

Université de Montréal

Relaxation du silicium amorphe étudiée par nanocalorimétrie

par

Jean-François Mercure

Département de physique

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Maître Ès sciences (M.Sc.)

en physique

Août, 2004

©Jean-François Mercure, 2004



Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Relaxation du silicium amorphe étudiée par nanocalorimétrie

présenté par:

Jean-François Mercure

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

M. Normand Mousseau, président-rapporteur
M. François Schiettekatte, directeur de recherche
M. Sjoerd Roorda, membre du jury

Mémoire accepté le: **19/01/05**.....

Résumé

Ce mémoire présente une étude de la relaxation du silicium amorphe par nanocalorimétrie. Une revue de la littérature est présentée dans l'introduction, montrant la pertinence de cette recherche. La technique expérimentale, la nanocalorimétrie, est ensuite expliquée en détail dans le premier chapitre. Nous décrivons le fonctionnement général, le système électronique, puis le calcul détaillé des courbes de chaleur émise ou absorbée par un processus thermique à partir des données brutes de voltage. Nous décrivons ensuite la méthode utilisée pour vérifier la précision du calcul et une évaluation des incertitudes à partir d'une simulation du système physique de nanocalorimétrie. Le second chapitre démontre comment la nanocalorimétrie peut être utilisée pour étudier d'un point de vue thermique les défauts dans le silicium, avec des données préliminaires sur la relaxation du silicium amorphe. Ensuite, nous présentons l'étude elle-même de la relaxation du silicium amorphe au chapitre trois. Nous démontrons l'existence d'une relation entre la température d'implantation et la quantité de chaleur émise par la relaxation pendant un recuit thermique. Deux paramètres dépendent de cette température : l'amplitude des courbes de taux d'émission de chaleur et la température où l'émission démarre. Ceci nous mène à l'extrapolation d'une amplitude maximale pour une implantation effectuée à zéro Kelvin, et par conséquent, une enthalpie maximale contenue dans ce réseau amorphe, de 28 ± 3 kJ/mol. Nous présentons ensuite un diagramme de phase détaillé du silicium, de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température. Finalement, nous calculons une largeur maximale pour le pic transvers optique du spectre Raman du silicium amorphe à l'aide une extrapolation à 77 K de cette enthalpie.

Mots Clés : Relaxation, Silicium amorphe, Nanocalorimétrie

Abstract

This thesis presents a study of relaxation of amorphous silicon, created by ion implantation, by nanocalorimetry. A short review of the literature on the subject is presented in the introduction, stating the motivation for this present research. The experimental technique, nanocalorimetry, is explained in details in the first chapter. We describe the general procedure, the electronics and the detailed calculation of the heat flow generated by a thermal process from the voltage data. A simulation of the nanocalorimetry experiment that was carried out in order to verify the precision of this calculation is presented along with an evaluation of the experimental uncertainties. The second chapter shows how nanocalorimetry is an appropriate tool for the thermal study of defects in silicon, with preliminary data on the relaxation of amorphous silicon. Finally, we present the complete study of relaxation of amorphous silicon in the third chapter. We demonstrate the existence of a relation between the total heat released by relaxation and implantation temperature during a nanocalorimetry scan. Two parameters depend on the implantation temperature : the amplitude of the heat flow and the onset temperature of the heat release. This leads us to an extrapolation of a maximum amplitude of the heat flow for an implantation carried out at zero Kelvin. We calculate a maximum enthalpy of the amorphous network of 28 ± 3 kJ/mol. We then sketch a detailed phase diagram for silicon, of the free Gibbs energy versus temperature. We also evaluate a half-width of the TO-like peak of the Raman spectrum of amorphous silicon with an extrapolation at 77 K of the enthalpy.

Keywords : Relaxation, Amorphous Silicon, Nanocalorimetry

Table des matières

Résumé	i
Abstract	ii
Table des matières	iii
Liste des tableaux	vii
Liste des figures	viii
Remerciements	xv
Introduction	1
Chapitre 1 : Technique expérimentale : nanocalorimétrie	11
1.1 Introduction	12

1.1.1	Microfabrication appliquée à la calorimétrie	12
1.1.2	Nanocalorimétrie et DSC	14
1.2	Fonctionnement général	16
1.2.1	Nanofabrication	16
1.2.2	Circuit électronique	19
1.2.3	Calcul des flux de chaleur	21
1.2.4	Réduction du bruit	32
1.3	Vérification du système expérimental et calcul d'erreurs	35
1.3.1	Vérification : simulation	35
1.3.2	Stabilité du calcul et évaluation des erreurs expérimentales : simulation	38
	Chapitre 2 : Dommage créé par radiation dans le silicium	43
2.1	Introduction	45
2.2	Nanocalorimetry experiment	46

2.3	Heat flow results	49
2.4	Conclusion	51
Chapitre 3 : Relaxation structurelle du silicium amorphe		52
3.1	Introduction	53
3.2	Experimental procedures	55
3.2.1	General principle	55
3.2.2	Ion implantation	56
3.2.3	Nanocalorimetry	57
3.3	Nanocalorimetry results	58
3.3.1	Heat releases and fluence	58
3.3.2	Heat releases and implantation temperature	60
3.4	Discussion : the equilibrium state of relaxation	64
3.4.1	Activation energy spectrum	64

3.4.2	Gibbs free energy	66
3.4.3	Raman TO-like peak half-width	68
3.5	Conclusion	70
3.6	Acknowledgments	71
	Conclusion	72
	Appendice	75
	Bibliographie	80

Liste des tableaux

- 1-1 Changement de l'amplitude du résultat du calcul pour des variations importantes de trois paramètres ayant un effet minime : la calibration $R(T)$ de la référence, la résistance calibrée référence et la valeur de capacité des condensateurs. Pour ces derniers, seule une variation d'une seule des deux valeurs peut entraîner une erreur, mais l'effet reste minime. 42

Liste des figures

- 0-1 Données de calorimétrie prises par DSC pour la relaxation et la cristallisation du α -Si. Les différentes courbes ont été mesurées après un recuit à différentes températures, tel qu'indiqué. (Roorda *et al.* [1]) 4
- 0-2 Croquis de la différence d'énergie libre de gibbs entre l'état amorphe et cristallin du silicium. Les courbes pour les états amorphe et liquide ont été calculées selon la méthode de Donovan [2]. La courbe pour l'état amorphe relaxé utilise pour enthalpie de configuration H_0 la valeur d'énergie de cristallisation mesurée par Roorda [1], 13.7 kJ/mol. Les lignes pointillées représentent des états amorphes non relaxés, pour lesquels une constante a été ajoutée à H_0 6
- 1-1 Image d'un calorimètre vu de face (gauche) et de l'arrière (droite) . . . 16
- 1-2 Circuit électronique et de mesure. On voit cinq mesures de voltages : deux aux bornes de résistances calibrées, servant au calcul du courant, deux aux bornes des calorimètres et une mesure de précision du voltage différentiel (ΔV). 19

- 1-3 Courant, résistance et température pour la ligne de base (haut) et l'expérience (bas), l'échantillon (noir) et la référence (bleu). On observe un changement des courbes pour l'échantillon lors de l'expérience, comparé aux lignes de base. 22
- 1-4 Dérivées de la résistance p.r. à la température, la température p.r. au temps et le courant p.r. à la température, dans la même disposition (bleu et noir) que dans la figure 1-3. Les données en rouge et mauve représentent les différentes courbes ajustées correspondantes. 22
- 1-5 Dérivées du voltage p.r. à la température (gauche), le voltage différentiel et sa dérivée temporelle (centre), rapport $\frac{V_E}{V_R}$ et flux de chaleur q avant les corrections (droite, haut et bas). 26
- 1-6 Résultat final du calcul de calorimétrie (bleu pâle). Toutes les courbes sont soustraites des données de l'expérience $q_{exp}(T_{exp})$ (noir), soit la ligne de base $q_0(T_0)$ (bleu foncé), la deuxième correction qui a trait à l'artéfact numérique (rouge), la troisième correction qui tient compte des pertes thermiques (vert). La courbe en rose montre le résultat avant la troisième correction. 27
- 1-7 Ensemble de régressions linéaires, calculées à chaque température, de la chaleur émise $q(T)$ par rapport à $1/v(T)$ (éq. 1.22). Les lignes droites sont les régressions calculées, les croix les courbes de chaleur émise pour différents paramètres du système (eg. voltage aux bornes des condensateurs, durée de l'impulsion, résistance totale du circuit) résultant en différents taux de chauffage $v^{(i)}(T)$ 28

- 1-8 Fonctions $\Delta P_p(T)$ et $q^{intrins}(T)$ telles que calculées à l'aide de l'éq. 1.22 (trait plein). On y voit un comportement linéaire pour $q^{intrins}(T)$ et proportionnel à $T^4 - T_0^4$ pour $\Delta P_p(T)$. Les quelques variations rapides correspondent à des températures où le nombre d'ensembles de données dont la plage de taux de chauffage est définie change, ou, autrement dit, le nombre de points dans la régression linéaire change. Les lignes pointillées correspondent à des ajustements linéaire et proportionnel à $T^4 - T_0^4$. 29
- 1-9 Trois ensembles de données d'entrée à la simulation (en noir) et résultats de la simulation (en couleurs). On voit que le calcul est près d'être exact. Les variations vers les hautes températures sont dues à du bruit numérique, à cause des dérivées discrètes dans le calcul. 37
- 1-10 Résultat du calcul de C_p avec des variations du facteur d'amplification pour un signal de la forme d'une marche (voir fig. 1-9). Les valeurs des variations sont de 2.2%, 5% et -5%, et ont pour couleurs respectives rouge, vert et bleu. La première valeur correspond à notre évaluation de l'erreur sur ce paramètre, tandis que les autres montrent l'effet de propagation d'une plus grande erreur. Le tableau montre la variation de l'aire sous ces courbes, pour laquelle l'intégration a été effectuée entre 200°C à 500°C. 38
- 1-11 Résultat du calcul semblable à la figure 1-10 pour des variations de 1%, 5% et -5% de la valeur de la résistance calibrée de l'échantillon. Ces valeurs sont plus grandes que l'erreur réelle et servent à montrer la stabilité du calcul. Les changements pour l'aire sous la courbe sont montrées dans le tableau, pour des variations de 0, 1%, notre incertitude réelle, et 1%. L'intégration est effectuée entre 200°C à 500°C. 39

- 1-12 Résultat du calcul pour des variations de la fonction $\Delta P_p(T)$, dont le facteur de proportionnalité avec $T^4 - T_0^4$, dans l'ajustement, a été changé de +10% (vert) et -10% (bleu), pour montrer l'effet sur le calcul. La variation de l'aire sous la courbe pour des variations de $\pm 5\%$, notre incertitude réelle, et $\pm 10\%$ est montrée dans le tableau. Comme la correction ayant trait aux pertes thermiques est approximativement proportionnelle à $\Delta P_p(T)$, l'erreur sur l'intégration devrait l'être aussi. La courbe en rouge correspond à une variation nulle. L'intégration est effectuée entre 200°C à 500°C. 40
- 1-13 Résultat du calcul pour des variations de la calibration $R(T)$ de l'échantillon. Celles-ci sont additives, correspondant à l'addition de 10% de la valeur à température de la pièce (vert), 3% (bleu clair), -3% (mauve) et -10% (bleu). Les variations de l'aire sous la courbe sont montrées dans le tableau. Les variations de $\pm 3\%$ correspondent à notre incertitude réelle. La courbe en rouge ne correspond à aucune variation. L'intégration est effectuée entre 200°C à 500°C. 41
- 2-1 Calorimeter view from (a) the front side and (b) the back side. The 150 nm layer of poly-Si is deposited on the back side of the calorimeter, as opposed to the Pt layer, which is on the front side. The implantation is carried out from the back side. The poly-Si layer is not in contact with the Si frame, to prevent heat losses by conduction. 45
- 2-2 Voltages and currents on sample and reference sensors and differential voltage across the two as a function of time or temperature. The temperature scale is calculated using the current and voltage curves along with the calibration. It is almost linear with time for short current pulses. . . 47

2-3	Heat flow as a function of temperature for different implantation doses.	49
2-4	Total heat liberated per lattice atom between the surface and a depth of 100 nm during experiment between 140°C and 285°C as a function of implanted dose. Each data point corresponds to an integration as shown in the lower corner figure. A possible offset has been removed, chosen as to minimize the integration in the 50°C to 140°C region.	50
3-1	Heat release curves for different implantation fluences at <i>a</i>) 133K and <i>b</i>) RT. The scaling is the same for both sets of curves.	58
3-2	Heat integrated between 113 K and 773 K versus implantation fluence. The squares are for 133 K implantations and the circles for 297 K. The error bars account for the uncertainty in the evaluation of $P(T)$, the heat losses, and for the implantation fluence.	59
3-3	Heat releases for implantations at different temperatures, following the order of the curves, for fluences of <i>a</i>) 0.37 dpa, in the saturated regime, and <i>b</i>) 0.0185 dpa, well below saturation fluence.	60
3-4	Heat integrated between -113 K and 773 K versus implantation temperature, for the saturated regime (squares) and not saturated (circles). The error bars account for the uncertainty in $P(T)$, as in Fig. 3-2, and that on the beam heating.	61

- 3-5 The temperature at which the heat rate is greater than 10^{-8} J/K, versus the implantation temperature, for the high fluences (squares) and the low (circles). The dashed line is calculated using the model described in section 3.4.1 62
- 3-6 Flow of heat, in J/K, averaged between 723 K and 773 K, for the high fluences (squares) and the low (circles). The dashed line is a polynomial fit of second order, of which the linear part is very small. It approaches the value 400 nJ/K. No tendency is seen in the low fluence data. 63
- 3-7 Schematic representation of the configurational energy levels during ion implantation and relaxation. 64
- 3-8 Approximate calculation of the Gibbs free energy for different states of relaxation of *a*-Si, relative to that of *c*-Si. The curve starting with an enthalpy H_0 at 0 K of 13.7 kJ/mol represents the completely relaxed state, which corresponds to the enthalpy of crystallisation, and was calculated using the method of Donovan *et al* [2], as was the curve for *l*-Si. The thick curve on top represents the maximum unrelaxed state, using the extrapolated enthalpy $H_0 = 13.7 + 14.6 = 28.3 \pm 2.9$ kJ/mol. The gray region then limits the possible partially relaxed states of *a*-Si. The dashed curves are the paths followed by relaxation during a nanocalorimetry scan, starting at different relaxation states, sketched by the dotted lines. The top one is a virtual process starting at 0 K, while the other two are actual data from the nanocalorimetry scan for saturated systems. 67

- 3-9 Relaxation enthalpy H_{rel} as a function of the TO-like peak half-width of the Raman spectrum of a -Si ($\Gamma/2$). The data in squares, which was taken by Roorda [1], is for a -Si implanted at 77 K and annealed at different temperatures between 300 and 500 K. The triangle represents a new data point : the Raman peak half-width was measured by Coffa [3] with an *in situ* apparatus, for implantation and measurement at 77 K, while we extrapolated the enthalpy from our data. The dashed line is a linear fit. . 69

Remerciements

Je voudrais tout particulièrement remercier mon directeur, François, pour m'avoir appris ce qu'est la recherche en physique expérimentale. Il m'a montré à user de ma créativité et ma débrouillardise pour arriver à créer tout ce que l'imagination dicte dans un laboratoire. Il m'a poussé à toujours comprendre exactement ce qui se passe lors d'une expérience, et à comprendre le monde qui m'entoure du point de vue du physicien.

