes, la solubilité chimique du dopant (dans notre cas on dépasse la solubilité maximale du phosphore dans le germanium qui est de 2×10^{21} at.cm⁻³) et la façon dont se résorbent les précipités de dopant ainsi qu'une possible influence des interstitiels. L'influence d'un excès d'interstitiels provenant par exemple de la dissolution des EOR et entraînant transitoirement une diminution de la concentration de lacune a également été testée. Pour décrire cette influence de

manière phénoménologique, nous avons multiplié le coefficient de diffusion effectif par un facteur $(1-\exp(-t/\tau))$, le meilleur ajustement a été obtenu avec $\tau = 10$ s et donne une courbe similaire à celle présentée sur la figure n°40.

V.3.4- Conclusion sur la diffusion du phosphore dans le germanium

Cette étude sur la diffusion du phosphore dans le germanium nous a permis de recueillir un certain nombre d'informations sur la diffusion du phosphore, l'influence des défauts d'implantations et surtout le coefficient de diffusion. Nous allons ici regrouper ces différents résultats.

V.3.4.1- Influence de l'encapsulation sur la diffusion

Contrairement aux informations que l'on peut trouver dans les références [35], [98] et [116], d'après nos résultats, l'encapsulation du germanium par du SiO_2 ou du Si_3N_4 n'influence pas la diffusion du dopant et permet seulement de limiter la perte de dose (de 33 % pour une couche de 30 nm de Si_3N_4). Dans les simulations, cela se traduit par une diminution de la vitesse d'exodiffusion. Le fait de limiter la perte de dose augmente la quantité de dopant dans l'échantillon, ce qui est une bonne chose pour la réalisation de zones fortement dopées, mais cela entraîne aussi une diffusion extrinsèque plus importante et donc la formation de la jonction à une plus grande profondeur. D'où l'importance encore une fois de bien contrôler les recuits d'activation et de diffusion des dopants.

En plus de réduire la perte de dose, l'encapsulation permet aussi de protéger la surface du matériau d'éventuelles traces d'oxygène ou d'azote lors du recuit.

V.3.4.2- Coefficient de diffusion du phosphore dans le germanium

Les différentes valeurs obtenues pour le coefficient de diffusion ont été placées sur une courbe d'Arrhenius et s'alignent sur une seule droite pour toutes les conditions expérimentales utilisées (voir figure n°41) ce qui prouve bien que les

défauts d'implantation, les recuits rapides ou les couches de SiO₂ et de Si₃N₄ déposées n'ont pas d'influence appréciable sur la diffusion du phosphore dans le germanium.

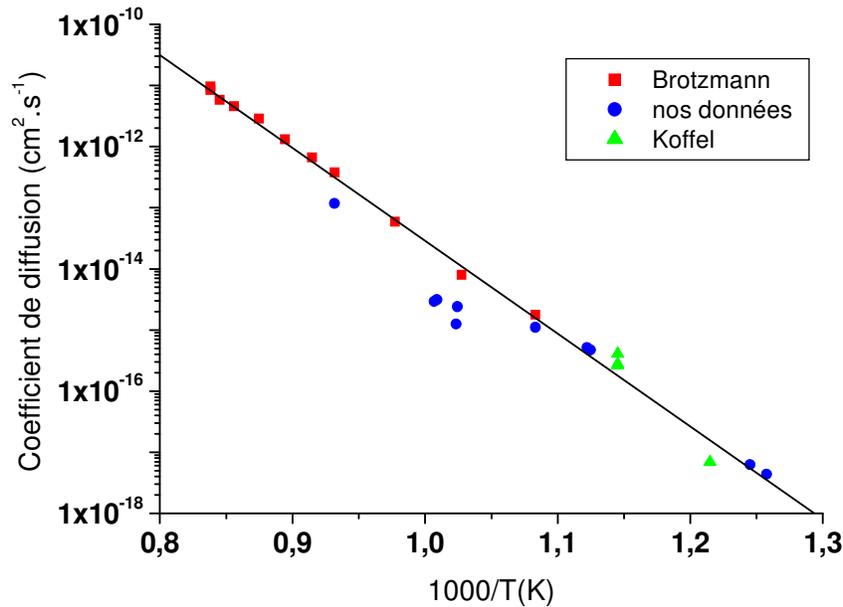


Figure 41 : Coefficient de diffusion du phosphore dans le germanium pour différents protocoles expérimentaux.

Seuls les points pour nos recuits à 700 °C s'éloignent de la courbe et n'ont pas été pris en compte pour la détermination de la formule donnant le coefficient de diffusion (voir éq. V.7). L'écart observé pour ces points peut avoir plusieurs origines, comme une légère gravure de la surface d'où résulterait une diffusion apparente plus faible ou encore un mauvais réglage de la température.

Selon cette courbe, la loi d'Arrhenius trouvée pour une diffusion intrinsèque, pour une température comprise entre 500 et 920 °C, est la suivante :

$$D_i = 45,4 \times \exp\left(\frac{-3,016}{kT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq. V.7})$$

Cette valeur est très proche des résultats les plus récemment publiés (voir figure n°42 ci-dessous) tout en étant valable sur une plus grande plage de

température, ce qui augmente la précision sur la valeur de l'énergie d'activation. La valeur de notre enthalpie d'activation est également très proche des 2,98 eV obtenus théoriquement par Chroneos et al., [31].

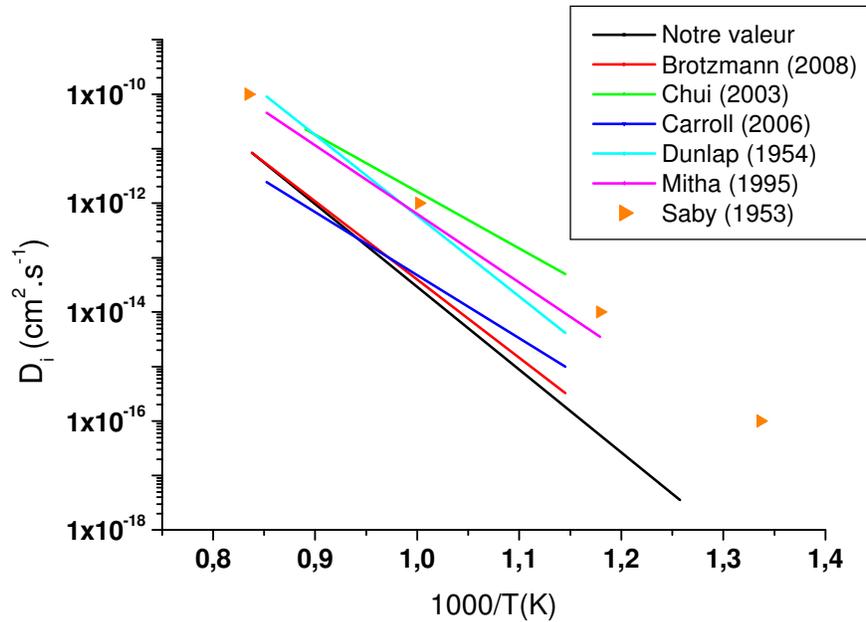


Figure 42 : Comparaison entre la valeur du coefficient de diffusion du phosphore obtenue dans cette étude et des valeurs provenant de la littérature (d'après les références [20], [21], [29], [33], [71] et [85]).

Les coefficients de diffusion via les deux états de charge effectifs de la lacune ont également été déterminés (sans tenir compte des points autour de 700 °C) à partir des figures 43 et 44, et sont respectivement donnés par les équations V.8 et V.9 pour les lacunes doublement et triplement négativement chargées effectives :

$$D^{\cdot\cdot} = 9,53 \times \exp\left(\frac{-2,919}{kT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq. V.8})$$

$$D^{3\cdot\cdot} = 5,47 \times \exp\left(\frac{-2,918}{kT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq. V.9})$$

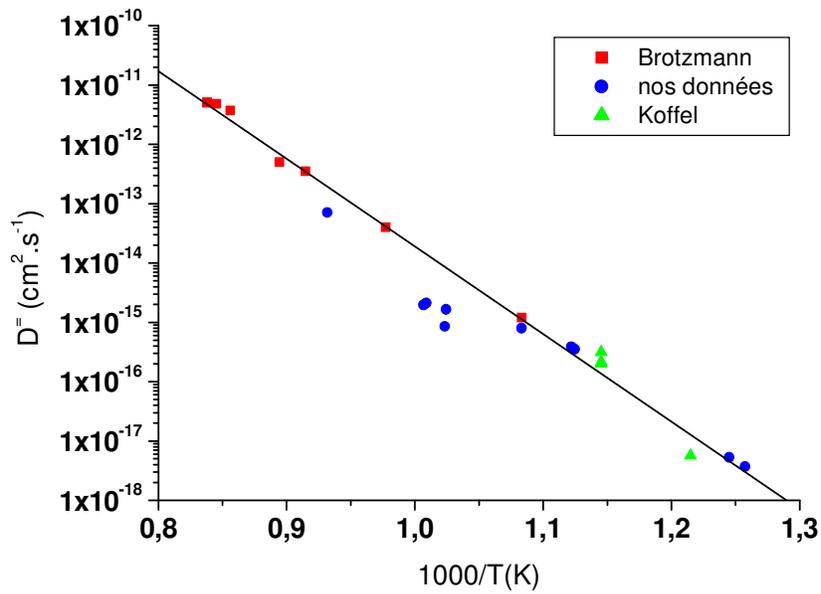


Figure 43 : Détermination de la valeur de la vitesse de diffusion via la lacune doublement chargée pour le phosphore.

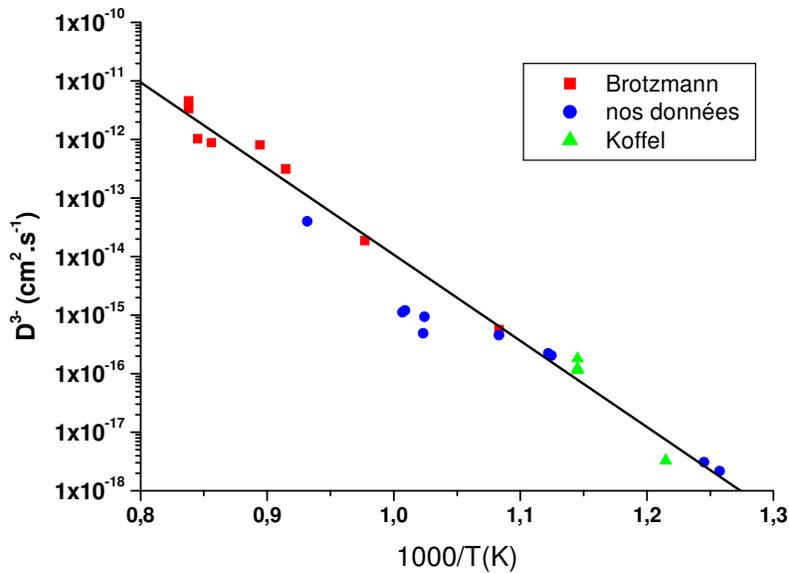


Figure 44 : Détermination de la valeur de la vitesse de diffusion via la lacune triplement chargée effective pour le phosphore.

On peut remarquer que les énergies d'activation sont sensiblement les mêmes et que les coefficients de diffusions via les différents états de charge de la lacune ne sont séparés que d'un facteur 2. Il n'y a donc pas prédominance d'un état de charge

sur l'autre pour la diffusion du phosphore, même si dans le cas d'une diffusion extrinsèque la diffusion via la lacune triplement chargée effective va s'effectuer plus rapidement à cause du terme en $(n/n_i)^3$ qui accélère fortement la diffusion et qui explique les profils de distribution carrés de la littérature [33, 78, 82].

