

## Partie 3

### Purification Physique du Silicium

#### 1 – Introduction

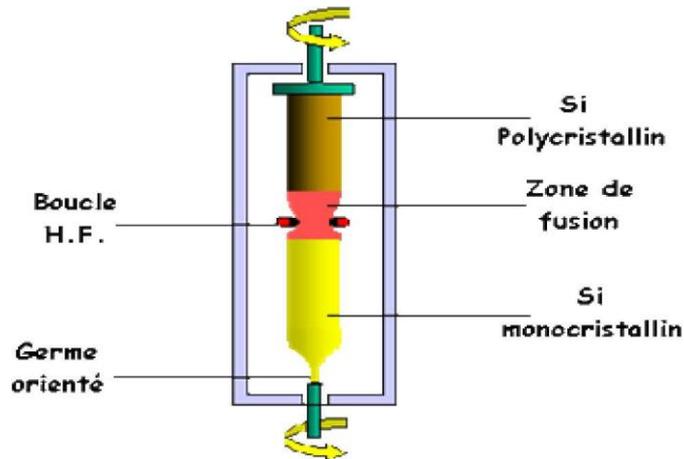
Le silicium poly-cristallin est caractérisé par une importante concentration d'impuretés, qui est due à la mauvaise qualité du silicium utilisé comme matériau de base pour l'élaboration de l'échantillon et durant les traitements à hautes températures. Ces impuretés se trouvent dans des sites substitutionnels et interstitiels dans le réseau cristallin, d'une façon individuelle et sous formes complexes. Avec leur forte activité de génération et de recombinaison et leurs habilités de formés des précipités, elles sont extrêmement nuisibles pour les composants optoélectroniques.

Des études récentes ont montré que l'oxygène et le carbone sont en fait les principales impuretés dans le silicium poly-cristallin. Ces impuretés agissent indirectement sur les propriétés photoélectriques du matériau en se précipitant dans les zones très disloquées ou en s'associant à d'autres impuretés. Elles peuvent avoir un impact sur les recombinaisons en volume et sur les propriétés de la jonction PN et produiront ainsi des niveaux profonds.

A cet effet, plusieurs processus se sont développés pour réduire leurs effets et les rendre électriquement inactifs, comme la création intentionnelle de sites de piégeages pour piéger ces impuretés (Effet Getter), ou la purification physique des impuretés par la méthode de la Zone fondue (ZF), méthode que nous développons dans ce cours.

#### 2 – Purification Physique par la méthode de la zone fondue (ZN)

Le principe de cette technique consiste à créer une petite zone sur une extrémité du matériau à purifier de température supérieure à la température de fusion, donc cette petite partie se trouve à l'état liquide (**figure 3.1**). Son déplacement le long du matériau, sous l'effet des phénomènes de diffusion des impuretés à haute température dans les solides, aura pour conséquences d'entraîner avec elle les impuretés vers l'autre extrémité du matériau. A la fin du processus, l'extrémité pleine d'impuretés est découpée.



*Figure 3.1 : Méthode de purification par la zone fondue.*

## 2.1 – Remarques

- 1) Cette technique est utilisée aussi dans l'élaboration des monocristaux de grande dimension. Les monocristaux sont obtenus à partir d'un germe fixé en extrémité d'un lingot poly-cristallin, qui est obtenu auparavant dans le réacteur par la réduction du trichlorosilane ( $\text{HCl}_3\text{Si}$ ). Cette zone est chauffée en limite de fusion du silicium grâce à l'alimentation d'une bobine parcourue par un courant haute fréquence (courant de Foucault).
- 2) Une autre technique utilise une ZF pour l'élaboration des rubans de silicium polycristallin appelée la méthode EPR (Électron Beam Ruban). Cette technique utilise le bombardement électronique pour l'élaboration et la purification des rubans de silicium poly-cristallin.

La méthode EPR est constituée des éléments suivants :

- a) Canon à électron, relié à une pompe à vide secondaire ( $10^{-6}$  torr) ; il sert à produire les électrons utilisés dans le bombardement électronique. Le canon est entouré par des bobines magnétiques pour focaliser les électrons vers l'échantillon (**figure 3.2**).
- b) Une enceinte de tirage reliée à un système de vide cryogénique qui permet au système d'atteindre un vide de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  torrs.