Je remercie grandement Rachid, qui a traversé avec moi cette aventure qu'a été le montage de la nanocalorimétrie, puis des expériences. Nous sommes devenus de très bons amis au cours du temps, en travaillant tard le soir et en tentant de comprendre la physique du silicium avec ce système expérimental dont personne ne nous a donné le manuel d'instructions...

Je voudrais ensuite remercier Sjoerd, sans les conseils de qui je n'aurais pas vu le bout de mon projet de recherche. Sa grande expérience m'a permis de ne pas me perdre dans le vaste labyrinthe des systèmes amorphes.

Merci à mes amis du laboratoire et de l'université, certains d'entre eux ayant fait le baccalauréat avec moi, que je connais depuis les six années que j'ai passées à l'université de Montréal, Marie-Hélène, Alexis, Rémi, Martin, Dominique, Dominique, Jean-François, Chantal, Marilène, Simon.

Je remercie le Fonds Québécois de Recherche en sciences Naturelles et Techno-

logies (FQRNT) pour m'avoir permis financièrement de réussir ce projet. Merci à ceux qui rendent le travail de laboratoire possible, avec les accélérateurs ou tout autre besoin incongru, Louis Godbout et Réal Gosselin.

Enfin, je voudrais remercier Véronique, mon amour, qui part en Grande Bretagne avec moi, pour continuer notre vie scientifique. Elle m'a aidé à croire en moi et donné la motivation de continuer.

Introduction

L'étude du silicium amorphe (a -Si) est d'un grand intérêt fondamental. Le a -Si constitue la représentation prototypique de ce qu'on appelle un réseau aléatoire continu d'atomes, ou « continuous random network » (CRN). Les verres sont des matériaux mal compris apparentés à ce groupe et la plupart des concepts développés pour le a -Si s'appliquent à leur étude. Il existe aussi un grand intérêt technologique à cette étude étant donné que le silicium amorphe hydrogéné (a -Si:H) est un semiconducteur abondamment utilisé dans l'industrie des piles solaires et de l'électronique, et sa topologie est très semblable à celle du a -Si pur.

Bien que le silicium soit l'élément du tableau périodique qui a été le plus étudié, le a -Si pose un problème aux physiciens et depuis très longtemps. Même aujourd'hui, avec des simulations à l'aide d'ordinateurs puissants, la communauté scientifique n'arrive pas à s'entendre sur la nature même des phénomènes impliqués dans les processus observés dans ce matériau. Par exemple, on n'a pas encore déterminé avec certitude la nature des transitions entre les différentes phases du silicium [4]. La relaxation du a -Si est probablement le sujet le moins bien compris de tous. Même si des études poussées ont été effectuées durant les deux dernières décennies (voir les références [1–10]), on ne peut dire exactement ce qui se passe au niveau de la structure atomique, durant la relaxation. Grâce aux possibilités que nous procure une nouvelle technique expérimentale, la nanocalorimétrie, nous avons exploré le phénomène de relaxation. De plus, nos conclusions devront changer quelque peu le point de vue général sur la relaxation du a -Si, en montrant comment l'état non-relaxé dépend de la température de préparation.

Cette introduction présente un retour sur les études effectuées par les groupes énumérés dans les références citées plus haut. On y couvrira les lignes importantes du développement du domaine, en insistant sur les détails les plus pertinents à la présente étude. Pour une compréhension approfondie, le lecteur sera invité à se référer directement aux articles en question. Ensuite, une courte introduction des trois chapitres de ce mémoire sera présentée.

Certaines propriétés des verres, du *a*-Si et du *a*-Si:H dépendent de leur traitement thermique et des conditions de leur préparation. Celles-ci sont nombreuses et ont le point commun d'être très bien définies pour la version cristalline de ces matériaux. Parmi ces propriétés, on retrouve la conductivité électrique [10, 11], la densité [1], la température de fusion [2, 4], la photoluminescence, la structure de bande [11], la grandeur de la bande interdite et le spectre de vibrations [1, 3]. On dit généralement que ces propriétés dépendent de l'état de relaxation du matériau.

Le *a*-si est un réseau aléatoire (CRN) et il faut ici bien définir ce dont on parle. Le *a*-Si a une coordination proche de quatre, c'est-à-dire qu'en moyenne, presque tous les atomes sont liés à quatre semblables. La longueur de ces liens, mesurée à l'aide de la diffraction à rayon X (XRD), varie très peu d'un atome à l'autre et est la même pour les états cristallin et amorphe [8]. On observe des distorsions d'angles entre les liens pour le *a*-Si, par rapport à la valeur de $109,5^\circ$ pour un cristal parfait du réseau diamant. Pour le silicium cristallin (*c*-Si), il existe une mince distribution d'angles, dont les variations maximales sont de 3° . Par contre, pour le *a*-Si, la variation maximale de la moyenne des distorsions est estimée autour de 13° , tandis qu'il existe une valeur *minimale*, estimée à $6,6^\circ$ [4]. Il y a donc un saut entre l'état cristallin et l'état amorphe et c'est la raison pour laquelle il y a une transition abrupte entre ceux-ci. On sait aussi, par microscopie électronique à transmission (TEM), que le matériau est désordonné à grande échelle,

même si la configuration à l'échelle atomique est très près de celle du cristal. Ce sont des rotations de la structure autour des liens qui, avec les distortions d'angle, forment le réseau amorphe. C'est donc ceci qu'on définira comme étant le CRN.

Ce sont principalement les distortions d'angles qui seront responsables de la variation des propriétés physiques du *a*-Si, comparé au *c*-Si. Celles-ci dépendent du traitement thermique que l'on applique à un échantillon et varient de façon continue entre les différentes étapes de celui-ci. On suppose donc que la moyenne des distortions d'angles change, d'une certaine valeur vers sa valeur minimale, lorsque l'on recuit le *a*-Si, ce qu'on appellera la relaxation du CRN. Ce processus est irréversible : aucun traitement thermique ne peut « dérelaxer » le *a*-Si et le remettre dans son état initial. On peut, par contre, cristalliser le *a*-Si en effectuant un recuit au dessus de 675°C. La vitesse de cristallisation dépend exponentiellement de la température, caractérisée par une seule énergie d'activation $E_a = 2.7$ eV, $v = v_0 \exp \frac{-E_a}{kT}$ [12].

L'état de relaxation correspond à une variation, à température fixe, de l'énergie libre de Gibbs ΔG . Cette variation est simplement due aux forces de répulsion électrostatique entre les liens et est minimisée dans l'état cristallin, où les angles sont tous de près de 109,5°. Une partie de cette énergie peut être relâchée durant la relaxation et mesurée par calorimétrie. La première mesure de ce genre sur le *a*-Si a été effectuée par Roorda *et al.* [5], avec un système de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), dans laquelle on observe une émission constante de chaleur par l'échantillon, s'étendant entre 140°C et 500°C, suivie du pic exponentiel de cristallisation, pour retrouver un signal nul au dessus 675°C (fig. 1). Cette chaleur est émise une seule fois ; les balayages subséquents rendent un signal nul.

Il est par contre possible de « dérelaxer » le *a*-Si par implantation ionique. Cette opération est analogue à l'induction de défauts dans le *c*-Si. Dans un processus fortement

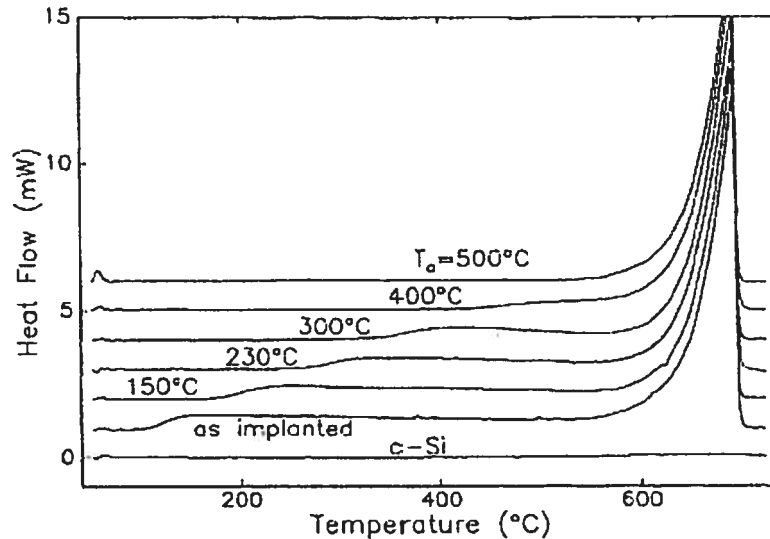


FIGURE 0-1: Données de calorimétrie prises par DSC pour la relaxation et la cristallisation du a -Si. Les différentes courbes ont été mesurées après un recuit à différentes températures, tel qu'indiqué. (Roorda *et al.* [1])

hors équilibre, l'implantation déplace des atomes et, par conséquent, fournit l'énergie libre ΔG propre au système non relaxé. Cette dérelaxation atteint une saturation après une fluence limite, comme l'a montré Roorda, autour de 0.05 dpa (displacements per atom) lorsque l'implantation est effectuée à 77 K. Pour étudier la relaxation, la procédure utilisée en particulier par Roorda consiste à implanter du Si dans un échantillon de c -Si, avec comme résultat une couche de a -Si complètement dérelaxée, ou bien d'implanter un échantillon déjà amorphe.

À un état de relaxation correspond une quantité d'énergie stockée dans le réseau amorphe. On peut dans ce cas l'exprimer à l'aide de la différence d'énergie libre de Gibbs entre l'état amorphe et cristallin, $\Delta G(T)$. L'état de relaxation de moindre énergie,

ou complètement relaxé, a été étudié par Donovan *et al.* [2]. À l'aide d'une expression linéaire pour la chaleur spécifique $c_p(T)$ du a -Si, il a pu calculer une courbe pour $\Delta G(T)$,

$$\begin{aligned}\Delta G(T) &= H(T) - TS(T), \\ &= H_0 - TS_0 + \int_0^T c_p(T')dT' - T \int_0^T \frac{c_p(T')}{T'}dT',\end{aligned}\quad (1)$$

où H_0 est l'enthalpie stockée dans le réseau et S_0 l'entropie configurationnelle. En utilisant la valeur d'énergie de cristallisation mesurée par Roorda, 13,7 kJ/mol pour H_0 et les mêmes valeurs que Donovan, pour l'entropie et la chaleur spécifique, on obtient la courbe de l'état relaxé (Fig. 2). Celle-ci croise la valeur d'énergie libre du silicium liquide [2] à une température plus basse que celle à laquelle la croise la courbe de l'état cristallin. On s'attend donc à ce que le point de fusion du a -Si soit plus bas que celui du c -Si. C'est une chose qui est difficile à montrer, étant donné que le a -Si cristallise à bien plus basse température qu'il ne fond, soit à 963 K. Donovan a calculé cette température de fusion à 1420 K. Elle n'a jamais été observée directement, mais Thompson *et al.* ont montré que le a -Si fond à une température de 200 ± 50 plus basse que le c -Si [13].

La figure 2 montre en pointillé des courbes de $\Delta G(T)$ pour des états non relaxés. Elles ont été construites en ajoutant une constante à la courbe pour l'état relaxé, autrement dit en changeant la valeur de H_0 . Il est clair que, pour ces états, la température de fusion devrait être encore plus basse. Il a été montré par Grimaldi *et al.* [7] qu'effectivement, le a -Si non relaxé fond à une température de 160 ± 50 K plus basse que le a -Si relaxé, à l'aide de mesures de réflectivité du silicium soumis à des impulsions laser ultracourtes (20 ps). Ils n'ont, par contre, pas spécifié clairement les conditions d'implantation pour la dérelaxation du a -Si, en supposant que l'état complètement dérelaxé est toujours le même, peu importe les conditions.