V.3.4.3- Influence des défauts d'implantation

Nos résultats montrent que les défauts créés lors de l'implantation ionique n'ont pas d'influence sur la diffusion du phosphore dans le germanium dès lors que le bilan thermique est suffisamment important car on observe une courbe unique sur l'ensemble de la plage de température. En revanche, pour les très faibles bilans thermiques (inférieurs à 550 °C pendant 60 s) lorsque le phosphore est présent en grande concentration, on observe un ralentissement de la diffusion extrinsèque qui pourrait provenir de la compensation du phosphore par la création de centres E accepteurs et les lacunes créées lors de l'implantation ionique. Ce ralentissement est favorable pour la réalisation de jonctions fines.

V.4- Diffusion de l'arsenic dans le germanium

Pour l'arsenic, nous présenterons des résultats dans les cas où le dopant a été introduit en phase vapeur et dans le cas d'une implantation ionique avec un bilan thermique important.

V.4.1- Cas où le dopant est introduit en phase vapeur

Comme pour le phosphore, nous avons repris les courbes expérimentales publiées par Brotzmann et Bracht [33], pour lesquelles les profils de concentration ont été établis à l'aide de mesures SRP. On obtient à nouveau de bons ajustements entre les profils expérimentaux et les simulations comme illustré sur la figure n°45, que ce soit pour une diffusion intrinsèque (en noir) ou pour une diffusion extrinsèque (en vert).

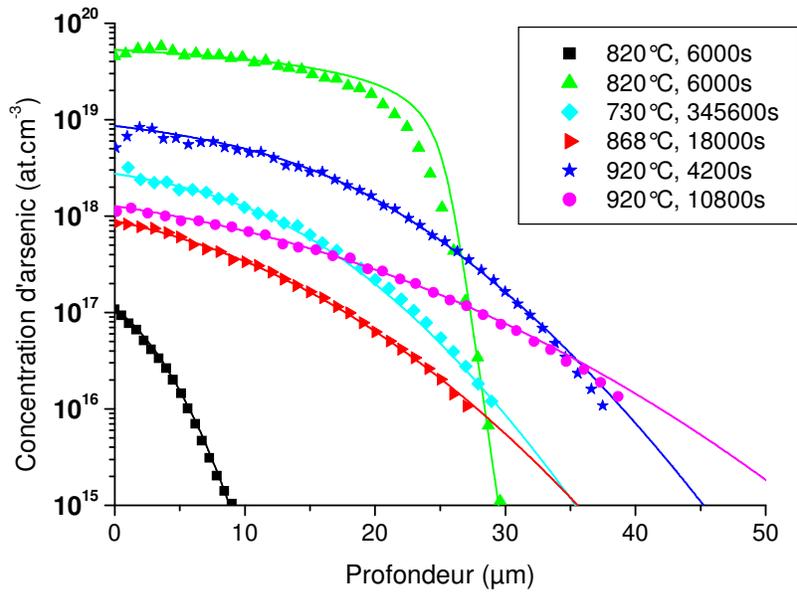


Figure 45 : Comparaison entre les profils expérimentaux de concentration d'arsenic provenant de [33] et nos simulations.

Les paramètres utilisés dans ces simulations sont :

Echantillon	C_0 (at.cm ⁻³)	D_i (cm ² .s ⁻¹)	$D^=$ (cm ² .s ⁻¹)	D^{3-} (cm ² .s ⁻¹)
820 °C (noir)	$1,1 \times 10^{17}$	$9,51 \times 10^{-12}$		
820 °C (vert)	$5,3 \times 10^{19}$		$1,08 \times 10^{-11}$	$4,39 \times 10^{-13}$
730 °C	$2,75 \times 10^{18}$	$1,27 \times 10^{-12}$		
868 °C	$8,9 \times 10^{17}$	$3,24 \times 10^{-11}$		
920 °C, 4200s	$8,6 \times 10^{18}$	$1,44 \times 10^{-10}$		
920 °C, 10800s	$1,27 \times 10^{18}$	$1,11 \times 10^{-10}$		

Tableau 9 : Paramètres utilisés pour les simulations de la figure n°45.

Ces résultats nous permettront de déterminer si les défauts d'implantation influencent ou non la diffusion de l'arsenic dans le germanium.

V.4.2- Cas de l'implantation ionique

Nous allons maintenant confronter notre modèle de diffusion aux profils expérimentaux réalisés dans le cas d'une implantation ionique. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-dessous. On observe de bons ajustements entre les courbes simulées et les profils de concentration obtenus expérimentalement.

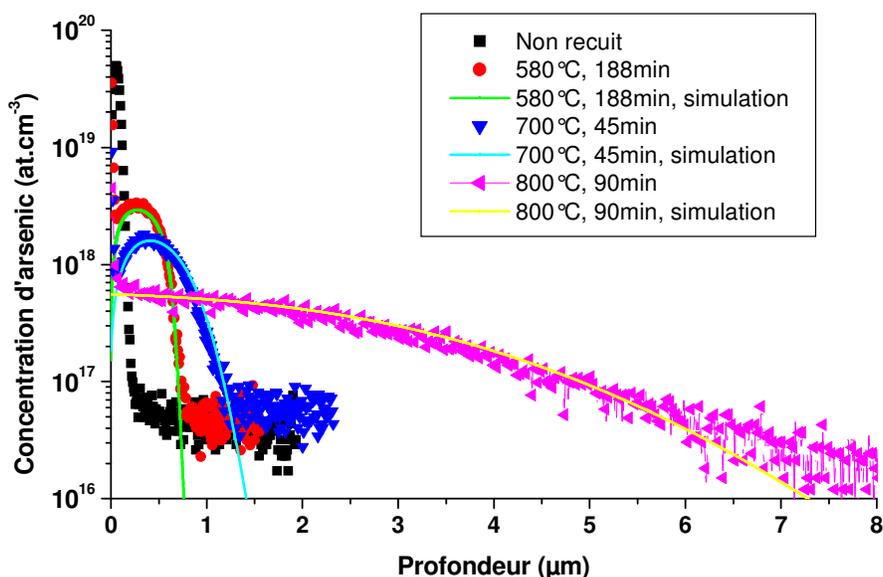


Figure 46 : Comparaison entre les profils de concentration d'arsenic expérimentaux et simulés dans le cas d'une implantation ionique.

Les paramètres de simulation utilisés pour ces courbes sont :

Echantillon	D^- ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	D^{3-} ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	h ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$)	C_0 ($\text{at}.\text{cm}^{-3}$)
580 °C	$4,64 \times 10^{-15}$	$9,56 \times 10^{-17}$	$1,9 \times 10^{-8}$	0
700 °C	$1,74 \times 10^{-13}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$8,2 \times 10^{-8}$	0
800 °C	$4,58 \times 10^{-12}$	$6,76 \times 10^{-13}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$5,8 \times 10^{17}$

Tableau 10 : Valeurs des paramètres de simulation utilisés pour les courbes de la figure n°46.

L'échantillon recuit à 800 °C ayant été recuit dans une ampoule scellée, il faut prendre en compte la pression partielle d'arsenic qui va s'établir à l'intérieur de celle-ci et qui est modélisée par une concentration de surface non nulle.

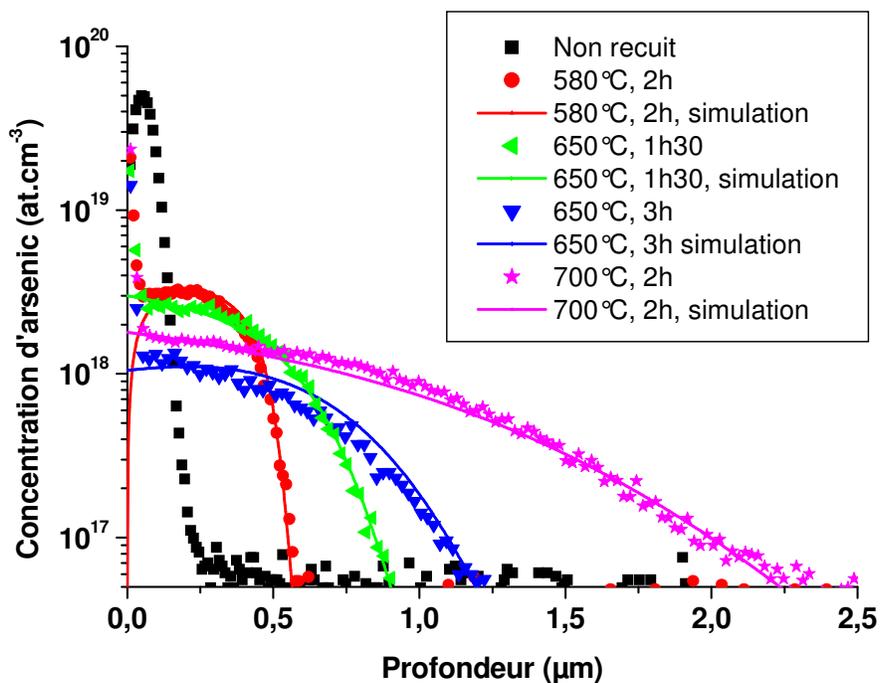


Figure 47 : Comparaison entre les profils de concentration expérimentaux et simulés lors d'une implantation ionique pour des échantillons encapsulés.

Echantillon	D^{\pm} ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	D^{3-} ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	h ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$)	C_0 ($\text{at}.\text{cm}^{-3}$)
580 °C	$3,87 \times 10^{-15}$	$9,57 \times 10^{-17}$	8×10^{-8}	0
650 °C, 1h30	$4,07 \times 10^{-14}$	$2,4 \times 10^{-15}$	5×10^{-6}	3×10^{18}
650 °C, 3h	$4,65 \times 10^{-14}$	$4,81 \times 10^{-15}$	8×10^{-7}	$1,05 \times 10^{18}$
700 °C	$4,28 \times 10^{-13}$	$2,03 \times 10^{-14}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{18}$

Tableau 11 : Paramètres de simulation utilisés pour les courbes de la figure n° 47.

Comme pour le phosphore, la couche de Si_3N_4 limite l'évaporation de l'arsenic. Dans le cas présent où l'implantation est plus proche de la surface et l'évaporation plus importante, cette couche de Si_3N_4 retient en partie celui-ci à l'interface avec le germanium, ce qui peut se modéliser par une concentration de surface non nulle.

V.4.3- Conclusion sur la diffusion de l'arsenic dans le germanium

A l'instar du phosphore, les défauts d'implantation et l'encapsulation par une couche de Si_3N_4 n'ont pas d'effet significatif sur la diffusion de l'arsenic. Lors de l'implantation d'une plus grande concentration d'arsenic on atteint sa limite de solubilité dans le germanium et le dopant risque de précipiter. La formation de centres E désactivant et compensant l'activation électrique de l'arsenic est donc peu probable.

Les différentes valeurs obtenues pour le coefficient de diffusion de l'arsenic dans le germanium ont été placées sur une courbe d'Arrhenius et s'alignent sur une seule droite (voir figure n°48) pour l'ensemble des conditions expérimentales (dopage en phase vapeur, implantation ionique et recuit avec des échantillons encapsulés ou non). Cet alignement prouve que l'encapsulation et les défauts d'implantation n'influencent pas la diffusion de l'arsenic dans le germanium.