- c) Porte échantillon déposé sur un chariot mobile pour permettre à la ZF de balayer l'échantillon d'une extrémité à l'autre (la ZF est fixe et c'est l'échantillon qui se déplace avec le chariot en sens inverse).
- d) Système de visualisation pour suivre le déplacement de la ZF et un système de mesure de température.

3) Des mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes sont nécessaires pour suivre l'évolution d'impuretés avant et après chaque purification.

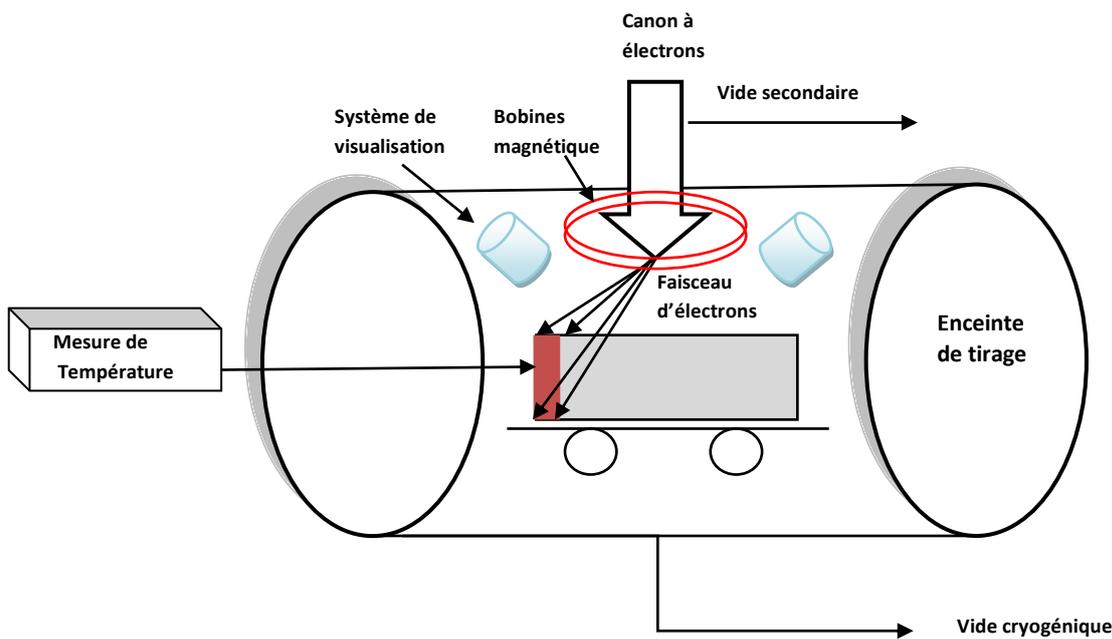


Figure 3.2 : Système de tirage EPR.

### 3 – Etude expérimentale

Soit un barreau de silicium poly-cristallin de longueur  $L$ , contenant une concentration d'impuretés  $C_0$ , parcouru par une zone fondue de longueur  $l$  de volume  $V$  et se déplace avec une vitesse  $v_0$  (figure 3.3).

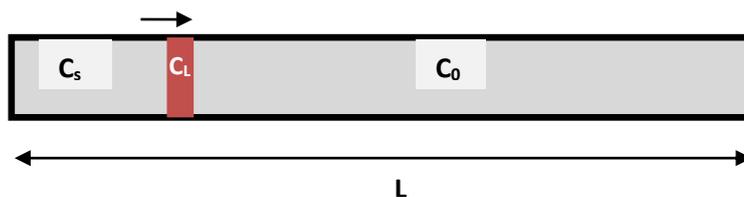


Figure 3.3 : Purification du lingot.

Cette méthode de purification est basée sur la ségrégation, on appelle K le coefficient de ségrégation,  $K = C_S / C_L$  avec :

- $C_S$  : Concentration d'impuretés dans la partie Solide ;
- $C_L$  : concentration d'impuretés dans la partie liquide.

Seules les impuretés avec un  $K < 1$  peuvent être purifiées.

Pendant le déplacement de la ZF, on a à chaque instant la quantité  $C_S v_0 S dt$  qui sort de la section S de la ZF. Comme  $K = C_L / C_S$ , cette quantité devient  $K C_L v_0 S dt$ , en même temps la quantité  $C_0 v_0 S dt$  entre dans la zone fondu.