Selon Roorda [1], la relaxation du a -Si pourrait avoir lieu par la recombinaison de défauts ponctuels, processus très semblable à ce qui se passe dans le c -Si. Cette thèse se

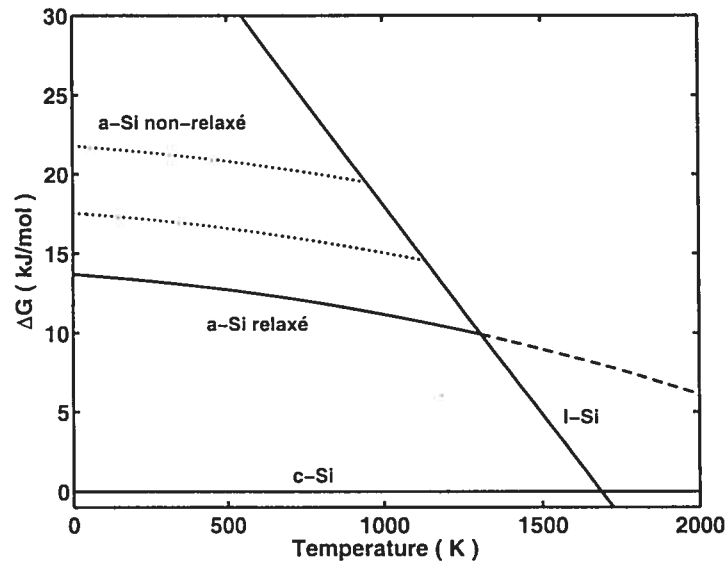


FIGURE 0-2: Croquis de la différence d'énergie libre de gibbs entre l'état amorphe et cristallin du silicium. Les courbes pour les états amorphe et liquide ont été calculées selon la méthode de Donovan [2]. La courbe pour l'état amorphe relaxé utilise pour enthalpie de configuration H_0 la valeur d'énergie de cristallisation mesurée par Roorda [1], 13.7 kJ/mol. Les lignes pointillées représentent des états amorphes non relaxés, pour lesquels une constante a été ajoutée à H_0 .

base principalement sur la similitude des courbes de DSC pour les deux systèmes. Cette optique nécessite la migration et la recombinaison des défauts, c'est-à-dire la rencontre de deux défauts et leur annihilation ou regroupement en défauts plus complexes. Ceci demande aussi un traitement selon une réaction cinétique de second ordre, ou bimoléculaire. S. Roorda a démontré que les mesures de calorimétrie isotherme ne peuvent être analysées correctement qu'avec un tel modèle. De plus, l'apparition de défauts ponctuels dans le a -Si requiert une distorsion d'angles supplémentaire, due aux contraintes d'espace imposées par ceux-ci. On peut par conséquent supposer que l'énergie relâchée durant la relaxation est stockée dans ces défauts, et que leur migration et annihilation réduit la valeur de $\Delta\theta$, soit la valeur moyenne des distorsions d'angles.

Dans tous les cas, le phénomène de relaxation peut être décrit à l'aide d'une sé-

rie de processus microscopiques, ayant chacun une énergie d'activation différente, que l'on peut se représenter comme des états à deux niveaux. Comme les courbes de DSC sont continues, plates et ne montrent que très peu de structure (Fig. 1), on considèrera le spectre d'énergies d'activation comme étant lui aussi continu et dépourvu de structure fine. Lors de l'implantation ionique, on excitera un certain nombre de ces états et ceux-ci retourneront à l'état désexcité lors d'un recuit thermique, émettant une certaine quantité de chaleur, avec une probabilité proportionnelle à $\exp(-\varepsilon/kT)$, où ε est l'énergie d'activation. Si la fluence d'implantation est assez forte, une quantité maximale d'énergie sera retenue par le réseau, tel que montré par la saturation observée par Roorda *et al.*, dans leurs mesures du déplacement du pic TO du spectre de vibration Raman et son élargissement [1]. Dans ce cas, un nombre maximal de processus seront excités. Les processus accessibles lorsque le *a*-Si est complètement relaxé ont été étudiés par simulation par Mousseau *et al.* [9], à l'aide de la technique d'activation-relaxation (ART). Nous n'entrerons cependant pas dans les détails des processus particuliers et nous nous en tiendrons plutôt à une étude thermique globale de la relaxation.

Finalement, notons qu'une étude *in situ* à basse température de la relaxation du *a*-Si a été effectuée par Coffa *et al.*. Celle-ci montre qu'une implantation ionique servant à dérelaxer le *a*-Si mène à une plus grande énergie stockée. La largeur du pic TO du spectre de vibrations, associée à un élargissement de la distribution d'angles de liaison, a été mesurée à l'aide d'un système Raman intégré à leur chambre d'implantation, à des températures d'implantation entre 77 K et la température de la pièce. Ils ont pu montrer que le pic TO s'élargit avec la dérelaxation, comme l'a fait Roorda, les valeurs d'élargissement allant de 34 à 50 cm^{-1} . Roorda avait proposé que la largeur du pic en fonction de l'enthalpie de relaxation soit représentée par une fonction linéaire. Nous appuierons cette proposition en ajoutant un point à ces données, utilisant une extrapolation de nos mesures et la valeur de la largeur du pic mesurée par Coffa *et al.* à 77 K.

Pour faire suite à toutes ces études, des expériences de calorimétrie différentielle à basse température sont devenues très souhaitables, puisque tous les processus impliqués dans la relaxation à des températures plus basses que 300 K nous étaient inaccessibles du point de vue thermique. Ceci implique soit une mesure *in situ*, soit un transfert de l'échantillon à froid, une manoeuvre extrêmement difficile à réaliser. Il a donc fallu utiliser une méthode *in situ* appropriée, qui s'est révélée être la nanocalorimétrie. Notre étude a effectivement permis d'étendre largement nos connaissances de la relaxation du α -Si, particulièrement à basse température. Nous avons premièrement retrouvé la saturation de l'énergie totale émise par la relaxation durant le recuit en fonction de la fluence d'implantation, la même que celle observée par Roorda [1]. Nous avons par ailleurs découvert que cette saturation tend vers une valeur différente pour chaque température d'implantation, avec une relation approximativement linéaire. Par conséquent, nous avons pu montrer qu'il existe un H_0 maximum, qui est atteint en effectuant une implantation ionique, à une fluence correspondant au régime saturé, à une température qui tend vers le zéro absolu. Par extrapolation de nos données, nous avons établi ce maximum à $H_0 = 28 \pm 3$ kJ/mol. Il n'existe par conséquent pas de réseau amorphe de silicium contenant une plus grande enthalpie, une information très utile à ceux qui tentent de modéliser ce système.

Le premier chapitre de ce mémoire présente le fonctionnement, les détails techniques et théoriques de la nanocalorimétrie. Cette nouvelle méthode expérimentale a été le centre de nos recherches sur le α -Si et a été peu utilisée jusqu'à maintenant, malgré les nombreux avantages qu'elle offre. Nous avons assemblé notre propre système au Laboratoire René J. A. Lévesque, ce qui a occupé la première année de ma maîtrise. J'ai personnellement construit le montage électronique et physique et l'ai ajouté à l'accélérateur Tandatron de notre laboratoire. J'ai par la suite conçu tous les programmes d'analyse et de traitement des données, en me basant sur le travail du groupe de L. H. Allen, à l'Université d'Illinois à Urbana Champaign [14–16]. Mon partenaire, Rachid Karmouch, a

pour sa part développé la recette de fabrication des nanocalorimètres, utilisant les services de la salle blanche de l'École Polytechnique de Montréal. Cette procédure ne sera pas discutée dans cet ouvrage.

Le second chapitre est constitué de notre premier article, présenté pour les comptes rendus de la 22^e conférence sur les défauts dans les semiconducteurs à Århus, Danemark, en 2003, dont je suis le principal auteur. Celui-ci décrit comment la nanocalorimétrie est un outil très utile et adapté à l'étude des défauts dans les semiconducteurs et à celle de la relaxation du α -Si. Il présente aussi les résultats préliminaires de notre étude, l'évolution des courbes de nanocalorimétrie avec la fluence d'implantation ionique. Nous y avons observé une saturation de l'énergie dégagée en fonction de la fluence : au delà de 0,1 dpa, la chaleur émise ne varie que très peu. Ceci indique qu'un maximum de dommage peut être soutenu par l'échantillon. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Roorda *et al.* [1].

Le troisième chapitre est constitué de l'article résumant tous les résultats expérimentaux de notre recherche sur la relaxation du α -Si, avec notre analyse et nos conclusions. J'en suis le principal auteur et contributeur et il a été soumis à la revue Physical Review B. Il sera, nous le souhaitons, une pierre importante dans l'édifice que constitue ce domaine. Dans celui-ci, à l'aide des premières mesures de calorimétrie de la relaxation à température plus basse que la température de la pièce, nous démontrons une dépendance entre l'amplitude maximale des courbes de calorimétrie, dans le régime saturé discuté dans le second chapitre, et la température d'implantation ionique. Pour chaque température, on observe la même saturation, mais l'énergie totale intégrée tend vers une différente valeur. Étant donné que cette amplitude est maximale à basse température, à l'aide d'une extrapolation de celle-ci vers zéro Kelvin, nous calculons l'enthalpie maximale qui peut être contenue dans un réseau de α -Si, soit de $28,3 \pm 2.9$ kJ/mol. Nous élaborons un diagramme de phase de l'énergie libre $\Delta G(T)$ qui montre toute la région

accessible pour un réseau de α -Si. On y voit aussi le chemin parcouru lors du recuit thermique résultant du balayage de nanocalorimétrie. Finalement, à l'aide d'une extrapolation de l'énergie totale intégrée vers 77 K et les données de Coffa *et al.*, nous ajoutons un point au graphique de la largeur du pic TO du spectre de vibrations par rapport à l'enthalpie de relaxation, appuyant la relation linéaire de Roorda.

Finalement, nous donnerons une conclusion globale pour cette étude. La recherche dans ce domaine n'est certainement pas terminée ; nous espérons plutôt un regain de vigueur avec les nouvelles informations que nous apportons. Il reste encore à élaborer un modèle pouvant bien représenter la relaxation et la dérelaxation par implantation ionique. Nous indiquerons quelques pistes et idées pouvant être reprises dans l'avenir.

Chapitre 1

Technique expérimentale : nanocalorimétrie

1.1 Introduction

1.1.1 Microfabrication appliquée à la calorimétrie

Avec l'avènement des nanotechnologies, une quantité phénoménale d'applications voient le jour qui nécessitent des connaissances approfondies des lois de la physique à l'échelle nanométrique. À cet effet, un certain nombre de techniques de caractérisation des matériaux ont été développées. La nanocalorimétrie en est une qui permet d'observer des flux de chaleur entrant ou sortant d'un nanosystème durant un processus activé thermiquement. La sensibilité atteinte est inégalée et la technique permet d'effectuer des mesures sur une gamme de températures relativement étendue, soit entre 77 et 1000 K.

Les systèmes physiques d'intérêt nécessitant ce genre d'analyse sont nombreux et variés. Ils sont généralement du type « couches minces » : n'importe quel type d'échantillons qu'on peut déposer sur une membrane de Si_3N_x . Par exemple, des nanostructures autoassemblées [14, 17], des polymères [18], des liquides [19], puis, dans le présent projet, des semiconducteurs endommagés par implantation ionique [20].

La nanocalorimétrie est une méthode opérant suivant des principes similaires à la DSC (et sont essentiellement les mêmes que ceux de la DTA, differential thermal analysis). Le principe consiste à mesurer un flux de chaleur entrant ou sortant d'un système physique à mesure qu'on augmente la température de façon monotone. Elle ne permet pas, pour l'instant, de mesures à température constante comme la calorimétrie différentielle isotherme (DIC). Il y a quelques différences entre la nanocalorimétrie et la DSC, la principale étant le taux de chauffage, jusqu'à 10^6 fois plus élevé pour la nanocalorimétrie, lui conférant une sensibilité d'autant plus grande.

Cette technique comporte un aspect très intéressant : elle peut fonctionner *in situ*, autrement dit elle peut être utilisée dans le même environnement physique que celui où l'échantillon à l'étude a été créé. Pour un système de mesure *ex situ* comme la DSC, l'échantillon doit passer un certain temps dans l'environnement ambiant d'une pièce, donc devient sujet à des phénomènes indésirables qui peuvent influencer la mesure, comme par exemple l'oxydation. Les nanosystèmes étant constitués de très peu de matière, l'influence de tels phénomènes peut devenir très nuisible.

Pour notre part, la nanocalorimétrie semblait idéale pour l'étude des processus intervenant pendant le traitement thermique de semiconducteurs endommagés par implantation ionique. La raison pour cela est que la région endommagée lors de l'irradiation à basse énergie n'a une épaisseur que de quelques dizaines de nanomètres. Un bon rapport signal-bruit demande que le rapport des volumes de matériau endommagé et total ne soit pas trop petit. Il est donc désigné de réduire l'épaisseur du matériau étudiée jusqu'à l'échelle submicrométrique. De plus, l'aspect *in situ* suggère de tenter une expérience qui n'a jamais été faite : l'irradiation suivie d'une mesure de calorimétrie à basse température. Étant donné que nous faisons ces deux opérations dans le même endroit physique, il n'est pas très difficile de varier la température d'implantation, donc de départ du balayage de calorimétrie. Ceci nous a donné la possibilité d'une étude sur une grande plage de température, comme on le verra plus loin. Nous avons étudié deux systèmes, soit le silicium cristallin (*c*-Si) [21, 22] et amorphe (*a*-Si). Ceux-ci diffèrent très peu sur le plan de la fabrication et de l'expérience ; par contre, ils ne se ressemblent guère sur le plan de la compréhension qu'on en a.

1.1.2 Nanocalorimétrie et DSC

Une comparaison s'impose ici entre les techniques conventionnelles de calorimétrie et notre système. Donnons premièrement une courte description de la DSC, pour ensuite montrer par contraste les différences que comporte la nanocalorimétrie.

La DSC repose sur un principe très simple. On chauffe lentement deux creusets de façon identique et linéaire en température en fonction du temps. L'un d'entre eux contient un échantillon duquel on attend un relâchement ou une absorption d'énergie à une certaine température due à un processus quelconque. L'autre, pour sa part, contient un échantillon relativement inerte, ou rien du tout. On mesure alors la puissance différentielle de chauffage ΔP nécessaire pour maintenir une différence de température nulle à tout instant entre les deux creusets. On associera ΔP à la réaction physique ayant eu lieu dans l'échantillon.