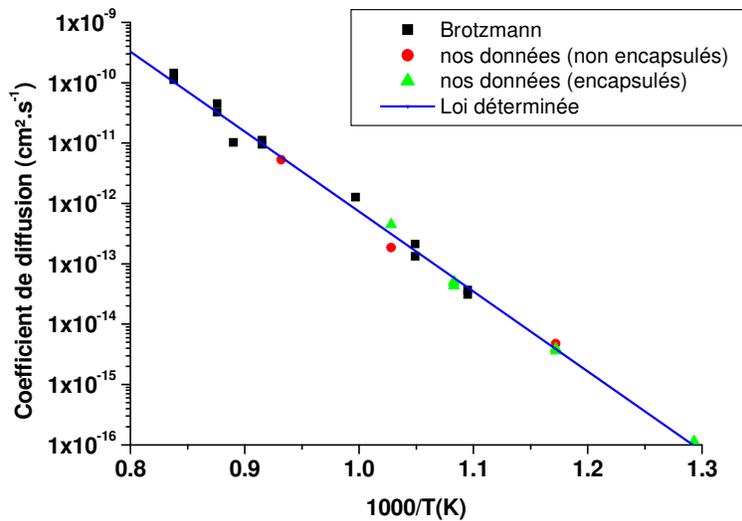


Figure 48 : Coefficient de diffusion de l'arsenic dans le germanium.

L'expression obtenue pour le coefficient de diffusion intrinsèque de l'arsenic dans le germanium pour une température allant de 500 à 920 °C est :

$$D_i = 12,85 \times \exp\left(\frac{-2,629}{kT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq. V.10})$$

Si l'on compare nos résultats à ceux de la littérature, on obtient la figure suivante :

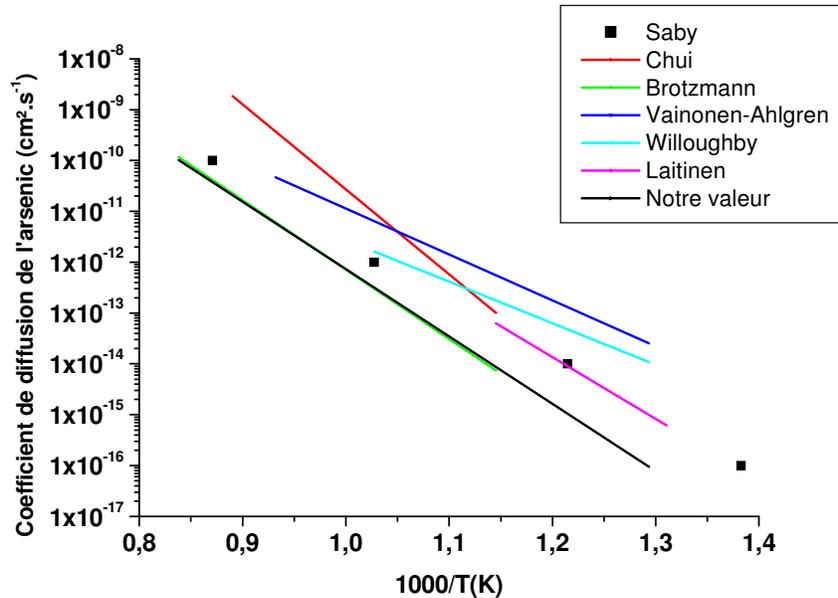


Figure 49 : Comparaison entre notre valeur obtenue pour le coefficient de diffusion de l'arsenic dans le germanium et les valeurs présentes dans la littérature (références [21], [30], [33], [85], [94] et [96]).

Notre valeur pour l'enthalpie d'activation de la diffusion (2,629 eV) est également en accord avec la valeur de 2,64 eV déterminée par Chronos [31] à l'aide d'une méthode de calcul théorique.

Les coefficients de diffusion via les deux états de charge effectifs de la lacune ont aussi été déterminés et sont donnés par les équations V.11 et V.12, respectivement pour les lacunes doublement et triplement chargées effectives. Les valeurs expérimentales sont reportées sur les figures 50 et 51.

$$D^{\bar{}} = 6,82 \times \exp\left(\frac{-2,583}{kT}\right) \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq. V.11})$$

$$D^{3-} = 1017 \times \exp\left(\frac{-3,217}{kT}\right) \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq. V.12})$$

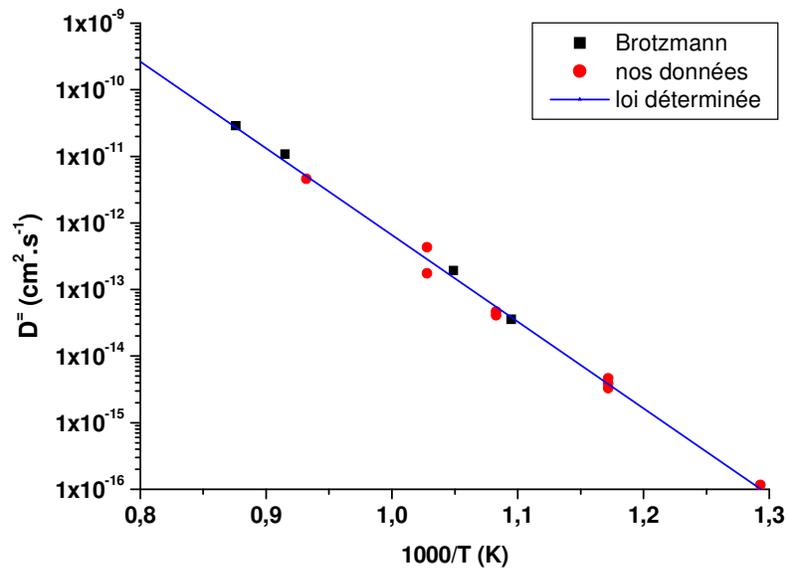


Figure 50 : Détermination de la valeur de la vitesse de diffusion via la lacune doublement chargée pour l'arsenic.

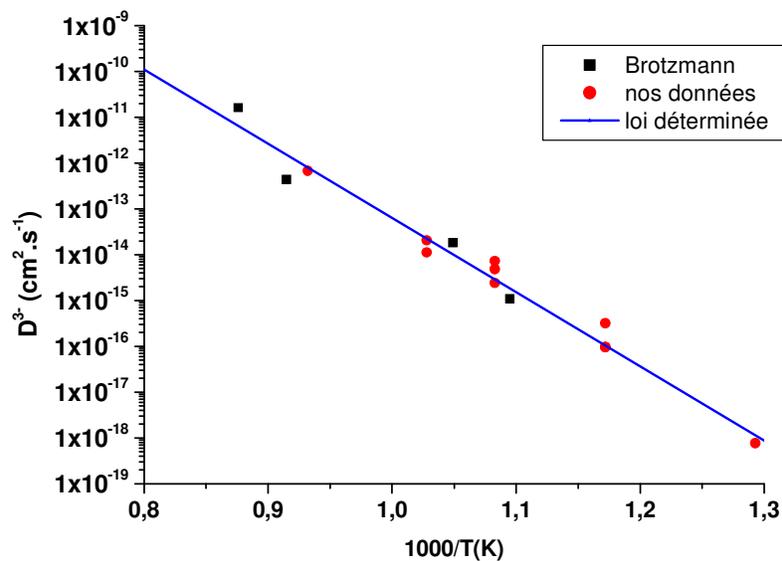


Figure 51 : Détermination de la valeur de la vitesse de diffusion via la lacune triplement chargée effective pour l'arsenic.

On remarque que pour la plupart des valeurs de concentration de dopant et/ou de température, le terme $D^{3-} (n/ni)^3$ est inférieur à la partie en $D^- (n/ni)^2$ (voir figure n°52). Et donc, dans certains cas, ce dernier terme peut être suffisant pour décrire

correctement la diffusion du dopant dans le germanium dans une certaine gamme de conditions expérimentales, comme celles utilisées par exemple dans la référence [59].

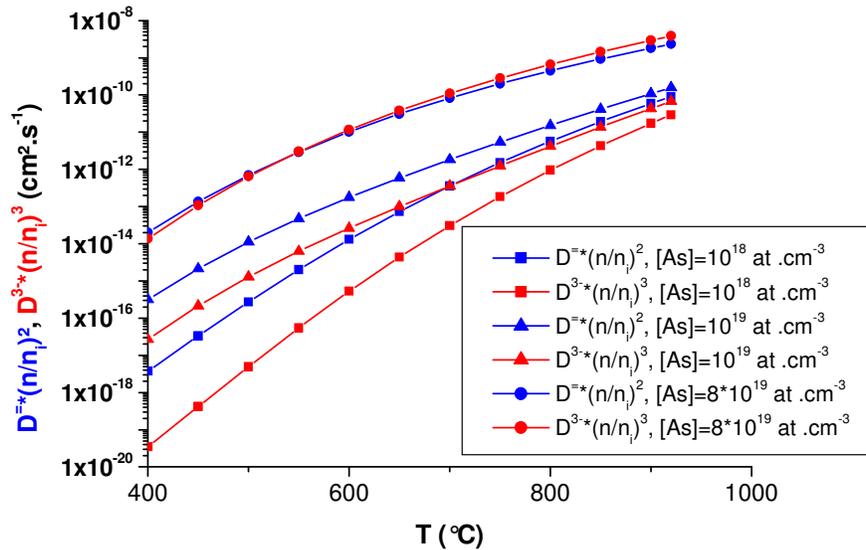


Figure 52 : Comparaison des différentes contributions du coefficient de diffusion de l'arsenic dans le germanium en fonction de la température pour quelques concentrations de dopant. Les symboles représentent les valeurs calculées.

Cette figure illustre parfaitement que pour de basses températures (inférieures à 600 °C) ou des concentrations inférieures ou égales à 10^{19} at.cm⁻³, le terme principal pour la diffusion de l'arsenic est $D^{*}x(n/n_i)^2$ qui va permettre à lui seul une simulation correcte de la diffusion. Notre modèle n'est donc pas en désaccord avec le modèle usuel, tout dépend des conditions expérimentales utilisées.

V.5- Cas de la diffusion de l'antimoine

Pour l'antimoine, nous disposons seulement de résultats dans le cas d'une diffusion à partir d'une source gazeuse grâce aux courbes expérimentales de Brotzmann et Bracht [33] établies par des mesures SIMS et SRP. Rappelons que l'antimoine n'est de toutes façons pas un bon candidat pour l'implantation ionique dans le germanium (voir II.2.5.6).

On peut comparer les profils de concentration expérimentaux et ceux obtenus par simulation sur les figures n°53 et 54. On observe un bon ajustement entre les symboles représentant le profil expérimental et les courbes obtenues par simulations dans les cas intrinsèques et extrinsèques, ainsi qu'une bonne évolution avec le temps (figure 53).

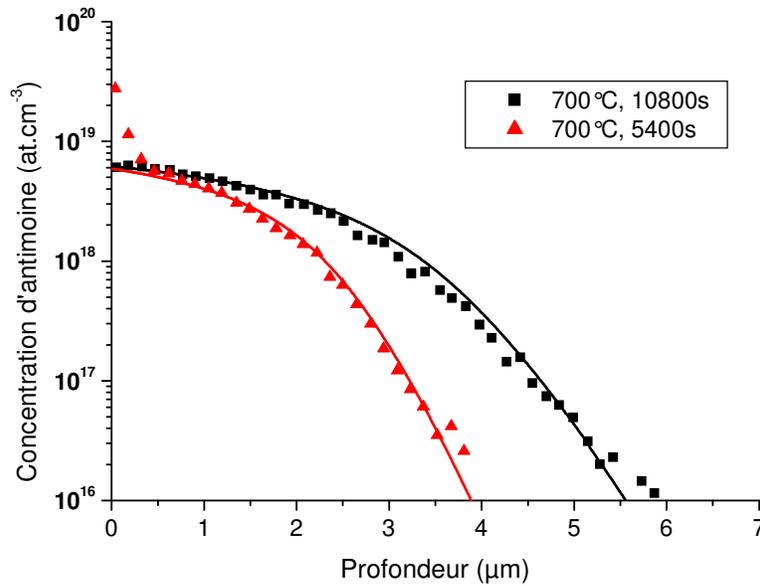


Figure 53 : Evolution dans le temps des profils de concentration d'antimoine dans le germanium dans le cas d'une diffusion extrinsèque.