La différence entre ces deux flux = à la variation de la quantité contenue dans la ZF.

C'est-à-dire :  $d(C_L V) = C_0 v_0 S dt - K C_L v_0 S dt \dots \dots \dots (1)$

C'est une équation différentielle à deux variables, qu'il faut les séparer et intégrer.

$$\int d(C_L V) / (C_0 - k C_L) = \int v_0 S dt$$

$$V \int [d(C_L) / (C_0 - k C_L)] = v_0 S \int dt + C$$

$$-1/K \ln (C_0 - K C_L) = (v_0 S t / V) + C$$

La constante C se détermine par les conditions initiales : à  $t=0$  on a,  $C_L = C_0$

Donc :  $-1/K \ln (C_0 - K C_0) = C$

L'expression devient :  $-1/K \ln (C_0 - K C_L) = [v_0 S t / V] - 1/K [ \ln (C_0 - K C_0) ]$

$$-1/K \ln (C_0 - K C_L) + 1/K [ \ln (C_0 - K C_0) ] = [v_0 S t / V]$$

$$1/K \ln (C_0 - K C_L) - 1/K [ \ln (C_0 - K C_0) ] = -[v_0 S t / V]$$

$$\ln (C_0 - K C_L) - \ln (C_0 - K C_0) = -k [v_0 S t / V]$$

$$\ln [(C_0 - K C_L) / (C_0 - K C_0)] = (-k v_0 S t) / V$$

$$[(C_0 - K C_L) / (C_0 - K C_0)] = \exp [(-k v_0 S t) / V]$$

$$(C_0 - K C_L) = (C_0 - K C_0) \exp [(-k v_0 S t) / V]$$

$$K C_L = - (C_0 - K C_0) \exp [(-k v_0 S t) / V] + C_0$$

$$K C_L = C_0 (k-1) \exp [(-k v_0 S t) / V] + C_0$$

$$K C_L = C_0 [ (k-1) \exp [(-k v_0 S t) / V] + 1 ]$$

Avec  $K = C_S / C_L$  on obtient :

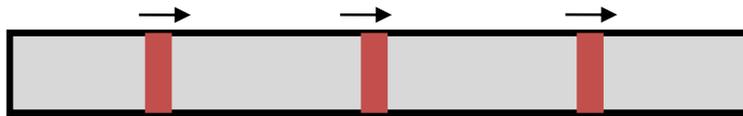
$$C_S / C_0 = [ (k-1) \exp [(-k v_0 S t) / V] + 1 ]$$

Avec :  $V = S.l$  et  $x = v_0 t$

Donc la dernière expression devient :

$$(C_S / C_0) = 1 + (k-1) \exp[-k(x/l)]$$

Cette expression représente un premier passage de purification. Les analyses montrent que ce premier passage ne permet pas une totale purification, pour cela il faut multiplier le nombre de passage. Afin d'éviter la perte de matière, on crée plusieurs ZF sur le barreau (**figure 3.4**); ces zones se déplacent en même temps, ce qui permet d'avoir plusieurs purifications en un seul passage, et par conséquent, une bonne purification avec une seule découpe de l'extrémité riche en impuretés.



*Figure 3.4 : Multiplication des zones fondues.*

## 4 – Analyse des impuretés

La technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) ou spectromètre de masse à ions secondaires, c'est une technique très développées pour la caractérisation des impuretés dans les semi-conducteurs.

### 4.1 – Principe

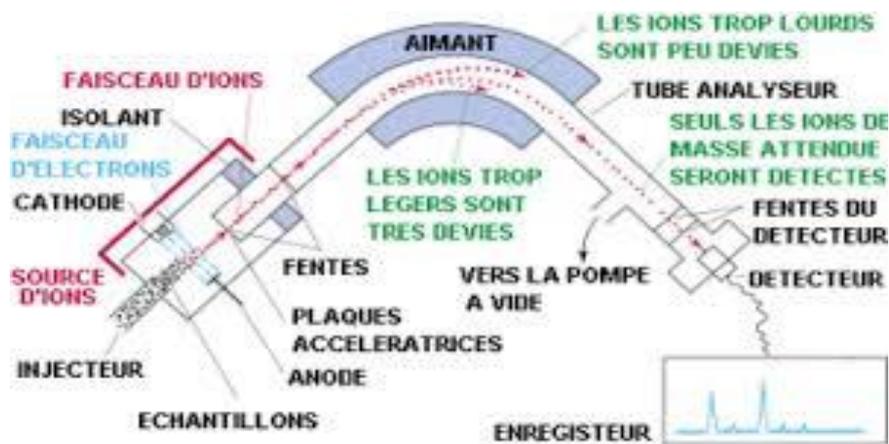
La spectrométrie de masse à ionisation secondaire est un procédé d'analyse de surface, qui consiste à bombarder la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions primaires. L'échantillon est alors pulvérisé, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse magnétique où les ions secondaires sont identifiés et séparés en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/q$ ). Enfin des détecteurs sont mis en fin de course pour les détecter.