On utilisera généralement un taux de chauffage (v) de quelques dizaines de degrés Kelvin par minute. La sensibilité de la mesure de ΔP , limitée par le système électronique, sera de l'ordre de $10 \mu W$. Transformons cette sensibilité en unités de capacité calorifique :

$$\begin{aligned}v &= 40 \text{ K/min} \\ \Delta P &= 10 \text{ } \mu W \\ S &= \frac{\Delta P}{v} = 15 \text{ } \mu J/K\end{aligned}\tag{1.1}$$

À titre d'exemple, un calcul rapide permet d'estimer que dans ces conditions, pour un échantillon d'indium (In), il faut une masse minimale d'environ $0,1 \mu\text{g}$ pour observer sa chaleur latente de fusion.

On remarque qu'en augmentant le taux de chauffage, on augmente la sensibilité par unité de température. Autrement dit, si on provoque un transfert de chaleur dans un temps plus court, il nous apparaîtra comme un signal de puissance plus élevée. La nanocalorimétrie se sert par conséquent de mesures ultra-courtes (quelques millisecondes) résultant de taux de chauffage très élevés (plusieurs dizaines de milliers de degrés par seconde, voire 1MK/s , [14]) :

$$\begin{aligned}v &= 44000 \text{ K/s} \\ \Delta P &= 10 \text{ } \mu\text{W} \\ S &= 0,2 \text{ nJ/K}\end{aligned}\tag{1.2}$$

Avec cette sensibilité, il est possible de mesurer la chaleur latente de 10^{-10} g d'In. On voit clairement la différence de sensibilité avec la DSC.

Il faut noter que la nanocalorimétrie ne repose pas sur le principe qui consiste à maintenir le même taux de chauffage pour la cellule échantillon et celle de référence. En fait, ils ne sont généralement pas exactement le même, mais on applique un ensemble de corrections sur la puissance différentielle ΔP , qui seront décrites dans la partie 1.2.3. Ceci est dû au fait qu'il est relativement difficile de construire un système qui réagit rapidement, sans introduire de bruit, pour ajuster le chauffage de l'une ou l'autre des cellules. Ceci pourrait constituer le sujet d'un futur projet de recherche.

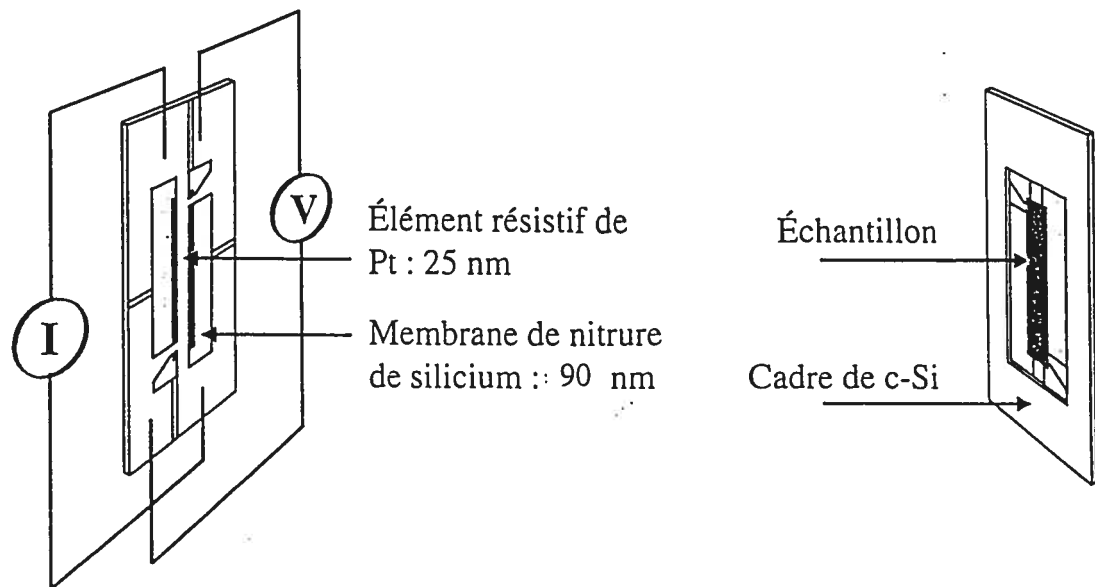


FIGURE 1-1: Image d'un calorimètre vu de face (gauche) et de l'arrière (droite)

1.2 Fonctionnement général

1.2.1 Nanofabrication

La mesure de très petites quantités d'énergie nécessite une très bonne isolation thermique. Ajouté au fait que les systèmes étudiés possèdent des dimensions nanométriques, ceci requiert qu'on fasse appel aux méthodes de nanofabrication pour construire un nanosystème conférant les conditions de mesure appropriées. On se sert de très minces membranes de nitrure de silicium à faible tension (Si_3N_x), dont la technique de dépôt est bien maîtrisée au laboratoire de nanofabrication de l'Université Cornell (NNF).

La figure 1-1 montre un schéma de face *a*) et de dos *b*) d'un calorimètre typique. Il est constitué d'un cadre de silicium cristallin épais de $250\ \mu\text{m}$, recouvert par la membrane

de Si_3N_x , d'une épaisseur de 90 nm. Sur le côté face, on voit en blanc un motif de métallisation de platine déposé sur le Si_3N_x , d'une épaisseur de 25 nm. La bande résistive au centre, supportée par la membrane, sert au chauffage de l'échantillon et à la mesure de température. Le calorimètre comporte deux paires de contacts électriques, l'une d'entre elles servant à l'application d'un courant, l'autre à une mesure de tension par de très petits points de contact à la bande résistive, dont nous verrons plus loin l'utilité. En *b*), on voit le trou dans le cadre de Si. Au fond de celui-ci est déposé l'échantillon de *a*-Si, sans contact avec le cadre et de la même largeur que la bande métallique.

Cette configuration n'a pas été choisie au hasard. Le Si_3N_x étant un mauvais conducteur thermique, en étant de plus très mince, il minimise la transmission de chaleur dans le plan de la membrane vers le cadre, à quelques micromètres. La conduction vers l'élément chauffant, à quelques nanomètres, sera néanmoins très bonne et l'échantillon sera constamment en équilibre thermique avec lui, même pour des mesures très courtes. Pour le montrer, prenons l'équation de conduction de chaleur :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{K}{c_p \rho} \nabla^2 T, \quad (1.3)$$

où K est la conductivité thermique du Si_3N_x , soit 30 W/mK, c_p la chaleur spécifique de l'échantillon, soit 0,71 J/gK pour du Si et ρ la densité de masse de l'échantillon, 2,33 g/cm³. Nous utiliserons une approximation pour laquelle la température varie linéairement à travers de la membrane de Si_3N_x . Nous aurons dans ce cas,

$$\Delta T = \Delta x \left(\frac{v \rho c_p}{K} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.4)$$

où ΔT est la différence en température entre le platine et l'échantillon, Δx la distance entre les deux, soit 90 nm, et v le taux de chauffage moyen du calorimètre, 45 kK/s, qui est le même pour le platine que pour l'échantillon même si la température nominale aux deux endroits est différente. La différence de température résultant de ce calcul est de 0,005 K¹. On minimise les pertes de chaleur par conduction vers l'extérieur à l'aide

¹Pour $K = 0,03$ et $v = 120$ kK/s, la différence ne serait toujours que de 0,2 K

de cette géométrie durant l'intervalle de temps qui nous intéresse, et les pertes se feront principalement par radiation. On peut présumer par contre que la température ne soit pas uniforme le long de la bande métallique. C'est la raison pour laquelle le voltage est mesuré par des points de contact éloignées du cadre de Si. Il a été montré par simulation qu'à l'intérieur de ces jonctions, la température varie d'environ 3 à 4 degrés à 300°C [23]. La section 1.2.3 montre comment nous tenons compte des variations de température à l'extérieur de cette région.

La mesure de température est effectuée par une conversion de la valeur de la résistance de la bande métallique. La relation de conversion $R(T)$ sera obtenue au préalable par une calibration. On chauffera un calorimètre dans une fournaise jusqu'à 500°C, sous un lent flot d'azote sec à pression atmosphérique, puis on mesurera sa résistance (à quatre points) à mesure qu'il refroidit très lentement. Lorsque l'on veut une calibration qui s'étend sous la température de la pièce, on immergera le calorimètre dans l'acétone près de son point de fusion (à environ -90°C), pour mesurer la résistance de celui-ci pendant que l'acétone retourne lentement vers la température de la pièce. Dans tous les cas, la température est mesurée à l'aide d'un thermocouple. Ces données seront finalement extrapolées en utilisant les valeurs nominales de résistivité du Pt, pour obtenir une calibration s'étendant de -200°C à 600°C. On se servira par la suite d'une régression polynômiale de degré quatre comme relation de conversion.

La fabrication des nanocalorimètres utilise les techniques de photolithographie, de « lift-off », de gravure chimique et par plasma, et de déposition par pulvérisation. La méthode détaillée est décrite dans un article de mon collègue de travail, Rachid Karmouch [21]. Le rendement de la recette est d'environ 75% et on observe une certaine distribution des propriétés physiques des calorimètres. La nanocalorimétrie exigeant l'utilisation de deux calorimètres ayant des relations $R(T)$ les plus identiques possible, il faut les choisir parmi un ensemble.

1.2.3 Calcul des flux de chaleur

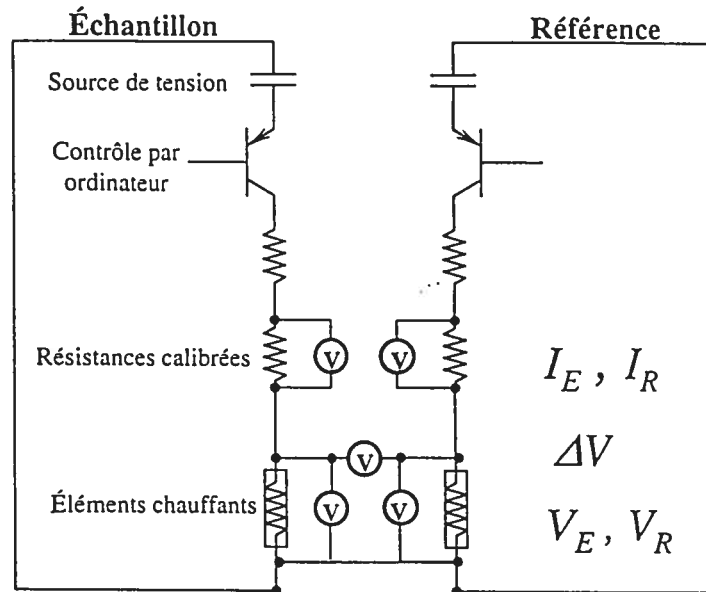


FIGURE 1-2: Circuit électronique et de mesure. On voit cinq mesures de voltages : deux aux bornes de résistances calibrées, servant au calcul du courant, deux aux bornes des calorimètres et une mesure de précision du voltage différentiel (ΔV).

L'expérience de calorimétrie se fait par le chauffage de deux calorimètres et la mesure de plusieurs voltages. Cela nécessite un système électronique ayant des propriétés spécifiques. Premièrement, il doit comporter deux parties identiques, qui génèrent des impulsions de tension DC carrées avec le moins de bruit possible. Ensuite, ces impulsions doivent être ultra courtes et nous voulons en contrôler la longueur et l'intensité très précisément. La figure 1-2 montre un schéma simplifié du circuit utilisé.

Le circuit est flottant, c'est-à-dire que durant son opération, il est isolé de l'environnement. Les sources de tension sont des condensateurs à haute capacité, chargés à des voltages entre 15 et 20 V. La durée des impulsions est contrôlée par des transistors MOSFET, qui eux, sont commandés par un ordinateur. Elles avoisinent les 15 ms, avec

une précision supérieure à $10 \mu\text{s}$. L'intensité des impulsions est contrôlée par de simples potentiomètres de résistance variant entre 1 et 1000Ω . Chaque circuit comporte une résistance de valeur connue précisément, qui sert à la mesure du courant durant l'impulsion. Celles-ci ne doivent absolument pas chauffer et doivent conserver une valeur constante de résistance. Ceci nécessite qu'elles puissent dissiper jusqu'à 2 W de puissance.

Nous mesurons le voltage en fonction du temps à cinq endroits durant l'impulsion. Nous voulons évidemment obtenir le plus de points possible. La fréquence d'acquisition maximale de notre équipement actuel est de 50 kHz, ce qui correspond à une période de $20 \mu\text{s}$, soit environ une mesure par degré de température. De plus, les appareils intègrent le signal durant le temps compris entre deux mesures.

La mesure la plus importante est le voltage différentiel (ΔV). Notre configuration rend possible la mesure de variations beaucoup plus faibles que par la mesure directe des voltages sur les calorimètres. Ceci sera d'ailleurs rendu plus évident lors de la description du calcul. Le signal du voltage différentiel est amplifié par un facteur d'environ 45, jusqu'à une tension de sortie limite de 13 V. Dans le cas où le signal est encore trop faible, il est possible de soustraire une ligne de base acquise par des mesures initiales sans signal, dans le but d'enregistrer les variations par rapport à une ligne constante nulle. Pour cette situation, le système d'amplification comporte un deuxième étage, d'un facteur d'environ 28, pour une amplification totale de 1280. Évidemment, ceci est utile seulement lorsque le changement de voltage constituant le signal est inférieur à 10 mV, au delà de quoi on obtient la saturation des amplificateurs.