Les paramètres utilisés pour ces simulations ont pour valeur : $C_0=5,9 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$ pour le recuit de 5400 s et $C_0=6,5 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$ pour le recuit de 10800 s ; pour les deux recuits : $D^-=9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $D^3-=1,08 \times 10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

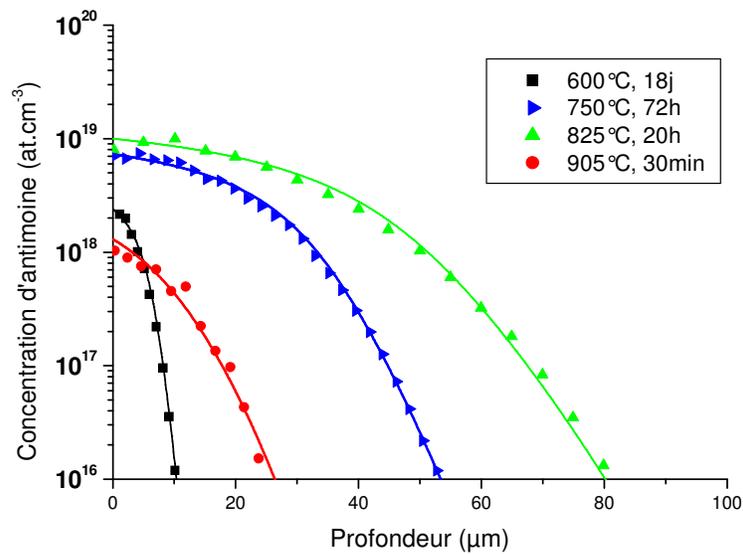


Figure 54 : Comparaison entre les profils de concentration expérimentaux et ceux provenant de nos simulations.

Les valeurs des paramètres utilisés pour ces simulations sont résumées dans le tableau suivant :

Echantillon	C_0 (at.cm ⁻³)	D_i (cm ² .s ⁻¹)	$D^=$ (cm ² .s ⁻¹)	D^{3-} (cm ² .s ⁻¹)
600°C	$2,4 \times 10^{18}$		$2,75 \times 10^{-14}$	$2,6 \times 10^{-15}$
750°C	$7,3 \times 10^{18}$		$2,1 \times 10^{-12}$	$1,64 \times 10^{-12}$
825°C	10^{19}		$1,2 \times 10^{-11}$	$1,79 \times 10^{-11}$
905°C	$1,3 \times 10^{18}$	$2,62 \times 10^{-10}$		

Tableau 12 : Valeurs des différents paramètres de simulation utilisés pour la diffusion de l'antimoine dans le germanium.

Les points expérimentaux (reportés sur la figure n°55) s'alignent parfaitement sur une courbe d'Arrhenius. Ils nous ont permis de déterminer le coefficient de diffusion de l'antimoine dans le germanium. Celui-ci est donné par la formule suivante pour une température variant de 600 à 920 °C :

$$D_i = 28,5 \times \exp\left(\frac{-2,598}{kT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq. V.13})$$

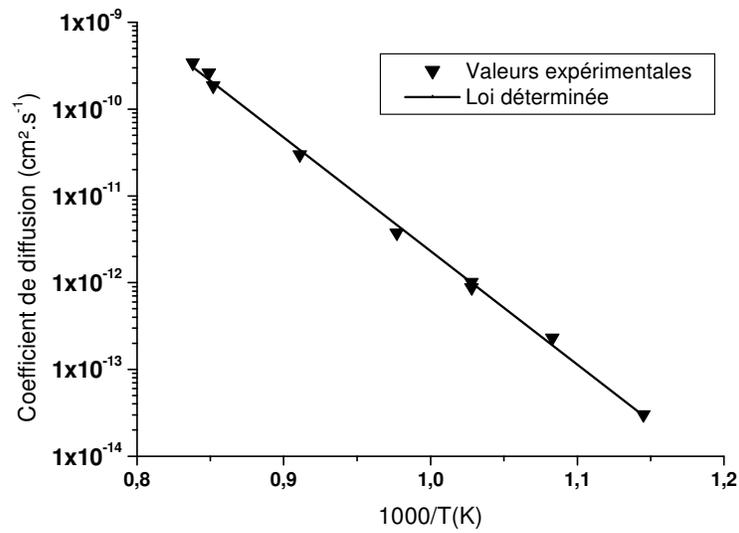


Figure 55 : Valeur du coefficient de diffusion de l'antimoine dans le germanium entre 600 et 920°C.

Le coefficient de diffusion obtenu est pratiquement le même que celui donné par Brotzmann et Bracht [33] et très proche des valeurs publiées par un certain nombre d'autres auteurs. Les différents coefficients de diffusion de l'antimoine dans le germanium sont représentés sur la figure 56 ci-dessous. Ils proviennent des références [24], [30], [33], [49], [71], [85] et [98].

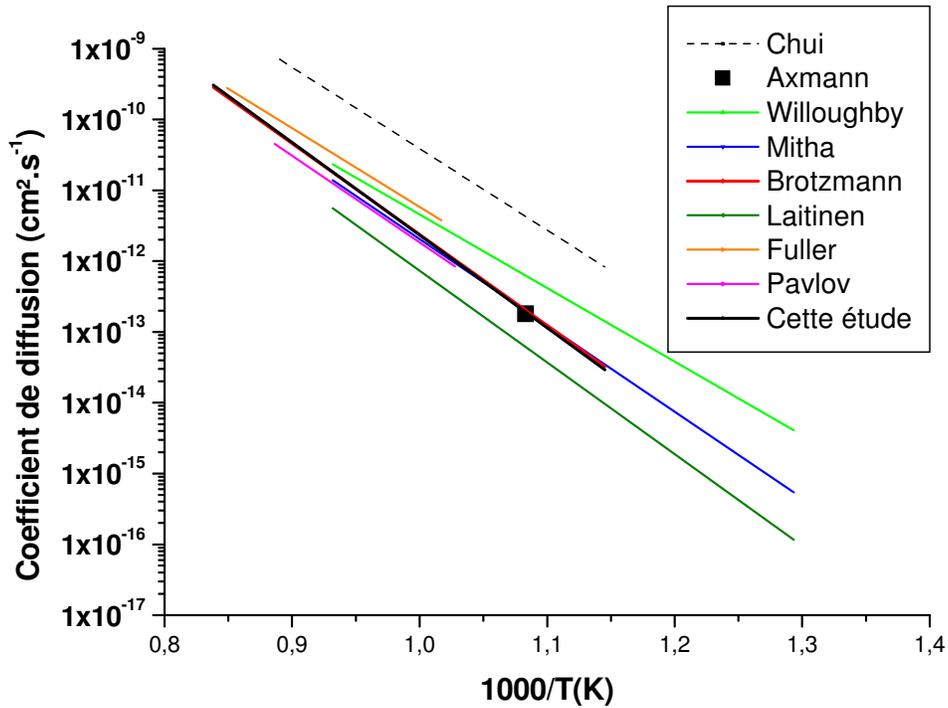


Figure 56 : Comparaison entre notre valeur du coefficient de diffusion de l'antimoine dans le germanium et des valeurs issues de la littérature.

Nous avons également déterminé les valeurs des coefficients de diffusion via les deux états de charge effectifs de la lacune, mais la fiabilité de ces résultats peut être remise en cause vu qu'un nombre limité de profils laisse apparaître une diffusion extrinsèque. Les valeurs expérimentales sont reportées sur les figures 57 et 58. On a trouvé les lois suivantes pour D^{\cdot} et $D^{3\cdot}$:

$$D^{\cdot} = 0,181 \times \exp\left(\frac{-2,205}{kT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq. V.14})$$

$$D^{3\cdot} = 2,08 \times 10^4 \times \exp\left(\frac{-3,302}{kT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq. V.15})$$

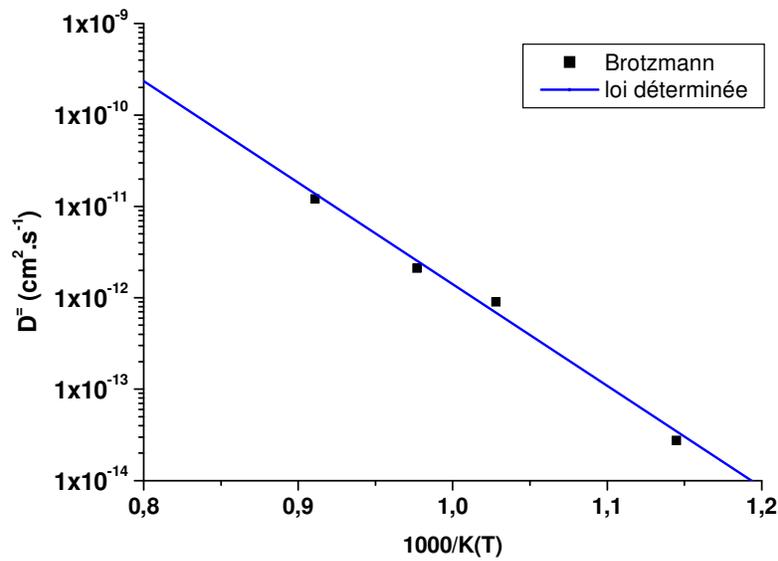


Figure 57 : Détermination de la valeur de la vitesse de diffusion via la lacune doublement chargée pour l'antimoine.

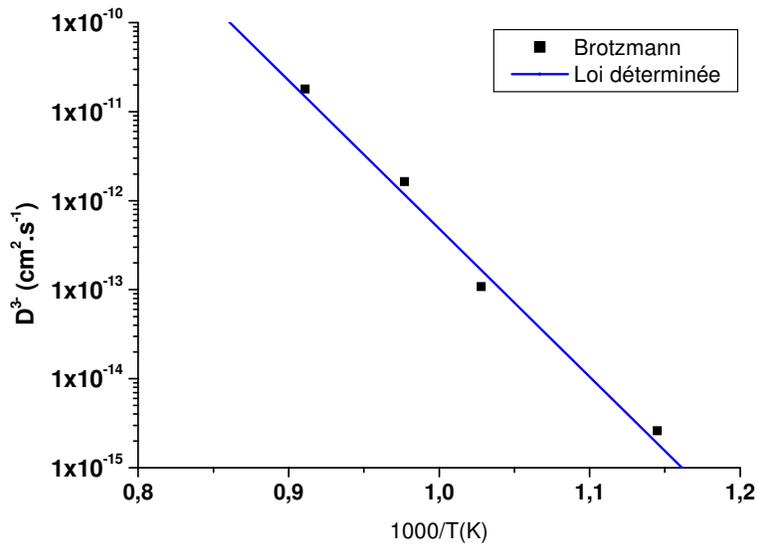


Figure 58 : Détermination de la valeur de la vitesse de diffusion via la lacune triplement chargée effective pour l'antimoine.