### 4.2 – Les instruments que comprend l'appareil SIMS

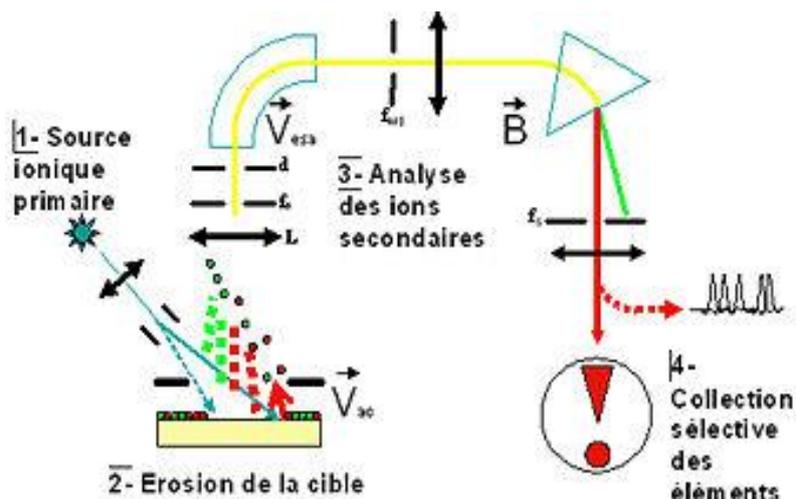
- 1) une colonne d'ions primaire (Source d'ions) équipée de deux sources, produisant respectivement des ions d'éléments chimiques électronégatifs (Oxygène) ou électropositifs (Césium).
- 2) Spectromètre de masse : Comme on a vu plus haut cet appareil a pour fonction de détecter et d'identifier les impuretés qui sortent de l'échantillon. Pour cela il est conçu d'une façon sphérique, car il y a une relation entre la masse atomique de l'impureté et le rayon de courbure  $\rho$ , donc à l'entrée du spectre chaque impureté prend un chemin différent, pour arriver aux détecteurs pour les identifier et les compter pour faire des

profils de concentration. Dans ce cas on peut connaître avec précision leur nature, ainsi que leur profil de concentration (**figure 3.5**) du spectromètre de masse.

- 4) Une optique ionique d'adaptation constituée de lentilles électrostatiques est disposée entre l'échantillon et la fente d'entrée du spectromètre.
- 5) Porte échantillon qui permet d'être porté à haute tension.
- 6) un système de vide qui permet à l'appareil d'atteindre des vides de  $10^{-8}$  torrs.
- 7) Enceinte qui contient tous ces éléments de l'appareillage SIMS (**figure 3.6**).



*Figure 3.5 : Spectromètre de masse.*



*Figure 3.6 : Appareillage SIMS.*

### 4.3 – Remarque

Le SIMS est une technique très sensible, mais c'est une technique destructive.

### 5 - Travail à faire N°1

Lors du processus de purification et pendant le déplacement de la zone fondue le long du matériau, elle porte avec elle les impuretés par le processus de ségrégation; en même temps, une partie des impuretés s'évapore. Cette partie est négligée dans la détermination de l'expression  $(C_s/C_0) = f(x/l)$ .

Si on considère qu'à chaque instant  $dt$  la quantité  $\alpha C_L S' dt$  d'impuretés s'évapore à travers la section  $S'$  pendant l'opération de purification, et sachant que  $\alpha$  est une constante, déterminer dans ces conditions la nouvelle expression  $(C_s/C_0)=f(t)$ .

Bon courage

Pr. A. Chibani