1.2.3 Calcul des flux de chaleur

Le calcul des courbes de nanocalorimétrie n'est pas aussi direct que pour la DSC. Étant donné que notre système expérimental ne compense pas pour le changement de taux de chauffage, le calcul hérite d'une certaine complexité. Montrons pour commencer un exemple de courbes de données et de calcul, prises lors de la libération d'énergie pendant la relaxation d'un échantillon de *a*-Si (figures 1-3, 1-4, 1-5 et 1-6). Comme il sera expliqué aux second et troisième chapitres, la relaxation du *a*-Si entraîne un relâchement de chaleur et la température de l'échantillon augmente plus rapidement. On voit dans ces graphiques différentes quantités, en fonction du temps ou de la température, pour la ligne de base, en haut, et l'expérience, en bas, pour l'échantillon, en bleu, et la référence, en noir. On observe (fig. 1-3), comme attendu, un changement dans les courbes pour l'échantillon (en noir) pour les données de l'expérience, desquelles on s'attend à un signal de calorimétrie, comparé à celles de la ligne de base, qui sont prises avant l'expérience. Par contre, pour la référence, il n'y a aucun changement. On voit aussi que le courant diminue de façon non linéaire. Le rapport de ce courant et du voltage aux bornes des calorimètres donne la résistance, qui augmente de façon monotone. La calibration $T(R)$ nous donne la température, qui tend à saturer lorsqu'elle atteint de hautes valeurs. Ceci est dû aux pertes radiatives, qui comme on sait, se comportent comme $T^4 - T_0^4$, où T_0 est la température du bain de radiations de l'environnement.

Nous calculerons les flux de chaleur en unités de capacité calorifique, bien que ce à quoi nous faisons référence n'est pas nécessairement la capacité calorifique intrinsèque des matériaux (le résultat peut, par exemple, être négatif). Lorsqu'il sera question de celle-ci, ce sera clairement indiqué dans le texte. Dans un cas idéal, le flux de chaleur peut s'écrire :

$$q = \frac{\Delta P}{v}, \quad (1.5)$$

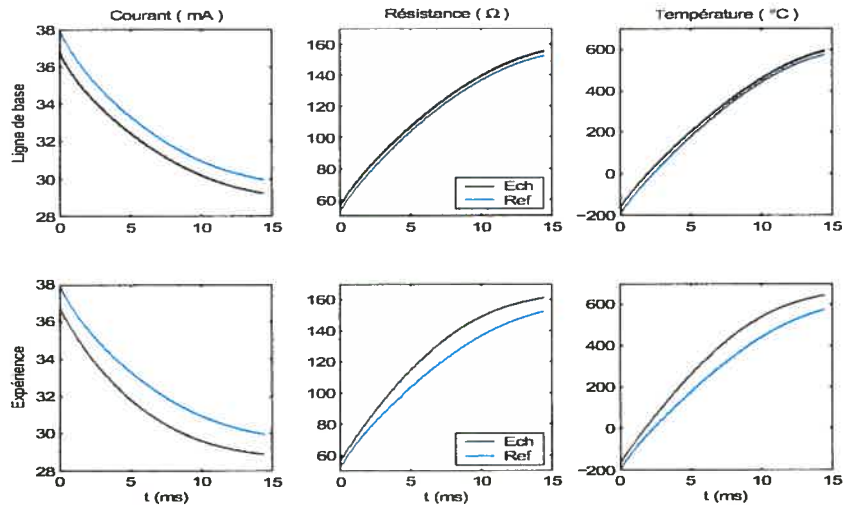


FIGURE 1-3: Courant, résistance et température pour la ligne de base (haut) et l'expérience (bas), l'échantillon (noir) et la référence (bleu). On observe un changement des courbes pour l'échantillon lors de l'expérience, comparé aux lignes de base.

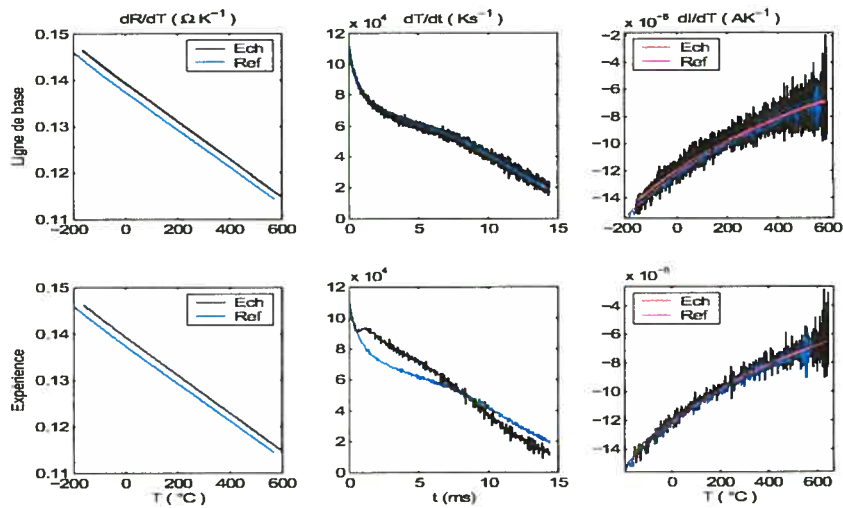


FIGURE 1-4: Dérivées de la résistance p.r. à la température, la température p.r. au temps et le courant p.r. à la température, dans la même disposition (bleu et noir) que dans la figure 1-3. Les données en rouge et mauve représentent les différentes courbes ajustées correspondantes.

avec

$$v = \frac{dT}{dt}, \quad (1.6)$$

dans le cas où les taux de chauffage v des calorimètres échantillon et référence sont les mêmes et que ceux-ci ne comportent pas de différences intrinsèque. Lorsque, comme dans notre cas, les taux de chauffage sont différents, il faut écrire :

$$\begin{aligned} q &= \frac{V_E I_E}{v_E} - \frac{V_R I_R}{v_R} - q_0 \\ &= \frac{R_E I_E^2}{v_E} - \frac{R_R I_R^2}{v_R} - q_0 \\ &= q_{exp} - q_0 \end{aligned} \quad (1.7)$$

où les indices E et R se rapportent à l'échantillon et la référence, q_0 indique la ligne de base, c'est-à-dire la différence de flux de chaleur associée à la différence de capacité calorifique intrinsèque de calorimètres non identiques, et q_{exp} la différence de flux de chaleur durant le balayage pendant lequel a lieu le processus thermique qui nous intéresse. La dérivée de T par rapport à t contient énormément de bruit, comme on peut voir à la figure 1-4. Il n'est donc pas idéal d'effectuer une division par cette quantité, en particulier dans la partie à plus haute température, où l'amplitude des fluctuations approche la valeur du signal. Nous cherchons donc une autre stratégie. Efremov et *al.* en ont proposé une qui sera celle que nous décrirons et utiliserons [15].

Introduisons le rapport des taux de chauffage $\frac{v_E}{v_R}$ et le voltage différentiel $\Delta V = V_E - V_R = R_E I_E - R_R I_R$:

$$\begin{aligned} q &= \frac{R_E I_E^2}{v_R \frac{v_E}{v_R}} \left[1 - \frac{v_E}{v_R} \frac{R_R I_R^2}{R_E I_E^2} \right] \\ &= \frac{R_E I_E^2}{v_R \frac{v_E}{v_R}} \left[1 - \frac{v_E}{v_R} \left(1 - \frac{\Delta V}{R_E I_E} \right) \frac{I_R}{I_E} \right]. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Cherchons ensuite une façon d'exprimer le rapport $\frac{v_E}{v_R}$. Le voltage différentiel étant notre quantité expérimentale la plus propre, on peut la dériver sans problème par rapport au

temps :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta V}{\partial t} &= \frac{\partial V_E}{\partial T_E} v_E - \frac{\partial V_R}{\partial T_R} v_R \\ \Rightarrow \frac{v_E}{v_R} &= \frac{\frac{\partial \Delta V}{\partial t}}{v_R \frac{\partial V_E}{\partial T_E}} + \frac{\frac{\partial V_E}{\partial T_E}}{\frac{\partial V_R}{\partial T_R}}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Par contre, les dérivées de V par rapport à T seront très bruyantes. Réécrivons-les :

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial R}{\partial T} I + R \frac{\partial I}{\partial T}, \quad (1.10)$$

où la dérivée $\frac{\partial R}{\partial T}$ est celle du polynôme que nous avons défini avec la calibration. La dérivée du courant nous cause encore un problème (voir figure 1-4, troisième colonne) ; exprimons celle-ci en étudiant le circuit électronique. Le courant est fonction de la résistance et de la charge de la capacité C :

$$I(t) = \frac{\frac{Q(t)}{C}}{R_0 + R(t)}, \quad (1.11)$$

où R_0 est la résistance totale du circuit sans le calorimètre et ne varie pas dans le temps, contrairement à $R(t)$, qui est la résistance du calorimètre complet. Après un peu de calcul, on obtient :

$$\frac{\partial I}{\partial T} = -\frac{I^2}{Q/C} \left[\frac{1}{vC} + \frac{\partial R}{\partial T} \right] \quad (1.12)$$

Le terme en $1/vC$ étant beaucoup plus petit que la dérivée de R (C et v sont très grands), la dérivée de I ainsi exprimée contient peu de bruit. Il faut cependant prendre en compte le fait que nous mesurons le voltage à partir de petits points de contacts à une certaine distance du cadre de Si du calorimètre. Nous considérons la température uniforme entre ces points de contact. Par contre, pour les deux segments entre ces jonctions et le cadre, il est certain que la température suit un gradient, de même que sa résistance. Il est donc difficile d'exprimer leur contribution et nous utiliserons une correction de $R(t)$, où la constante a correspond au rapport de la longueur réelle sur la longueur entre

les points de contacts et le dernier terme de second ordre tient compte de la décroissance de température, donc de résistance, de la bande métallique près du cadre.

$$\begin{aligned} R(t) &= R_{cal}(t) + \Delta R(t) \\ &= R_{cal}(t) + aR_{cal}(t) + bR_{cal}^2(t), \end{aligned} \quad (1.13)$$

Où $R_{cal}(t)$ est la résistance de la bande résistive entre les points de contact. Par conséquent,

$$\frac{\partial I}{\partial T} = -\frac{I^2}{Q/C} \left[\frac{1}{vC} + \frac{\partial R_{cal}}{\partial T} (1 + a + 2bR_{cal}(t)) \right] \quad (1.14)$$

Il faudra évaluer a et b par une régression linéaire des données par rapport à R_{cal} en inversant cette équation :

$$a + 2bR_{cal}(t) = \frac{-\frac{\partial I}{\partial T} Q/C - \frac{1}{vC}}{\frac{\partial R_{cal}}{\partial T}} - 1. \quad (1.15)$$

Ces paramètres devraient être constants pour un calorimètre particulier mais doivent changer pour chacun.

La figure 1-4 montre les différentes dérivées discutées, sauf celle de ΔV , qui est montrée à la figure 1-5. On les voit calculées simplement en prenant chaque point et son voisin, en noir et bleu, puis calculées selon la stratégie exposée, en rouge et mauve. On voit clairement l'amélioration et la pertinence de la stratégie. La figure 1-5 en haut à droite montre le rapport $\frac{v_E}{v_R}$ tel que calculé directement (jaune et bleu pâle) et selon notre méthode (mauve et noir). Notons que la régression linéaire pour la dérivée du courant peut être faussée par des données très grandes, générées par des divisions de petits nombres, éparpillés dans les données. Il faut écarter ces points. Cela arrive d'autant plus fréquemment que le taux de chauffage n'est pas assez grand (moins de 10^4 K/s). Puisque l'ajustement peut parfois donner un faux résultat, ceci survenant entre autres lorsque le taux de chauffage devient trop lent à haute température et que les pertes thermiques deviennent très importantes, il faut le vérifier attentivement à l'oeil pour chaque calcul.

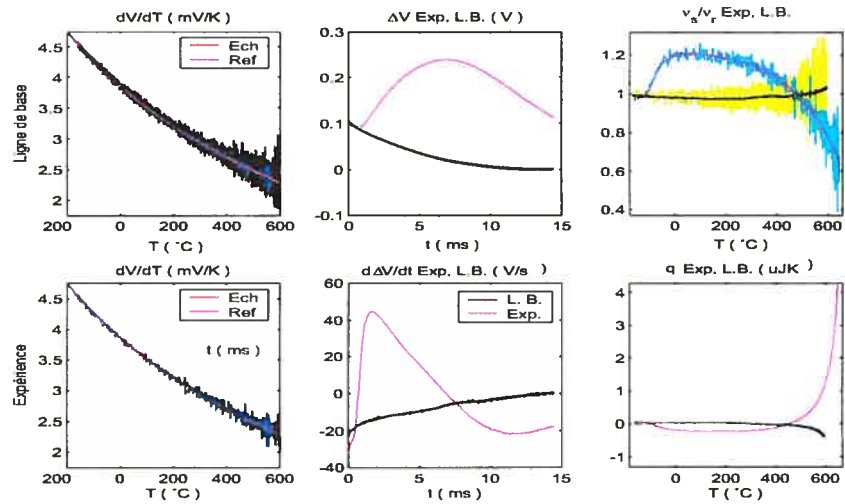


FIGURE 1-5: Dérivées du voltage p.r. à la température (gauche), le voltage différentiel et sa dérivée temporelle (centre), rapport $\frac{V_s}{V_R}$ et flux de chaleur q avant les corrections (droite, haut et bas).

En mettant ensemble tous ces calculs et en remontant jusqu'au rapport $\frac{V_s}{V_R}$ (fig 1-5), on devrait observer pour celui-ci une faible déviation par rapport à l'unité pour les données de l'expérience, en particulier si les calorimètres sont très semblables. Dans ce cas, plus les deux relations de calibration se ressemblent, plus les voltages, les courants et les taux de chauffage se ressembleront, ce qui implique que ΔV sera près de zéro et $\frac{V_s}{V_R}$ près de l'unité, augmentant la précision de la mesure. La moindre déviation de ce dernier paramètre par rapport à l'unité indique un transfert de chaleur. Finalement, le flux de chaleur q est montré en bas à droite de la figure 1-5 et en bleu foncé et noir dans la figure 1-6.