Contrairement au phosphore, les deux coefficients de diffusion sont ici très différents et $D^-(n/n_i)^2$ est prédominant pour des températures inférieures à 700 °C. On est dans un cas similaire à celui de l'arsenic, le terme en D^{3-} ne joue un rôle significatif qu'à haute température comme illustré sur la figure suivante.

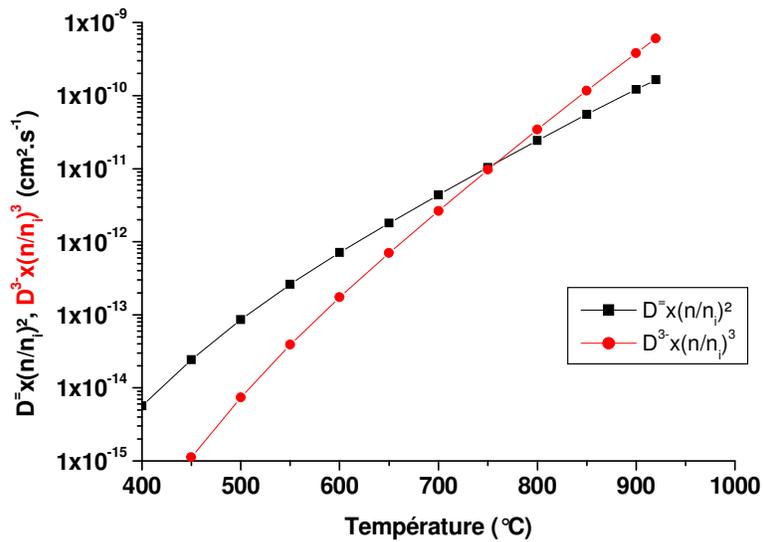


Figure 59 : Comparaison des vitesses de diffusion via les lacunes doublement et triplement chargées pour une concentration d'antimoine de 10^{19} at.cm⁻³. Les symboles correspondent aux valeurs calculées.

Pour une éventuelle influence des défauts d'implantation, des recuits rapides ou d'une encapsulation, il serait logique de penser que l'antimoine se trouve dans le même cas de figure que l'arsenic et le phosphore.

V.6- Résumé sur la diffusion des dopants dans le germanium

Nous allons dans cette partie résumer les résultats de notre étude sur la diffusion du gallium, de l'indium, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine dans de germanium.

V.6.1- Le gallium et l'indium

Les diffusions du gallium et de l'indium dans le germanium s'effectuent donc via les lacunes neutres et doublement chargées négativement. Contrairement aux dopants de type N, la diffusion du gallium ou de l'indium implanté subit un transitoire en début de recuit, d'autant plus important que celui-ci s'effectue à basse

température. Ce transitoire est très certainement dû aux défauts liés à l'implantation ionique. Celui-ci accélère la diffusion du gallium à 500 et 700 °C alors qu'il semble ne plus avoir d'effet sensible dans le cas d'un recuit à 800 °C. Ces défauts influencent de manière visible un recuit de 42 jours à 550 °C après une implantation d'indium.

V.6.2- Les dopants de type N

L'introduction de la lacune triplement chargée négativement effective dans le modèle de diffusion des dopants dans le germanium nous a donc permis de décrire correctement la diffusion de ceux-ci dans des conditions expérimentales très différentes. Cette idée novatrice est justifiée à la fois par des études théoriques et des observations expérimentales. Elle permet d'expliquer les profils de concentration expérimentaux carrés ainsi que la grande dispersion des valeurs dans la littérature. En effet, en cherchant à modéliser la diffusion des dopants de type N avec uniquement une dépendance quadratique pour la densité d'électrons libres, les différents auteurs ont multiplié le vrai coefficient de diffusion par un rapport n/n_i qui peut changer suivant les conditions expérimentales. Ils ont donc obtenu des coefficients de diffusion qui peuvent être de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celui déduit en utilisant notre modèle.

Cette étude nous a permis de déterminer les coefficients de diffusion du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine dans le germanium. Ils sont donnés par les équations V.7, V.10 et V.13 respectivement. On observe une décroissance de l'énergie d'activation de la diffusion lorsque la taille du dopant augmente.

Nous n'avons pas observé d'influence de la couche protectrice ou des recuits rapides sur la diffusion et les défauts d'implantation (ou liés à celle-ci) n'auraient éventuellement une influence sur la diffusion que dans le cas de l'implantation d'une grande quantité de dopant combinée avec un très faible bilan thermique. Ces défauts résultants de l'implantation entraîneraient la création de centres E qui viendraient compenser le dopage.

Pour le mécanisme microscopique de la diffusion, nous ne pouvons pas trancher entre un échange simple et une diffusion par paire, la description phénoménologique utilisant les lacunes doublement et triplement chargées effectives donnant les mêmes résultats. Dans le cas du phosphore, aucun des deux états de

charge de la lacune ne prédomine pour la diffusion, alors que dans le cas de l'arsenic, la diffusion s'effectue prioritairement via la lacune doublement chargée, il en est de même pour l'antimoine lorsque la température est inférieure à 700°C (comme illustré sur les figures n°52 et 59).

Cependant, une couche de Si_3N_4 ou de SiO_2 encapsulant l'échantillon permet de protéger la surface de ce dernier tout en limitant la perte de dose par évaporation (sans toutefois la supprimer), ce qui peut provoquer une concentration de dopant non nulle en surface. Ce phénomène doit être pris en compte lors des simulations.

V.7- Interprétation physique des résultats sur la diffusion

Que ce soit par échange simple, ou via les centres E, la diffusion des dopants de type N mettrait donc en jeu les lacunes doublement et triplement chargées effectives. L'énergie d'activation de diffusion peut être décomposée entre la somme de l'enthalpie de création de la lacune et son enthalpie de diffusion, moins l'énergie de liaison entre la lacune et le dopant. Or, nous avons vu dans le paragraphe II.2.4 que l'auto-diffusion du germanium s'effectuait via les lacunes doublement chargées. L'énergie d'activation de l'auto-diffusion étant la somme de l'enthalpie de création de la lacune et de son enthalpie de diffusion, et valant 3,13 eV d'après Hüger [58], on va pouvoir en déduire les énergies de liaison entre les lacunes doublement chargées et les différents dopants de type N à partir des équations V.8, V.11 et V.14.

On obtient donc une énergie de liaison de 0,21 eV entre la lacune doublement chargée et les atomes de phosphore, 0,55 eV dans le cas de l'arsenic et 0,92 eV pour l'antimoine. L'augmentation de cette énergie de liaison peut, *a posteriori*, sembler logique vu que plus un atome est gros, plus il a besoin de place et donc de lacunes autour de lui.

Puisque la diffusion du gallium et de l'indium s'effectue uniquement via les lacunes neutres et doublement chargées, l'existence de la lacune simplement chargée est remise en cause. Cet état de charge pourrait être un centre U négatif. Si l'on considère les énergies des niveaux introduits par les lacunes dans la bande interdite calculées par Coutinho et al., [128], l'écart entre les niveaux $V^{-/0}$ et $V^{-/-}$ n'est

que de 30 meV ce qui est inférieur à la valeur de kT à 500 °C (environ 70 meV). L'écart entre les deux niveaux n'est donc pas une barrière pour les porteurs et tout se passe comme si la lacune simplement chargée était un centre U négatif. On ne peut donc pas trancher sur le fait que la lacune simplement négativement chargée soit un centre U négatif ou non, mais l'on peut dire toutefois que c'est au moins un pseudo centre U négatif car aux températures utilisées pour les recuits de diffusion tout se passe comme si celle-ci était un centre U négatif.

Conclusion générale et perspectives

Au commencement de cette thèse, l'intérêt pour le germanium en tant que matériau semi-conducteur apparaissait à nouveau après les années 1950, le nombre de travaux sur la diffusion des dopants était limité et notre savoir insuffisant pour permettre la réalisation de jonctions performantes d'autant que les valeurs contenues dans la littérature étaient souvent différentes et les mécanismes de diffusion mal connus.

Nous avons ici étudié la diffusion du gallium, de l'indium, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine dans diverses conditions expérimentales (dopage par phase gazeuse ou implantation ionique, encapsulation ou non des échantillons, recuits rapides ou au four classique) dans le but d'en déterminer les coefficients de diffusion et l'influence des diverses techniques. Nous avons commencé par montrer que le modèle de diffusion couramment utilisé était insuffisant pour décrire la diffusion des dopants de type N dans le germanium. La physique des défauts ponctuels du germanium nous a permis de mettre en place un nouveau modèle, utilisant pour la première fois la lacune triplement chargée effective du germanium (correspondant soit à une lacune triplement chargée libre, soit à un centre E doublement chargé) et décrivant correctement la diffusion des dopants dans ce matériau, et ce, dans une large palette de conditions expérimentales. Les coefficients de diffusion des divers éléments dopants ont été déterminés.

Il s'est avéré que l'encapsulation de l'échantillon par une couche de SiO_2 ou de Si_3N_4 ne modifiait pas de façon appréciable la diffusion des dopants. Cette couche de SiO_2 ou de Si_3N_4 n'empêche pas l'exodiffusion, mais permet de la ralentir et de protéger la surface du matériau. Il en est de même pour les différents types de recuits (four classique ou RTA) dont l'influence sur la diffusion du phosphore n'est pas sensible. Les défauts liés à l'implantation ionique ont un effet très limité sur la diffusion des dopants de type N, mais peuvent augmenter de plusieurs ordres de grandeur le coefficient de diffusion du gallium à 500 °C, même après un recuit d'une heure. Cette accélération n'est plus sensible à une température de 800 °C.

Ce modèle faisant intervenir la lacune triplement chargée effective nous permet de décrire de façon fidèle la diffusion des dopants de type N dans le germanium. L'utilisation d'uniquement deux états de charge de la lacune (à savoir le neutre et le doublement chargé) pour décrire la diffusion du gallium et de l'indium dans le germanium laisse à penser que la lacune simplement chargée est un centre U négatif, ou se comporte comme tel aux températures utilisées.

L'emploi d'un modèle incorrect, n'utilisant que les lacunes doublement chargées, peut également expliquer la dispersion des valeurs des coefficients de diffusion présents dans la littérature ainsi que les résultats contradictoires sur l'influence de l'encapsulation (paragraphe II.4).

Bien que notre modèle demeure perfectible, notamment pour les températures inférieures à 550 °C, cette étude, grâce aux éléments de simulation que nous avons apportés, en particulier pour les dopants de type donneur phosphore et arsenic, devrait être utile à la réalisation industrielle de jonctions dans le germanium et donc à la réalisation de transistors et de circuits intégrés.

Diverses voies peuvent être envisagées pour poursuivre ce travail :

- pour le gallium, des expérimentations supplémentaires sont nécessaires afin de déterminer son coefficient de diffusion et les mécanismes intervenant pendant le transitoire en début de recuit et quantifier celui-ci. Une étude plus poussée de l'épitaxie en phase solide et de la guérison des défauts lors du recuit d'activation après une implantation ionique pourrait par exemple apporter des informations essentielles ;

- il serait également intéressant de considérer le cas du bore, pour lequel on observe une dispersion des résultats sur 4 ordres de grandeur (voir paragraphe II.2.5.1), même si c'est le dopant de type P le plus étudié car le plus utilisé et le plus prometteur grâce à sa diffusion extrêmement lente ;

- les vitesses d'exodiffusion des dopants et l'influence d'une encapsulation sur celle-ci pourraient également faire l'objet d'une investigation plus poussée ;

- afin de valider définitivement l'utilisation du modèle que nous avons élaboré pour les simulations de la diffusion dans le germanium, une observation expérimentale directe de la lacune triplement chargée, par des techniques de photoluminescence ou autres, serait souhaitable. Même si d'autres mécanismes plus complexes peuvent aboutir aux mêmes équations pour la diffusion (par exemple, on

peut envisager que la lacune V^{3-} isolée n'existe pas, mais comme l'existence du centre E doublement chargé est prouvée, dès que la lacune V^- est suffisamment proche du donneur une lacune triplement chargée « effective » résulterait de la capture d'un électron).

D'un point de vue plus théorique, les mécanismes de diffusion mis en jeu pour les différents dopants restent mal connus. Pour pouvoir définitivement trancher entre la diffusion par simple mécanisme d'échange et une diffusion par paire, il faudrait envisager de réaliser des recuits pendant lesquels un « vent de lacunes » se met en place à partir de ou vers la surface de l'échantillon.

Références

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors, édition 2007, <http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/Home2007.htm>.
- [2] A.R. Peaker, A. Satta, V.P. Markevich, E. Simoen et B. Hamilton : « Germanium ... The Semiconductor of Tomorrow? », ION IMPLANTATION TECHNOLOGY: 16th International Conference on Ion Implantation Technology - IIT 2006, AIP Conf. Proc., Volume 866, pp. 3-8 (2006).
- [3] W.C. Butterman et J.D. Jorgenson : « Mineral Commodity Profiles : Germanium », United States Geological Survey (2004).
- [4] C. Claeys et E. Simoen : « Germanium-Based Technologies ; From Materials to devices », édité par C. Claeys et E. Simoen, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [5] E.E. Haller : « Germanium: From its discovery to SiGe devices », Materials Science in Semiconductor Processing **9**, pp 408–422 (2006).
- [6] L. Knuutila : « Growth and proprieties of compound semiconductors on germanium substrate », thèse de doctorat, Université d'Helsinki, Finlande (2006).
- [7] F.A. Trumbore : « Solid Solubilities of Impurity Elements in Germanium and Silicon », The Bell System Technical Journal **39**, pp 205-233 (1960).
- [8] IOFFE, « New Semiconductor Materials, Characteristics and Properties », Archive électronique, <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/>.
- [9] F.J. Morin et J.P. Maita : « Conductivity and Hall Effect in the Intrinsic Range of Germanium », Physical Review, **94**(6), pp 1525-1529 (1954).
- [10] P. Masson : « Physique des Semi-Conducteurs », (2001).
- [11] J.S. Blakemore : « Semiconductor Statistics », édité par H.K. Henisch, Pergamon Press (1962).
- [12] P. Tsouroutas, D. Tsoukalas, A. Florakis, I. Zergioti, A.A. Serafetinides, N. Cherkashin, B. Marty et A. Claverie : « Laser annealing for n⁺/p junction formation in germanium », Materials Science in Semiconductor Processing **9**(4-5), pp 644-649 (2006).
- [13] S. Fischler : « Correlation between Maximum Solid Solubility and Distribution Coefficient for Impurities in Ge and Si », Journal of Applied Physics **33**, p 1615 (1962).
- [14] H. Herzer, S. Kalbitzer, J.P. Ponpon, R. Stuck et P Siffert : « Ion implanted high-purity germanium detectors », Nuclear Instruments and Methods **101**, pp 31-37 (1972).
- [15] E. Simoen, A. Satta, A. D'Amore, T. Janssens, T. Clarysse, K. Martens, B. De Jaeger, A. Benedetti, I. Hoflijk, B. Brijs, M. Meuris et W. Vandervorst : « Ion-implantation issues in the formation of shallow junctions in germanium », Materials Science in Semiconductor Processing **9**, pp 634-639 (2006).
- [16] R.N. Hall et J.H. Racette : « Diffusion and Solubility of Copper in Extrinsic and Intrinsic Germanium, Silicon and Gallium Arsenide », Journal of Applied Physics **35**(2), pp 379-397 (1964).
- [17] H. Letaw, Jr., L.M. Slifkin et W.M. Portnoy : « Self-Diffusion in Germanium », Physical Review **94**, pp 892-893 (1954).

- [18] W.C. Dunlap, Jr. et D.E. Brawn : « p-n junction method for measuring diffusion in germanium », *Physical Review* **86**, pp 417-418 (1952).
- [19] K.B. McAfee, W. Shockley et M. Sparks : « Measurement of diffusion in semiconductors by a capacitance method », *Physical Review* **86**, pp 137-138 (1952).
- [20] W.C. Dunlap, Jr : « Diffusion of Impurities in Germanium », *Physical Review* **94**(6), pp 1531-1540 (1954).
- [21] J.S. Saby et W.C. Dunlap, Jr., : « Impurity Diffusion and Space Charge Layers in "Fused-Impurity" p-n Junctions », *Physical Review* **90**(4), pp 630-632 (1953).
- [22] C.S. Fuller : « Diffusion of Donor and Acceptor Elements into Germanium », *Physical Review* **86**, pp 136-137 (1952).
- [23] L.S. Greenberg, Z.A. Martowska et W.W. Happ : « A Method of Determining Impurity Diffusion Coefficients and Surface Concentrations of Drift Transistors », *IRE Transactions on Electron Devices* **3**(2), pp 97-99 (1956).
- [24] P.V. Pavlov et V.A. Uskov : « Investigation of the diffusion of antimony and indium in germanium, including effect of internal electric field », *Soviet Physics – Solid State* **8**(10), pp 2377-2380 (1967).
- [25] G.N. Wills : « Solid state diffusion of antimony in germanium, from the vapour phase, in a vacuum furnace », *Solid-State Electronics* **10**, Pergamon Press, pp 1-8 (1967).
- [26] W. Meer et D. Pommerrenig : « Diffusion of aluminium and boron into germanium », *Zeitschrift Fur Angewandte Physik* **23**(6), pp 369-372 (1967).
- [27] S. Uppal, A.F.W. Willoughby, J.M. Bonar, N.E.B. Cowern, T. Grasby, R.J.H. Morris et M.G. Dowsett : « Diffusion of boron in germanium at 800-900°C », *Journal of Applied Physics* **96**(3), pp 1376-1380 (2004).
- [28] A. Seeger et K.P. Chik : « Diffusion Mechanisms and Point Defects in Silicon and Germanium », *Physica Status Solidi (b)* **29**(2), pp 455-542 (1968).
- [29] M.S. Carroll et R. Koudelka : « Accurate modelling of average phosphorus diffusivities in germanium after long thermal anneals: evidence of implant damage enhanced diffusivities », *Semiconductor Science and Technology* **22**, S164-167 (2007).
- [30] A.F.W. Willoughby : « Atomic diffusion in semiconductors », *Reports on Progress in Physics* **41**, pp 1665-1705 (1978).
- [31] A. Chroneos, H. Bracht, R.W.Grimes et B.P. Uberuaga : « Vacancy-mediated dopant diffusion activation enthalpies for germanium », *Applied Physics Letters* **92**, 172103 (2008).
- [32] A. Chroneos, R.W. Grimes, B.P. Uberuaga, S. Brotzmann et H. Bracht : « Vacancy-arsenic clusters in germanium », *Applied Physics Letters* **91**, 162106 (2007).
- [33] S. Brotzmann et H. Bracht : « Intrinsic and extrinsic diffusion of phosphorus, arsenic, and antimony in germanium », *Journal of Applied Physics* **103**, 033508 (2008).
- [34] H.A. Bracht, H.H. Silvestri et E.E. Haller : « Advanced diffusion studies with isotopically controlled materials », *Solid State Communications* **133**, pp 727-735 (2005).
- [35] A. Chroneos, D. Skarlatos, C. Tsamis, A. Christofi, D.S. McPhail et R. Hung : « Implantation and diffusion of phosphorous in germanium », *Materials Science in Semiconductor Processing* **9**(4-5), pp 640-643 (2006).

- [36] F.C. Frank et D. Turnbull : « Mechanism of Diffusion of Copper in Germanium », *Physical Review* **104**(3), pp 617-618 (1956).
- [37] N.A. Stolwijk, W. Frank, J. Hölzl, S.J. Pearton et E.E. Haller : « Diffusion and solubility of copper in germanium », *Journal of Applied Physics* **57**(12), pp 5211-5219 (1985).
- [38] J. Lauwaert, S. Hens, P. Spiewak, D. Wauters, D. Poelman, I. Romandic, P. Clauws et J. Vanhellefont : « Simulation of point defect diffusion in germanium », *Physica B* **376-377**, pp 257-261 (2006).
- [39] P. Spiewak, K.J. Kurzydowski, J. Vanhellefont, P. Clauws, P. Wabinski, K. Mlynarczyk, I. Romandic et A. Theuwis : « Simulation of intrinsic point defect properties and vacancy clustering during Czochralski germanium crystal growth », *Materials Science in Semiconductor Processing* **9**, pp 465-470 (2006).
- [40] N. Stolwijk et L. Lerner : « Properties of vacancies in germanium probed by fast diffusing transition metals », *E-MRS 2009 Strasbourg*, I5-2, (2009).
- [41] D. Mathiot : « Dopage et Diffusion dans le Silicium », <http://www-iness.c-strasbourg.fr/~mathiot/Ressources/DopageDiff.pdf>, (2004).
- [42] C. Janke, R. Jones, S. Oberg et P.R. Briddon : « Ab initio investigation of phosphorus diffusion paths in germanium », *Physical Review B* **77**, 195210 (2008).
- [43] P. Spiewak, K. Sueoka, J. Vanhellefont, K.J. Kurzydowski, K. Mlynarczyk, P. Wabinski et I. Romandic : « Ab initio calculation of the formation energy of charged vacancies in germanium », *Physica B* **401-402**, pp 205-209 (2007).
- [44] J. Vanhellefont, P. Spiewak et K. Sueoka : « On the solubility and diffusivity of the intrinsic point defects in germanium », *Journal of Applied Physics* **101**, 036103 (2007).
- [45] A. Mesli, L. Dobaczewski, K. Bonde Nielsen, V. Kolkovsky, M. Christian Petersen et A. Nylandsted Larsen : « Low-temperature irradiation-induced defects in germanium: In-situ analysis », *Physical Review B* **78**(16), 165202 (2008).
- [46] P.M. Fahey, P.B. Griffin et J.D. Plummer : « Point defects and dopant diffusion in silicon », *Reviews of Moderns Physics* **61**(2), pp 289-384 (1989).
- [47] W. Shockley et J.T. Last : « Statistics of the Charge Distribution for a Localized Flaw in a Semiconductor », *Physical Review* **107**, pp 392-396 (1957).
- [48] C. Goldberg : « Acceptors Produced in Germanium by Quenching from High Temperatures », *Physical Review* **88**(4), pp 920-924 (1952).
- [49] P. Laitinen : « Self- and impurity diffusion in intrinsic relaxed silicon-germanium », thèse de doctorat, Université de JYVÄSKYLÄ, Finlande (2004).
- [50] M. Werner, H. Mehrer et H.D. Hochheimer : « Effect of hydrostatic pressure, temperature and doping on self-diffusion in germanium », *Physical Review B* **32**(6), pp 3930-3937 (1985).
- [51] M. Naganawa, Y. Shimizu, M. Uematsu, K.M. Itoh, K. Sawano, Y. Shiraki et E.E. Haller : « Charge states of vacancies in germanium investigated by simultaneous observation of germanium self-diffusion and arsenic diffusion », *Applied Physics Letters* **93**, 191905 (2008).
- [52] G. Vogel, G. Hettich et H. Mehrer : « Self-diffusion in intrinsic germanium and effects of doping on self-diffusion in germanium », *Journal of Physics C: Solid State Physics* **16**, pp 6197-6204 (1983).
- [53] H. Letaw, W.M. Portnoy et L. Slifkin : « Self-Diffusion in Germanium », *Physical Review* **102**(3), pp 636-639 (1956).