Il faut maintenant tenir compte de trois facteurs et corriger le résultat de ce calcul. Le résultat final et les corrections sont présentées à la figure 1-6. Premièrement, comme mentionné plus haut, nous ne voulons pas de contribution de la différence de capacité calorifique intrinsèque des calorimètres q_0 . On soustrait donc q_0 qui sera calculé selon

la même méthode, à partir de données obtenues des calorimètres avant l'expérience. Ensuite, lors de cette soustraction, nous induisons une erreur si nous l'opérons point par point en fonction du temps, car du moment qu'un transfert de chaleur a lieu, la température de l'échantillon dévie lors de l'expérience par rapport à ce qu'elle était lors de la ligne de base et les points à temps égal ne correspondent plus à une même température. Puis, étant donné cette déviation, les pertes thermiques, une puissance fonction de la température, ne seront pas les mêmes au même instant et ne s'annuleront pas lors de la soustraction. Élaborons un peu plus.

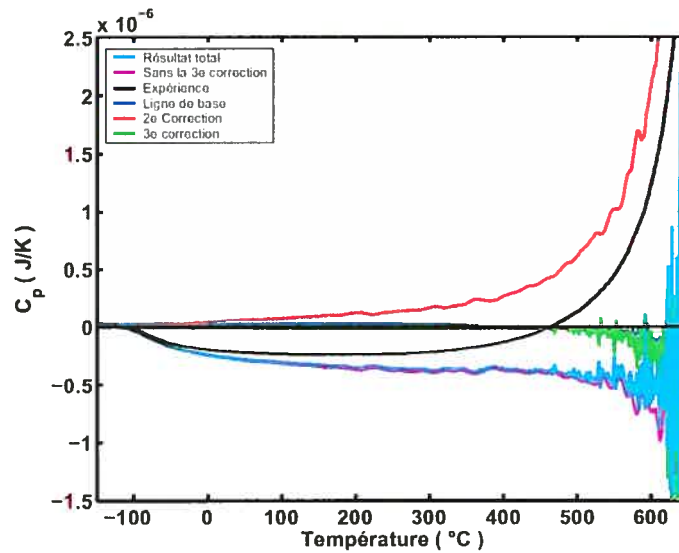


FIGURE 1-6: Résultat final du calcul de calorimétrie (bleu pâle). Toutes les courbes sont soustraites des données de l'expérience $q_{exp}(T_{exp})$ (noir), soit la ligne de base $q_0(T_0)$ (bleu foncé), la deuxième correction qui a trait à l'artéfact numérique (rouge), la troisième correction qui tient compte des pertes thermiques (vert). La courbe en rose montre le résultat avant la troisième correction.

La soustraction de la ligne de base correcte s'écrit :

$$q(T_{exp}) = q_{exp}(T_{exp}) - q_0(T_{exp}), \quad (1.16)$$

où T_{exp} est la température durant le balayage pendant lequel a eu lieu le processus ther-

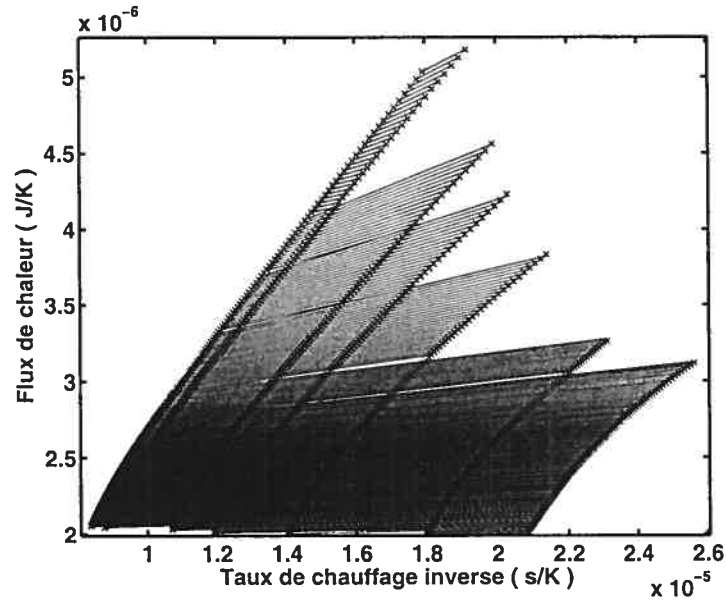


FIGURE 1-7: Ensemble de régressions linéaires, calculées à chaque température, de la chaleur émise $q(T)$ par rapport à $1/v(T)$ (éq. 1.22). Les lignes droites sont les régressions calculées, les croix les courbes de chaleur émise pour différents paramètres du système (eg. voltage aux bornes des condensateurs, durée de l'impulsion, résistance totale du circuit) résultant en différents taux de chauffage $v^{(i)}(T)$.

mique, tandis que T_0 est celle de la ligne de base. Nous connaissons $q_{exp}(T_{exp})$ et $q_0(T_0)$, mais pas $q_0(T_{exp})$ et donc ne pouvons pas soustraire ces quantités, car $T_{exp}(t) \neq T_0(t)$ pour un même t . Puisque la différence entre T_0 et T_{exp} est beaucoup plus petite que leur valeur nominale, on peut faire un développement en série de Taylor :

$$q_0(T_0) = q_0(T_{exp}) + \left. \frac{\partial q_0(T_0)}{\partial T_{exp}} \right|_{T=T_0} (T_{exp} - T_0), \quad (1.17)$$

puis réécrire la soustraction de la ligne de base en termes de ce qu'on connaît :

$$q(T_{exp}) = q_{exp}(T_{exp}) - q_0(T_0) - \left. \frac{\partial q_0(T_0)}{\partial T_{exp}} \right|_{T=T_0} (T_{exp} - T_0) \quad (1.18)$$

Précisons que le résultat de la correction qu'est le dernier terme de cette expression (en rouge dans la figure 1-6) peut être du même ordre de grandeur que q lui-même, à des

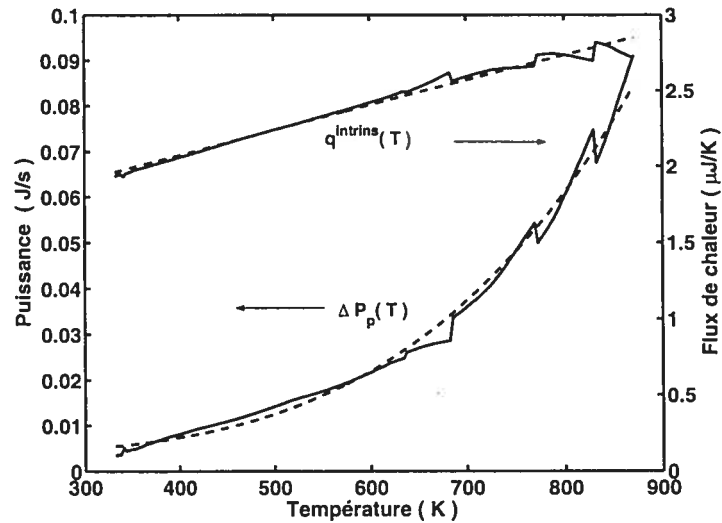


FIGURE 1-8: Fonctions $\Delta P_p(T)$ et $q^{intrins}(T)$ telles que calculées à l'aide de l'éq. 1.22 (trait plein). On y voit un comportement linéaire pour $q^{intrins}(T)$ et proportionnel à $T^4 - T_0^4$ pour $\Delta P_p(T)$. Les quelques variations rapides correspondent à des températures où le nombre d'ensembles de données dont la plage de taux de chauffage est définie change, ou, autrement dit, le nombre de points dans la régression linéaire change. Les lignes pointillées correspondent à des ajustements linéaire et proportionnel à $T^4 - T_0^4$.

températures dépassant 500°C , lorsqu'il y a beaucoup d'énergie échangée. Ce n'est pas une contradiction d'appeler ceci une correction, ni n'est-ce une correction ayant une provenance du système physique avec une erreur. Cela correspond plutôt à la correction d'un artefact numérique introduit par la méthode de calcul qui apparaîtrait si on soustrayait deux ensembles de données aux points correspondant au même temps, mais pas aux mêmes températures.

Ensuite, comme nous l'avons mentionné, le changement de température du calorimètre échantillon associé au flux thermique modifiera la quantité de pertes thermiques qui lui est associée au temps t par rapport à la ligne de base. Prenons $\Delta P_p(T)$ pour désigner la fonction de pertes thermiques. Le flux de chaleur calculé précédemment pour

l'expérience contiendra celle-ci et dépendra du taux de chauffage de la façon suivante :

$$q_{exp}(v_{exp}, T_{exp}) = q_{exp}(T_{exp}) + \frac{\Delta P_p(T_{exp})}{v_{exp}}, \quad (1.19)$$

tandis que pour la ligne de base,

$$q_0(v_0, T_0) = q_0(T_0) + \frac{\Delta P_p(T_0)}{v_0}. \quad (1.20)$$

On voit d'ailleurs ici que les pertes thermiques perdent de leur importance à mesure que v augmente. Les termes de pertes ne s'annuleront pas en soustrayant et il faut les enlever un par un, en prenant garde de ne pas commettre la même erreur d'induire un artéfact numérique. Il faut donc soustraire (en vert dans la figure 1-6)

$$q^{pertes} = \frac{\Delta P_p(T_{exp})}{v_{E,exp}} - \frac{\Delta P_p(T_0)}{v_{E,0}} - \frac{\partial}{\partial T_{exp}} \left(\frac{\Delta P_p(T_0)}{v_{E,0}} \right) \Big|_{T=T_0} (T_{exp} - T_0) \quad (1.21)$$

Nous ne connaissons pas encore la fonction des pertes thermiques $\Delta P_p(T)$. On peut présumer qu'elle est une propriété d'un calorimètre particulier, comme sa calibration et sa capacité calorifique intrinsèque. Si on prend plusieurs lignes de base à différents taux de chauffage, on aura, pour le calorimètre échantillon, avant toute correction, une capacité calorifique totale qui contiendra la contribution de la capacité intrinsèque et des pertes thermiques :

$$\begin{aligned} q(T)^{(1)} &= \frac{V_E I_E}{v_E^{(1)}} = q^{intrins}(T) + \frac{\Delta P_p(T)}{v_E^{(1)}}, \\ q(T)^{(2)} &= q^{intrins}(T) + \frac{\Delta P_p(T)}{v_E^{(2)}}, \\ q(T)^{(3)} &= q^{intrins}(T) + \frac{\Delta P_p(T)}{v_E^{(3)}}, \\ &\vdots \end{aligned} \quad (1.22)$$

où $q^{intrinsic}(T)$ est la différence de capacité calorifique intrinsèque et ne dépend pas de v_E . En faisant une régression linéaire de q par rapport à $\frac{1}{v_E}$ pour chaque température, il est possible de déterminer les deux fonctions $q(T)^{intrinsic}$ et $\Delta P_p(T)$. La figure 1-7 montre un exemple de ce calcul. Différents balayages auront été effectués avec différents paramètres, soit le voltage de chargement des capacités ou la résistance totale du circuit, résultant en différents taux de chauffage $v_E(T)$ du calorimètre échantillon. Les données de flux de chaleur sont représentées en fonction de $\frac{1}{v_E(T)}$ (les croix dans la figure) et après une interpolation de celles-ci, une régression linéaire est effectuée pour chaque point de température (les droites dans la figure). La figure 1-8 donne les résultats de ce calcul : les fonctions $\Delta P_p(T)$, la puissance de pertes, et $q^{intrinsic}(T)$, la capacité calorifique intrinsèque du calorimètre. Les lignes pointillées représentent des ajustements selon $T^4 - T_0^4$, dans le premier cas, et linéaire dans le second. Celui de la puissance de pertes sera utilisé directement dans le calcul de la correction thermique, éq. 1.21. Il est à noter que les trois fonctions $R(T)$, $\Delta P_p(T)$ et $q^{intrinsic}(T)$ définissent toutes les propriétés physiques intéressantes du calorimètre.

1.2.4 Réduction du bruit

Notons quelques détails sur la réduction du bruit expérimental et numérique. On observe dans l'équation 1.8 qu'il subsiste une division par v_R , le taux de chauffage de la référence. Cette donnée est bruyante, mais elle est identique pour chaque balayage de calorimétrie puisque la référence n'est jamais modifiée. Il est toujours possible de mesurer autant de lignes de base qu'on veut et par conséquent obtenir v_R un grand nombre de fois, puis d'en prendre une moyenne. On s'attend aussi à ce que v_R ne contienne que peu de structure correspondant à de l'information physique. Il est dans ce cas indiqué de filtrer le bruit dans cette donnée. Pour cela, on se sert généralement d'une convolution avec une gaussienne f :

$$\begin{aligned} v_R^{Gauss}(t) &= f * v_R \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} A e^{-\frac{t'^2}{\sigma^2}} v_R(t-t') dt', \end{aligned} \quad (1.23)$$

où A normalise celle-ci et σ définit sa largeur.

Il serait possible de filtrer ainsi toutes les données qu'on a avant de les dériver, pour réduire le bruit. Il ne faut cependant pas oublier qu'on perd réellement de l'information lors de cette opération et qu'il est préférable d'en restreindre l'usage. Un autre problème que nous avons en est un de données finies : la convolution manque de données au début et à la fin du balayage de calorimétrie et nous ne pouvons que supposer leur forme. Il y a par conséquent toujours une erreur dans les bouts, qui se répercute fortement dans les dérivées. Les données que nous filtrons ainsi sont v_R , lors du calcul principal (éq. 1.8), $q_0(T_0)$, avant de dériver lors de la seconde correction (éq. 1.18), puis $v_{E,0}$, lors du calcul de la troisième correction (éq. 1.21). Évidemment, aucune donnée provenant de l'échantillon durant l'expérience (indice *exp.*), en contraste avec la ligne de base, n'est filtrée.