- [54] A. Giese, N.A. Stolwijk et H. Bracht : « Double-hump diffusion profiles of copper and nickel in germanium wafers yielding vacancy-related information », *Applied Physics Letters* **77**(5), pp 642-644 (2000).
- [55] H. Bracht : « Copper related diffusion phenomena in germanium and silicon », *Materials Science in Semiconductor Processing* **7**, pp 113-124 (2004).
- [56] E. Hüger, U. Tietze, D. Lott, H. Bracht, D. Bougeard, E.E. Haller et H. Schmidt : « Self-diffusion in germanium isotope multilayers at low temperatures », *Applied Physics Letters* **93**, 162104 (2008).
- [57] W. Frank, U. Gösele, H. Mehrer et A. Seeger : « Diffusion in Crystalline Solids », édité par G.E. Murch et A.S. Nowick, Academic Press, Orlando, pp 63 (1984).
- [58] M.W. Valenta et C. Ramasastry : « Effect of Heavy Doping on the Self-Diffusion of Germanium », *Physical Review* **106**(1), pp 73-75 (1957).
- [59] M. Uematsu, M. Naganawa, Y. Shimizu, K.M. Itoh, K. Sawano, Y. Shiraki et E.E. Haller : « Absence of Transient Enhanced Diffusion in Ion-Implanted Ge Investigated by Isotope Superlattices », *E-MRS 2009 Strasbourg*, I8-10, (2009).
- [60] S. Uppal, A.F.W. Willoughby, J.M. Bonar, A.G.R. Evans, N.E.B. Cowern, R. Morris et M.G. Dowsett : « Diffusion of ion implanted boron in germanium », *Journal of Applied Physics* **90**(8), pp 4293-4295 (2001).
- [61] S. Uppal, A.F.W. Willoughby, J.M. Bonar, A.G.R. Evans, N.E.B. Cowern, R. Morris et M.G. Dowsett : « Ion-implantation and diffusion behaviour of boron in germanium », *Physica B* **308-310**, pp 525-528 (2001).
- [62] C. Janke, R. Jones, S. Oberg et P.R. Briddon : « Ab initio investigation of boron diffusion paths in germanium », *Physical Review B* **77**, 075208 (2008).
- [63] C. Janke, R. Jones, S. Oberg et P.R. Briddon : « Ab initio investigation of boron diffusion paths in germanium », *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **18**, pp 775-780 (2007).
- [64] P. Delugas et V. Fiorentini : « Energetics of transient enhanced diffusion of boron in Ge and SiGe », *Physical Review B* **69**, 085203 (2004).
- [65] V.M. Gusev, M.I. Guseva, E.S. Ionova, A.N. Mansurova et C.V. Starinin : « Electrical Properties and Structure of Boron Implanted Germanium », *Physica Status Solidi A* **21**, pp 413-418 (1974).
- [66] A. Satta, M. Meuris, T. Janssens, T. Clarysse, E. Simoen, C. Demeurisse, B. Brijs, I. Hoflijk et W. Vandervorst : « Dopants for N and P junctions in Germanium », 207th ECS Meeting MA2005-01/K1/#677, Proceeding – Electrochemical Society (2005).
- [67] G. Impellizzeri, S. Mirabella, E. Bruno, A.M. Piro et M.G. Grimaldi : « B activation and clustering in ion-implanted Ge », *Journal of applied Physics* **105**, 063533 (2009).
- [68] I. Riihimäki, A. Virtanen, H. Kettunen, P. Pusa et J. Räisänen : « Diffusion properties of Ga in Si_{1-x}Ge_x alloys », *Journal of Applied Physics* **104**, 123510 (2008).
- [69] U. Sodervall, H. Odelius, A. Lodding, U. Roll, B. Predel, W. Gust et P. Dorner : « Gallium tracer diffusion and its isotope effect in germanium », *Philosophical Magazine A - Physics of Condensed Matter – Defects and Mechanical Properties* **54**(4), pp 539-551 (1986).
- [70] M. Friesel, U. Sodervall et W. Gust : « Diffusion of tin in germanium studied by secondary ion mass spectroscopy », *Journal of Applied Physics* **78**(9), pp 5351-5355 (1995).

- [71] S. Mitha : « The Effect of Pressure on Arsenic Diffusion in Germanium », thèse de doctorat, Université de Harvard (1995).
- [72] H.C. Casey, Jr et G.L. Pearson : « Diffusion in semiconductors », volume 2, édité par J.H. Crawford et L.M. Slifkin, Plenum Press, New York, pp 163 (1975).
- [73] K. Ahlborn : « Diffusion of gallium in germanium along dislocation », Journal de Physique, Colloque C6, supplément au n°6, tome 40, pp 185-188 (1979).
- [74] I. Riihimäki, A. Virtanen, S. Rinta-Anttila, P. Pusa et J. Räisänen : « Vacancy-impurity complexes and diffusion of Ga and Sn in intrinsic and p-doped germanium », Applied Physics Letters **91**, 091922 (2007).
- [75] O.W. Holland, B.R. Appleton et J. Narayan : « Ion implantation damage and annealing in germanium », Journal of Applied Physics **54**(5), pp 2295-2301 (1983).
- [76] D. Shaw : « Self- and impurity diffusion in Ge and Si », Physica Status Solidi (b) **72**(1), pp11-39 (1975).
- [77] S. Koffel : « Implantation, Diffusion et Activation des Dopants dans le Germanium », thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble (2008).
- [78] U. Södervall et M. Friesel : « Diffusion of Silicon and Phosphorus into Germanium as Studied by Secondary Ion Mass Spectroscopy », Defect and Diffusion Forum **143-147**, pp 1053-1058 (1997).
- [79] A. Chroneos, R.W. Grimes, B.P. Uberuaga et H. Bracht : « Diffusion and defect reactions between donors, C, and vacancies in Ge. II. Atomistic calculations of related complexes », Physical Review B **77**, 235208 (2008).
- [80] A. Pakfar : « Dopant diffusion in SiGe : modeling stress and Ge chemical effects », Materials Science and Engineering B **89**, pp 225-228 (2002).
- [81] M.S. Carroll et R. Koudelka : « Accurate modelling of average phosphorus diffusivities in germanium after long thermal anneals: evidence of implant damage enhanced diffusivities », Semiconductor Science and Technology **22**, pp S164-S167 (2007).
- [82] A. Satta, E. Simoen, R. Duffy, T. Janssens, T. Clarysse, A. Benedetti, M. Meuris et W. Vandervorst : « Diffusion, activation, and regrowth behavior of high dose P implants in Ge », Applied Physics Letters **88**, 162118 (2006).
- [83] S. Brotzmann, H. Bracht, J. Lundsgaard Hansen, A. Nylandsted Larsen, E. Simoen, E.E. Haller, J.S. Christensen et P. Werner : « Diffusion and defect reactions between donors, C, and vacancies in Ge. I. Experimental results », Physical Review B **77**, 235207 (2008).
- [84] H. Bracht : « Diffusion and Defect Reactions in Isotopically Controlled Semiconductors », Journal for the Basic Principles of Diffusion Theory, Experiment and Application **8**, pp 1.1-1.8 (2008).
- [85] C.O. Chui, K. Gopalakrishnan, P.B. Griffin, J.D. Plummer et K.C. Saraswat : « Activation and diffusion studies of ion-implanted *p* and *n* dopants in germanium », Applied Physics Letters **83**(16), pp 3275-3277 (2003).
- [86] S. Matsumoto et T. Niimi : « Concentration Dependence of a Diffusion Coefficient at Phosphorus Diffusion in Germanium », Journal of the Electrochemical Society **125**(8), pp 1303-1307 (1978).
- [87] P. Tsouroutas, D. Tsoukalas, I. Zergioti, N. Cherkashin et A. Claverie : « Modeling and experiments on diffusion and activation of phosphorus in germanium », Journal of Applied Physics **105**, 094910 (2009).

- [88] M. Koike, Y. Kamata, T. Ino, D. Hagishima, K. Tatsumura, M. Koyama et A. Nishiyama : « Diffusion and activation of *n*-type dopants in germanium », *Journal of Applied Physics* **104**, 023523 (2008).
- [89] M. Posselt, B. Schmidt, W. Anwand, R. Grötzschel, V. Heera, A. Mücklich, C. Wündisch, W. Skorupa, H. Hortenbach, S. Gennaro, M. Bersani, D. Giubertoni, A. Möller et H. Bracht : « P implantation into preamorphized germanium and subsequent annealing: Solid phase epitaxial regrowth, P diffusion, and activation », *Journal of Vacuum Science and Technology B* **26**(1), pp 430-434 (2008).
- [90] Y.S. Suh, M.S. Carroll, R.A. Levy, G. Bisognin, D. De Salvador et M.A. Sahiner : « Implantation and Activation of High Concentrations of Boron and Phosphorus in Germanium », *Progress in Semiconductor Materials V -- Novel Materials and Electronic and Optoelectronic Applications*, édité par Linda J. Olafsen, Robert M. Biefeld, Michael C. Wanke, Adam W. Saxler, *MRS Proceeding* **891**, 0891-EE07-20 (2006).
- [91] A. Satta, T. Janssens, T. Clarysse, E. Simoen, M. Meuris, A. Benedetti, I. Hoflijk, B.D. Jaeger, C. Demeurisse et W. Vandervorst : « P implantation doping of Ge: Diffusion, activation, and recrystallization », *Journal of Vacuum Science and Technology B* **24**(1), pp 494-498 (2006).
- [92] V.I. Fistul, A.G. Yakovenko, A.A. Gvelesiani, V.N. Tsygankov et R.L. Korcha : « Solubility and Precipitation of electrically active P in Ge », *Inorganic Materials* **11**, pp 457 (1975).
- [93] V. Mazzocchi, C. Sabatier, M. Py, L. Hutin, D. Morel, K. Yckache, M. Vinet, C. LeRoyer et J. Venturini : « Laser activation of n and p-type dopants in germanium using Laser annealing, with pre-aorphized implant and co-implantation », *E-MRS 2009 Strasbourg*, I.2-3 (2009).
- [94] P. Laitinen, I. Riihimäki, J. Räisänen et la collaboration ISOLDE : « Arsenic diffusion in relaxed $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ », *Physical Review B* **68**, 155209 (2003).
- [95] T. Ahlgren, J. Likonen, S. Lehto, E. Vainonen-Ahlgren et J. Keinonen : « Fermi-level dependent diffusion of ion-implanted arsenic in germanium », *The CAARI 2000: Sixteenth international conference on the application of accelerators in research and industry*, *AIP Conference Proceedings* **576**, pp 887-890 (2001).
- [96] E. Vainonen-Ahlgren, T. Ahlgren, J. Likonen, S. Lehto, J. Keinonen, W. Li et J. Haapamaa : « Identification of vacancy charge states in diffusion of arsenic in germanium », *Applied Physics Letters* **77**(5), pp 690-692 (2000).
- [97] H. Bracht et S. Brotzmann : « Atomic transport in germanium and the mechanism of arsenic diffusion », *Materials Science in Semiconductor Processing* **9**, pp 471-476 (2006).
- [98] A. Axmann, M. Schulz et C.R. Fritzsche : « Implantation Doping of Germanium with Sb, As and P », *Applied Physics* **12**, pp 173-178 (1977).
- [99] B.L. Sharma, *Defect and Diffusion Forum* **70-71**, pp 1 (1990).
- [100] A. Satta, E. Simoen, T. Janssens, T. Clarysse, B. De Jaeger, A. Benedetti, I. Hoflijk, B. Brijs, M. Meuris et W. Vandervorst : « Shallow Junction Ion Implantation in Ge Associated Defect Control », *Journal of the Electrochemical Society* **153**(3), pp G229-G233 (2006).
- [101] T. Janssens, C. Huyghebaert, D. Vanhaeren, G. Winderickx, A. Satta, M. Meuris et W. Vandervorst : « Heavy ion implantation in Ge: Dramatic radiation induced morphology in Ge », *Journal of Vacuum Science and Technology B* **24**(1), pp 510-514 (2006).
- [102] P. Dorner, W. Gust, A. Lodding, H. Odelius, B. Predel et U. Roll : « Secondary-Ion mass spectroscopy (SIMS) Study of the volume diffusion of Aluminium in Germanium », *Acta Metallurgica* **30**(5), pp 941-946 (1982).