Ensuite, quelques stratégies semblables à celles utilisées dans le calcul général de q peuvent être utilisées davantage. La partie la plus bruyante est visiblement (figure 1-6) la troisième correction, celle qui a trait aux pertes thermiques (éq. 1.21). Tout le calcul de q cherche à éviter de diviser par le taux de chauffage $v_{E,exp}$ et il est possible de l'éviter encore pour cette correction. Premièrement, rappelons que le rapport des taux de chauffage $\frac{v_E}{v_R}$, tel que nous l'avons calculé, est une quantité qui contient beaucoup moins de bruit que v_E . Puisque v_R peut être moyenné un bon nombre de fois, il devient avantageux de remplacer

$$v_{E,exp} = v_R \left(\frac{v_E}{v_R} \right)_{exp} \quad (1.24)$$

De plus, les dérivées par rapport à T_{exp} sont indésirables et il est préférable d'utiliser

$$\frac{d}{dT_{exp}} = \frac{1}{v_{exp}} \frac{d}{dt} = \frac{1}{v_R \left(\frac{v_E}{v_R} \right)_{exp}} \frac{d}{dt} \quad (1.25)$$

On peut réécrire la seconde correction (éq. 1.18)

$$\frac{\partial q_0(T_0)}{\partial T_{exp}} = \frac{1}{v_R \left(\frac{v_E}{v_R} \right)_{exp}} \frac{dq_0}{dt} \quad (1.26)$$

Dans la troisième correction, le troisième terme est le plus ennuyeux : on dérive par rapport à T_{exp} un terme en $\frac{1}{v_0}$. Calculons la dérivée :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT_{exp}} \left(\frac{\Delta P_p}{v_{E,0}} \right) &= \frac{1}{v_0} \frac{d\Delta P_p}{dT_{exp}} - \frac{\Delta P_p}{(v_0)^2} \frac{dv_0}{dT_{exp}} \\ &= \frac{1}{v_0 v_R \left(\frac{v_E}{v_R} \right)_{exp}} \frac{d\Delta P_p}{dt} - \frac{\Delta P_p}{(v_0)^2 v_R \left(\frac{v_E}{v_R} \right)_{exp}} \frac{dv_0}{dt} \end{aligned} \quad (1.27)$$

Puis finalement, réécrivons la correction 1.21 au complet :

$$\begin{aligned} q^{pertes} &= \frac{\Delta P_p(T_{exp})}{v_R \left(\frac{v_E}{v_R} \right)_{exp}} - \frac{\Delta P_p(T_0)}{v_{E,0}} \\ &\quad - \frac{1}{v_0 v_R \left(\frac{v_E}{v_R} \right)_{exp}} \frac{d\Delta P_p}{dt} - \frac{\Delta P_p}{(v_0)^2 v_R \left(\frac{v_E}{v_R} \right)_{exp}} \frac{dv_0}{dt} \end{aligned} \quad (1.28)$$

Ces quelques modifications aux équations contribuent de façon non négligeable à la réduction du bruit. On pourrait aller plus loin et remplacer v_0 par $v_R(\frac{v_E}{v_R})_0$, mais ceci ne contribue pas à une amélioration visible. Ces modifications sont aussi orientées pour un système où on ne peut mesurer les données « expérience » qu'une seule fois mais la ligne de base autant de fois qu'on veut. Ceci est valable pour la chaleur relâchée par la relaxation du α -Si et la recombinaison des défauts dans le c -Si. Pour une expérience où on pourrait mesurer v_{exp} autant de fois qu'on veut, par exemple pour la mesure de chaleur latente lors de la fusion d'un matériau, tout ceci ne serait pas pertinent et il suffirait de faire une moyenne sur beaucoup de données.

1.3 Vérification du système expérimental et calcul d'erreurs

1.3.1 Vérification : simulation

Le calcul présenté à la section précédente est une version améliorée de celui développé par Efremov *et al.* et nous avons dû tenter plusieurs approches pour nous convaincre de son exactitude et de sa précision. Celle qui sera présentée ici est une simulation d'une expérience de nanocalorimétrie à partir de propriétés d'un calorimètre virtuel : sa calibration $R(T)$, sa capacité calorifique intrinsèque $C_p^{intrins}(T)$ et sa fonction de pertes thermiques $\Delta P_p(T)$. Le principe est d'inventer un signal virtuel q de chaleur absorbée ou dégagée par un échantillon, simuler une expérience, c'est-à-dire les cinq courbes de voltage menant à ce transfert de chaleur et les cinq autres menant à la ligne de base, puis y appliquer le calcul présenté ici pour voir s'il rend le même signal de chaleur et à quelle précision. Nous allons premièrement donner les principes de la simulation, puis montrer les différents signaux de calorimétrie de test, pour ensuite comparer les résultats avec ces signaux virtuels. J'ai personnellement conçu le principe et le code MATLAB sur lesquels se base cette simulation. Le code est donné dans l'annexe.

Les paramètres indépendants de la simulation sont les trois fonctions mentionnées, le voltage de chargement des capacités V_0 et la valeur de résistance constante R_0 . La valeur de V_0 est la même pour les calorimètres échantillon et référence, mais les autres paramètres peuvent être différents. Toutes les autres valeurs physiques, par exemple les capacités C , les résistances calibrées, sont les valeurs de notre montage. Ensuite, la simulation se base sur le fait que le flux de chaleur total $q_{tot} = C_p^{intrins} + q$ (intrinsèque et due au signal, sans contribution des pertes) peut s'écrire

$$q_{tot}(t) = \frac{V(t)I(t) - \Delta P_p(T(t))}{\frac{\partial T(t)}{\partial t}}. \quad (1.29)$$

Dans un calcul discret, on utilisera un pas de temps Δt . On inverse cette relation pour obtenir la température à un pas Δt ultérieur :

$$\begin{aligned} \frac{\partial T(t)}{\partial t} &\rightarrow \frac{T(t) - T(t + \Delta t)}{\Delta t}, \\ T(t + \Delta t) &= T(t) + \frac{\Delta t R(t) I^2(t) - \Delta P_p(t)}{q_{tot}(t)}. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Cette méthode de dérivation n'est pas nécessairement la plus appropriée mais rend le code extrêmement simple. Il est d'ailleurs possible d'utiliser un pas aussi petit que l'on veut, celui que nous avons pris étant de $1\mu s$. Avec cette équation, il est possible de calculer toute la fonction $T(t)$, tant qu'on connaît $R(t)$, $I(t)$ et $q_{tot}(t)$ au pas de temps précédent. Ces fonctions sont calculées à partir de la température :

$$\begin{aligned} R(t) &= R(T(t)) \\ q_{tot}(t) &= C_p^{intrinsic}(T(t)) + q(T(t)) \\ \Delta P_p(t) &= \Delta P_p(T(t)) \\ I(t) &= \frac{V_0 - Q(t)/C}{R_0 + R(t)(1 + a + bR(t))}, \end{aligned} \quad (1.31)$$

où $Q(t)$ est cette fois la décharge des capacités, avec $Q(t) = 0$ pour $t = 0$. $Q(t)$ peut être calculée à partir de $I(t)$:

$$Q(t) = \int_0^t I(t') dt' \quad (1.32)$$

On simule ainsi une expérience, avec le signal q et une ligne de base sans celui-ci. Les propriétés thermiques des calorimètres sont fictives mais doivent constituer des valeurs plausibles, soit une calibration et une capacité intrinsèque linéaires, avec une fonction de pertes proportionnelle à $T^4 - T_0^4$. La simulation rend alors des courbes de voltage réalistes.

Nous avons effectué le calcul à partir de signaux d'entrée différents pouvant bien représenter le type de situations que nous nous attendons à rencontrer lors d'expériences

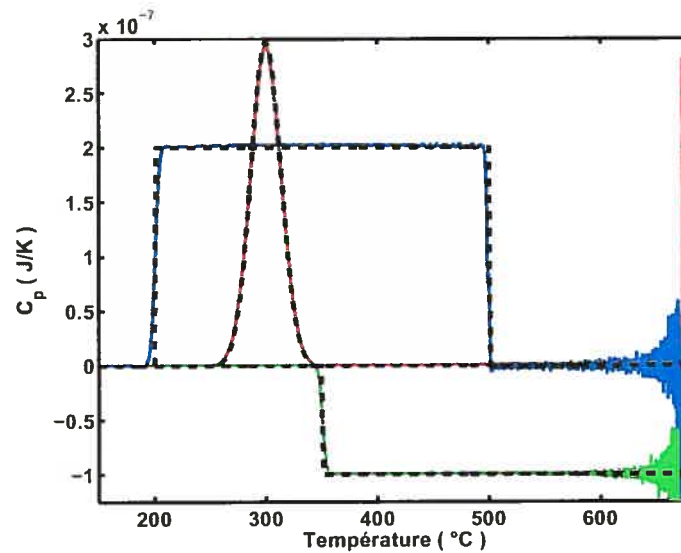
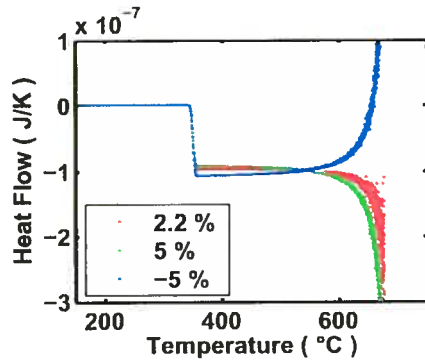


FIGURE 1-9: Trois ensembles de données d'entrée à la simulation (en noir) et résultats de la simulation (en couleurs). On voit que le calcul est près d'être exact. Les variations vers les hautes températures sont dues à du bruit numérique, à cause des dérivées discrètes dans le calcul.

réelles : un signal gaussien, pouvant ressembler au signal du point de fusion d'un matériau, une marche négative et une fonction carrée positive. Ces fonctions discontinues ont été choisies pour pouvoir observer la réponse du calcul à des sauts soudains dans les voltages. La figure 1-9 montre ces signaux d'entrée, en lignes noires brisées, avec les différents résultats du calcul, en couleurs. On y voit clairement la précision de la méthode, et que toutes les corrections sont nécessaires. On observe aussi un bruit qui n'a aucune provenance expérimentale : on l'identifie comme un bruit numérique provenant de la méthode de dérivation.



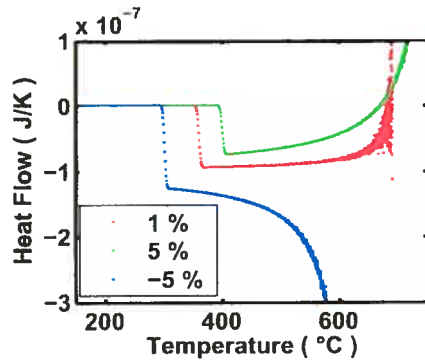
Facteur d'amplification	
Fonction marche	
Incertitude réelle	2,2% → 2,5%
Stabilité	5% → 6%

FIGURE 1-10: Résultat du calcul de C_p avec des variations du facteur d'amplification pour un signal de la forme d'une marche (voir fig. 1-9). Les valeurs des variations sont de 2.2%, 5% et -5%, et ont pour couleurs respectives rouge, vert et bleu. La première valeur correspond à notre évaluation de l'erreur sur ce paramètre, tandis que les autres montrent l'effet de propagation d'une plus grande erreur. Le tableau montre la variation de l'aire sous ces courbes, pour laquelle l'intégration a été effectuée entre 200°C à 500°C.

1.3.2 Stabilité du calcul et évaluation des erreurs expérimentales : simulation

Le calcul présenté fait intervenir des paramètres expérimentaux qui comportent une incertitude. Il serait, à priori, difficile d'en évaluer l'impact sur les courbes q . La simulation présentée à la section précédente offre une méthode très simple pour calculer la propagation des incertitudes, en l'effectuant avec de petites variations des paramètres. Elle permet aussi, par la même occasion, d'observer la stabilité du calcul par rapport aux paramètres. Cette section présente un calcul de propagation d'erreurs sur l'amplitude de q et sur la chaleur intégrée.

Les paramètres fixes qui peuvent influencer les résultats sont le facteur d'amplification ($45,3 \pm 0,5$), les résistances calibrées qui servent à mesurer le courant ($102,38$



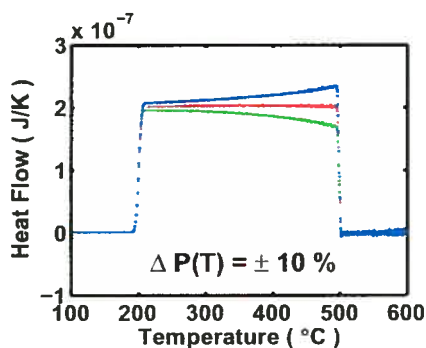
Résistance calibrée	
Fonction marche	
Incertitude réelle	0,1% → 1,2%
Stabilité	1% → 13%

FIGURE 1-11: Résultat du calcul semblable à la figure 1-10 pour des variations de 1%, 5% et -5% de la valeur de la résistance calibrée de l'échantillon. Ces valeurs sont plus grandes que l'erreur réelle et servent à montrer la stabilité du calcul. Les changements pour l'aire sous la courbe sont montrées dans le tableau, pour des variations de 0,1%, notre incertitude réelle, et 1%. L'intégration est effectuée entre 200°C à 500°C.

et $102.18 \pm 0.1\Omega$) et la valeur de capacité des condensateurs (4800 et $5000 \pm 100\mu\text{F}$). Les deux calibrations $R(T)$ comportent aussi une incertitude principalement systématique, due à une possible différence de température entre le thermocouple utilisé dans la fournaise et le calorimètre, d'environ $2-3\Omega$. Finalement, la fonction de pertes thermiques $\Delta P_p(T)$, qui est ajustée selon une fonction proportionnelle à $T^4 - T_0^4$, comporte une incertitude dans le facteur de proportionnalité.