- [103] C. Claeys, E. Simoen, K. Opsomer, D.P. Brunco et M. Meuris : « Defect engineering aspects of advanced Ge process modules », *Materials Science and Engineering B* **154-155**, pp 49-55 (2008).
- [104] K. Bernourhazi et J.P. Ponpon : « Implantation of phosphorus and arsenic ions in germanium », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **71**, pp 406-411 (1992).
- [105] S. Koffel, A. Claverie, G. BenAssayag et P. Scheiblin : « Amorphization kinetics of germanium under ion implantation », *Materials Science in Semiconductor Processing* **9**, pp 664-677 (2006).
- [106] S. Koffel, P. Scheiblin, A. Claverie et G. Benassayag : « Amorphization kinetics of germanium under ion implantation », *Journal of Applied Physics* **105**, 013528 (2009).
- [107] C. Claeys, E. Simoen, A. Satta, K. Opsomer et M. Meuris : « Processing and Defect Control in Advanced Ge Technologies », *Electron Devices and Semiconductor Technology*, 2007. EDST 2007. Proceeding of 2007 International Workshop on, pp1-7 (2007).
- [108] L. Csepregi, R.P. Küllen, J.W. Mayer et T.W. Sigmon : « Regrowth kinetics of amorphous Ge layers created by ^{74}Ge and ^{28}Si implantation of Ge crystals », *Solid State Communications* **21**, pp 1019-1021 (1977).
- [109] P. Germain, K. Zellama, S. Squelard, J.C. Bourgoin et A. Gheorghiu : « Crystallization in amorphous germanium », *Journal of Applied Physics* **50**(11), pp 6986-6994 (1979).
- [110] H.A. Atwater et C.M. Chen : « Solid phase crystallization of silicon and germanium », *Growth, Characterization and Electronic Applications of Si-based Thin Films*, ISBN: 81-7736-108-2, édité par R.B. Bergmann, Research Signpost, Kerala, India, pp 55-77 (2002).
- [111] I. Jencic et I.M. Robertson : « Regrowth of heavy-ion implantation damage by electron beams », *Materials Science in Semiconductor Processing* **3**, pp 311-315 (2000).
- [112] I.M. Robertson et I. Jencic : « Regrowth of amorphous regions in semiconductors by sub-threshold electron beams », *Journal of Nuclear Materials* **239**, pp 273-278 (1996).
- [113] A. Satta, E. Simoen, T. Clarysse, T. Janssens, A. Benedetti, B.D. Jaeger, M. Meuris et W. Vandervorst : « Diffusion, activation, and recrystallization of boron implanted in preamorphized and crystalline Germanium », *Applied Physics Letters* **87**, 172109 (2005).
- [114] S.Koffel, N. Cherkashin, F. Houdellier, M.J. Hytch, G. Benassayag, P. Scheiblin et A. Claverie : « End of range defects in Ge », *Journal of Applied Physics* **105**, 126110 (2009).
- [115] E. Bruno, G. Impellizzeri, S. Mirabella, A.M. Piro, A. Irrera et M.G. Grimaldi : « B electrical activation in crystalline and preamorphized Ge », *Materials Science and Engineering B* **154-155**, pp 56-59, (2008).
- [116] N. Ioannou, D. Skarlatos, C. Tsamis, C.A. Krontiras, S.N. Georga, A. Christofi et D.S. McPhail : « Germanium substrate loss during low temperature annealing and its influence on ion-implanted phosphorus dose loss », *Applied Physics Letters* **93**, 101910 (2008).
- [117] Th. Canneaux, D. Mathiot, J.P. Ponpon, S. Roques, S. Schmitt et Ch. Dubois : « Diffusion of phosphorus implanted in germanium », *Materials Science and Engineering B* **154-155**, pp 68-71 (2008).
- [118] « Introduction to Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS), Lecture Notes for MECH 343, "Materials Characterization Techniques" », disponible à l'adresse suivante : <http://www.me.ust.hk/~mejswu/MECH343/SIMS-notes.pdf>.

- [119] A. Benninghoven, F.G. Rüdenauer, et H.W. Werner : « Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends », Wiley, New York (1987).
- [120] P. Lévêque : « Caractérisation des dispositifs élémentaires », http://www-iness.c-strasbourg.fr/mne/Ressources/Supports_Cours/Caract.pdf, pp 48-55.
- [121] C.L. Chien et C.R. Westgate : « The Hall effect and its applications », New York, Plenum Press (1980).
- [122] E.H. Putley : « The Hall effect and semi-conductor physics », Dovers Publications (1968).
- [123] Silvaco International inc., Athena User's Manual, version 5.14.0.R, Santa Clara.
- [124] Comsol Multiphysics Reference Manual, version 3.5, COMSOL, 2008.
- [125] S. Koffel, P. Scheiblin, A. Claverie et V. Mazzocchi : « Doping of germanium by phosphorus implantation: Prediction of diffused profiles with simulation », *Materials Science and Engineering B* **154-155**, pp 60-63 (2008).
- [126] H. Haesslein, R. Sielemann et C. Zistl : « Vacancies and Self-Interstitials in Germanium Observed by Perturbed Angular Correlation Spectroscopy », *Physical Review Letters* **80**(12), pp 2626-2629 (1998).
- [127] P. Spiewak, J. Vanhellefont, K. Sueoka, K.J. Kurzydowski et I. Romandic : « First principles calculations of the formation energy and deep levels associated with the neutral and charged vacancy in germanium », *Journal of Applied Physics* **103**, 086103 (2008).
- [128] J. Coutinho, R. Jones, V.J.B. Torres, M. Barroso, S. Oberg et P.R. Briddon : « Electronic structure and Jahn–Teller instabilities in a single vacancy in Ge », *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, pp L521-L527 (2005).
- [129] M.J. Puska : « Electronic structures of point defects in III-V compound semiconductors », *Journal of Physics: Condensed Matter* **1**, pp 7347-7366 (1989).
- [130] A. Fazzio, A. Janotti, A.J.R da Silva et R. Mota : « Microscopic picture of the single vacancy in germanium », *Physical Review B* **61**(4), pp R2401-R2404 (2000).
- [131] S. Ogut et J.R. Chelikowsky : « Ab initio investigation of point defects in bulk Si and Ge using a cluster method », *Physical Review B* **64**, 245206 (2001).
- [132] C. Janke, R. Jones, J. Coutinho, S. Oberg et P.R. Briddon : « Ab initio investigation of phosphorus and boron diffusion in germanium », *Materials Science in Semiconductor Processing*, doi:10.1016/j.mssp.2008.07.002, (2008).
- [133] J. Fage-Pedersen, A. Nylandsted Larsen et A. Mesli : « Irradiation-induced defects in Ge studied by transient spectroscopies » *Physical Review* **62**(15), pp 10116-10125 (2000).
- [134] V.P. Markevich, A.R. Peaker, V.V. Litvinov, V.V. Emtsev et L.I. Murin : « Electronic properties of antimony-vacancy complex in Ge crystals », *Journal of Applied Physics* **95**(8), pp 4078-4083 (2004).
- [135] V.P. Markevich, I.D. Hawkins, A.R. Peaker, K.V. Emtsev, V.V. Emtsev, V.V. Litvinov, L.I. Murin et L. Dobaczewski : « Vacancy–group-V-impurity atom pairs in Ge crystals doped with P, As, Sb, and Bi », *Physical Review B* **70**, 235213 (2004).
- [136] A.R. Peaker, V.P. Markevich, F.D. Auret, L. Dobaczewski et N. Abrosimov : « The vacancy–donor pair in unstrained silicon, germanium and SiGe alloys », *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, pp S2293-S2302 (2005).

- [137] A. Nylandsted Larsen et A. Mesli : « The hidden secrets of the E-center in Si and Ge », *Physica B* **401-402**, pp 85-90 (2007).
- [138] V.P. Markevich : « A comparative study of ion implantation and irradiation-induced defects in Ge crystals », *Materials Science in Semiconductor Processing* **9**(4-5), pp 589-596 (2006).
- [139] A.R. Peaker, V.P. Markevich, L.I. Murin, N. Abrosimov et V.V. Litvinov : « Ion implantation and electron irradiation damage in unstrained germanium and silicon-germanium alloys », *Materials Science and Engineering B* **124-125**, pp 166-169 (2005).
- [140] Th. Canneaux, D. Mathiot, J.P. Ponpon et Y. Leroy : « Modelling of phosphorus diffusion in Ge accounting for the triply negatively charged vacancy », *E-MRS 2009 Strasbourg*, I2-2 (2009).
- [141] R. Kube, H. Bracht, A. Chroneos, M. Posselt et B. Schmidt : « Intrinsic and extrinsic diffusion of indium in germanium », *Journal of Applied Physics* **106**, 063534 (2009).
- [142] P. Dorner, W. Gust, A. Lodding, H. Odelius, B. Predel et U. Roll : « SIMS-Untersuchungen zur Diffusion von In in Ge-Einkristallen », *Zeitschrift Fur Metallkunde* **73**, pp 325-330 (1982).
- [143] F. Castro, V.J.B. Torres, J. Coutinho, C. Janke, R. Jones, S. Oberg et P.R. Briddon : « Donor-vacancy complexes in Ge and SiGe: Doping, diffusion and compensation issues », *E-MRS 2009 Strasbourg*, I3-1, (2009).
- [144] R.B. Fair et J.C.C. Tsai : « A Quantitative Model for the Diffusion of Phosphorus in Silicon and the Emitter Dip Effect », *Journal of the Electrochemical Society* **124**(7), pp 1107-1118 (1977).

Annexe : Liste des conférences et des publications.

Revue et conférences internationales avec comité de lecture :

- [1] Th. Canneaux, D. Mathiot, J.P. Ponpon, S. Roques, S. Schmitt et Ch. Dubois : « Diffusion of phosphorus implanted in germanium », *European Materials Research Society*, mai 2008, publié dans : *Materials Science and Engineering B* **154-155**, pp 68-71 (2008).
- [2] Th. Canneaux, D. Mathiot, J.P. Ponpon et Y. Leroy : « Modelling of phosphorus diffusion in Ge accounting for the triply negatively charged vacancy », *European Materials Research Society*, juin 2009, soumis pour publication à *Thin Solid Films*, disponible en ligne à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.171> sous le titre : « Modelling of phosphorus diffusion in Ge accounting for a cubic dependence of the diffusivity with the electron concentration ».

Conférence nationale avec comité de lecture :

- [1] Th. Canneaux, J-P. Ponpon et D. Mathiot : « Diffusion du gallium et du phosphore dans le germanium », *XIIèmes Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique*, mai 2009.