La figure 1-10 montre l'effet d'une variation du facteur d'amplification de 2,2%, notre incertitude réelle, puis de $\pm 5\%$. La variation résultante n'est pas constante en température mais tend plutôt à diverger passé 600°C . Le tableau montre la variation de la chaleur totale intégrée. La figure 1-11 montre un résultat semblable, obtenu en variant la valeur de la résistance calibrée de l'échantillon.

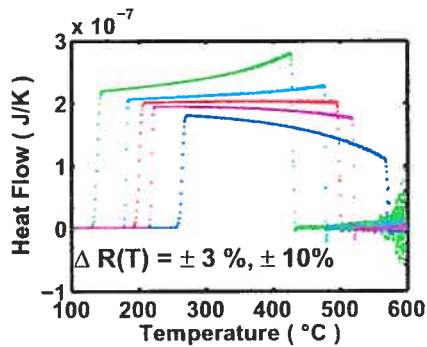
Les figures 1-12 et 1-13 montrent l'effet d'une variation de la fonction de pertes thermiques $\Delta P_p(T)$ et de la fonction de calibration $R(T)$ de l'échantillon pour des courbes



$\Delta P_p(T)$	
Fonction carrée	
Incertitude réelle	+5% → -3.2%
	-5% → +4.1%
Stabilité	+10% → -7.1%
	-10% → +7.5%

FIGURE 1-12: Résultat du calcul pour des variations de la fonction $\Delta P_p(T)$, dont le facteur de proportionnalité avec $T^{-1} - T_0^{-1}$, dans l'ajustement, a été changé de +10% (vert) et -10% (bleu), pour montrer l'effet sur le calcul. La variation de l'aire sous la courbe pour des variations de $\pm 5\%$, notre incertitude réelle, et $\pm 10\%$ est montrée dans le tableau. Comme la correction ayant trait aux pertes thermiques est approximativement proportionnelle à $\Delta P_p(T)$, l'erreur sur l'intégration devrait l'être aussi. La courbe en rouge correspond à une variation nulle. L'intégration est effectuée entre 200°C à 500°C.

de forme carrée. Dans le premier cas, on voit une contribution qui augmente en sens inverse de la variation. Elle est l'une des deux principale source d'incertitude pour nos courbes de chaleur totale, étant près de 4% pour une courbe intégrée entre 200 et 500°C. Cette valeur sera utile lorsque, dans le troisième chapitre, nous calculerons l'incertitude sur la chaleur intégrée entre -165 et 500°C. La variation est minimale à basse température, où les pertes sont très petites, mais devient appréciable passé 300°C. Ensuite, dans le cas d'une variation de $R(T)$, on voit que la contribution est très importante et apparaît dans le même sens que la variation. On en conclut que le calcul est très sensible à une incertitude sur la calibration $R(T)$ de l'échantillon. Par contre, l'incertitude réelle est assez petite pour que sa propagation ne soit pas catastrophique, mais reste quand même la source principale, avec près de 6%. On observe aussi un déplacement des courbes en température, donc une incertitude existe quant à la température associée à un processus

Calibration $R(T)$ de l'échantillon

Fonction carrée

Incertitude réelle	+3%	→	+6%
	-3%	→	-6%
Stabilité	+10%	→	+17%
	-10%	→	-21%

FIGURE 1-13: Résultat du calcul pour des variations de la calibration $R(T)$ de l'échantillon. Celles-ci sont additives, correspondant à l'addition de 10% de la valeur à température de la pièce (vert), 3% (bleu clair), -3% (mauve) et -10% (bleu). Les variations de l'aire sous la courbe sont montrées dans le tableau. Les variations de $\pm 3\%$ correspondent à notre incertitude réelle. La courbe en rouge ne correspond à aucune variation. L'intégration est effectuée entre 200°C à 500°C.

thermique.

Finalement, chose à prime abord étonnante, aucun changement des courbes n'est observé lorsque l'on varie la calibration de la référence. Cela est plus compréhensible lorsque l'on regarde la forme de l'équation 1.7, dans laquelle n'apparaît pas de termes référence, ceux-ci s'annulant lors de la soustraction de la ligne de base. La calibration de la référence sert par conséquent à permettre l'inclusion dans le calcul du voltage différentiel ΔV et du calcul du rapport $\frac{V_E}{V_R}$. Pour la même raison, le calcul est aussi très peu sensible à des variations de la valeur de la résistance calibrée de la référence. Deux autres incertitudes n'ont pas une très grande influence sur le calcul, soit celle sur la valeur de capacité des condensateurs. Étant donné qu'elles sont déjà assez grandes pour que le voltage soit très plat pour une durée de décharge de quelques millisecondes, et que leur valeur est assez semblable, cela prendrait une grande différence entre les deux

pour que les impulsions de tension diffèrent de façon importante. Le tableau 1-1 montre les paramètres dont la variation a très peu d'effet sur les résultats.

Variation de l'amplitude de C_p		
Paramètres ayant peu d'influence		
Calibration $R(T)$ référence	30%	→ 0%
Résistance calibrée référence	5%	→ 0.05%
Capacités Échantillon/Référence	$\pm 30\%$	→ $10^{-3}\%$

TABLEAU 1-1: Changement de l'amplitude du résultat du calcul pour des variations importantes de trois paramètres ayant un effet minime : la calibration $R(T)$ de la référence, la résistance calibrée référence et la valeur de capacité des condensateurs. Pour ces derniers, seule une variation d'une seule des deux valeurs peut entraîner une erreur, mais l'effet reste minime.

Nous concluons cette section avec deux affirmations importantes. La première est que les deux paramètres par rapport auxquels le calcul est le plus sensible sont la résistance calibrée et la calibration $R(T)$ de l'échantillon. Par contre, étant donné que notre incertitude réelle est assez petite sur ceux-ci, ils ne constituent pas une source démesurée d'incertitude, mais tout de même la principale. La seconde affirmation est que la correction ayant trait aux pertes thermiques est la seconde source d'incertitude. Nous évaluerons l'incertitude totale pour des données de chaleur intégrée de 10%. Finalement, les paramètres du circuit référence ont très peu d'influence sur le calcul.

Chapitre 2

Domage créé par radiation dans le silicium étudié *in situ* par nanocalorimétrie

Article publié sous la référence :

J.-F. Mercure, R. Karmouch, Y. Anahory, S. Roorda
and F. Schiettekatte

Physica B **340-342** (2003) 622-625

Radiation damage in silicon studied *in situ* by nanocalorimetry

J.-F. Mercure, R. Karmouch, Y. Anahory, S. Roorda and F. Schiettekatte

In situ observation of thermal processes involving nJ energies are impractical if not impossible with conventional differential scanning calorimetry (DSC) but the nanometric scale of recently developed nanocalorimetry systems should make such observations possible. Nanocalorimetry is based on membrane calorimeters made using nanofabrication technologies. Here we present initial results of an in situ investigation of damage dynamics in a-Si. A thin film of a-Si was deposited on the calorimeter membrane and implanted with low energy Si ions. One-time heat releases were measured for doses ranging from 10^{12} to 10^{14} ion-cm⁻². Subsequent calorimetry scans showed no difference with the baselines, indicating that the damage remaining is stable over the temperature of operation. The measurements were performed immediately after ion implantation in the same environment and can be repeated. For doses of 10^{12} ion-cm⁻² and less, the signal intensity was below the sensitivity limit. A saturation of the total released heat was observed. This saturation was correlated with previous DSC measurements and attributed to the relaxation of ion beam implanted a-Si.

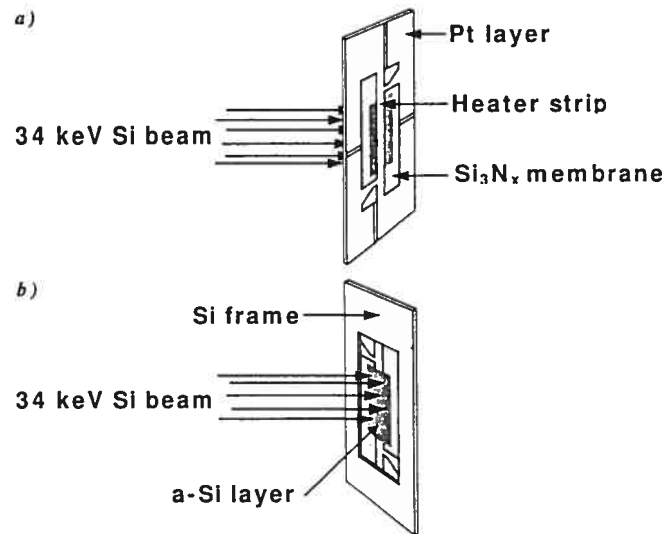


FIGURE 2-1: Calorimeter view from (a) the front side and (b) the back side. The 150 nm layer of poly-Si is deposited on the back side of the calorimeter, as opposed to the Pt layer, which is on the front side. The implantation is carried out from the back side. The poly-Si layer is not in contact with the Si frame, to prevent heat losses by conduction.

2.1 Introduction

One of the techniques used to study structural processes in crystals is calorimetry. Differential scanning calorimetry (DSC) measures temperature-activated processes during a temperature scan usually starting at room conditions. An adiabatic system is difficult to build and precision is affected by *ex situ* measuring conditions. We present a new *in situ* method to explore heat processes during the structural transformation that damage undergoes during annealing. Nanocalorimetry allows to measure heat exchanges of the order of the nJ/K in systems of nanometric scale and has been used to study many phenomena, including melting point depression [14, 17] The SiN_x membrane based system, operated at very fast heating rate, offers almost adiabatic measuring conditions.

The temperature can be controlled during implantation and maintained for the calorimetry scan.

Amorphous silicon (*a*-Si) has been extensively studied in the past decades, experimentally and theoretically. The usual picture of *a*-Si is that of a random network structure for which the local structure is similar to the crystalline form, although with bond angle distortions varying between 7-12° [1] from the tetrahedral structure. In *a*-Si prepared by self-implantation, an excess of free energy is released upon relaxation, accompanied by a decrease in average bond angle distortion. Once *a*-Si has relaxed, it can be brought back to the unrelaxed state by additional ion implantation [1]. Here, we measure by nanocalorimetry the heat released by damage in *a*-Si after ion implantation for different doses. We have observed a saturation of this released heat vs. dose and correlated these results with previous *ex situ* DSC experiments. [1,5]

The aim in this article is to show our ability to measure *in situ* the heat exchanges during thermal annealing in ion implanted *a*-Si, to discuss its sensitivity and to present the preliminary results we have thus obtained. The technique will first be introduced, followed by damage relaxation measurement results and discussion.

2.2 Nanocalorimetry experiment

A nanocalorimeter consists of a thin free Si_3N_x membrane (typically 150 nm thick and several mm in height and width) supported by a Si frame. A metallic heater strip made of Pt (25 nm thick) is deposited on one side of the membrane. By inducing a current through it, such a metallic heater will serve to heat the membrane and will provide a way to calculate its temperature. For this purpose the heater resistivity is calibrated

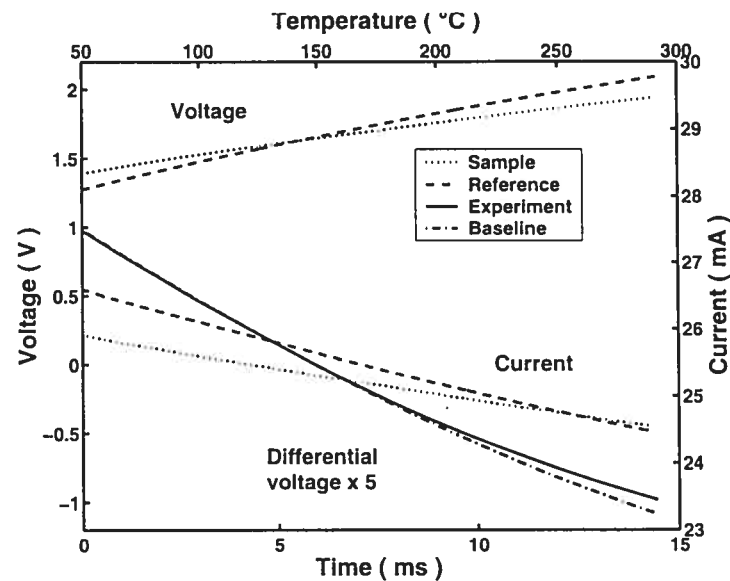


FIGURE 2-2: Voltages and currents on sample and reference sensors and differential voltage across the two as a function of time or temperature. The temperature scale is calculated using the current and voltage curves along with the calibration. It is almost linear with time for short current pulses.

against the temperature prior to the experiments. Very fast heating, up to 10^6 K/s can be achieved by this method, making the radiative and conductive losses negligible, since the losses are roughly time-proportional. The system is thus operated in nearly adiabatic conditions. Fast heating rates also transform small amounts of energy into measurable power. This setup has been tested in extenso with melting point depression experiments of In and Sn. For our experiments, a thin layer of α -Si is deposited on the membrane of two calorimeters, on the opposite side of the metallic strip (Fig. 1). One calorimeter is used as is and serves as a reference sensor. The other is implanted in order to induce damage. During the experiment, a current pulse passes through the heaters of the sample and reference simultaneously. The voltage and current across the heaters are measured and used for power and temperature calculations. From this, we can deduce the heat as a function of temperature necessary for damage relaxation. The measurements are done *in situ*, immediately after the implantation, offering the possibility of a high reproducibility

rate with environment and temperature control during implantation and measurement.

In these experiments a 150 nm *a*-Si film has been deposited by plasma-sputtering on the membrane of the sample and reference calorimeters. These are then heated to 500°C in a vacuum chamber in order to carry out the calibration, that is, a four-point resistance measurement as a function of temperature while the system cools off. After a set of baseline measurements have been acquired, the sample is irradiated with a 34 keV Si beam. The baselines give the intrinsic difference in heat capacity between the sample and the reference calorimeters versus temperature. Different implantation doses ranging from 10^{12} to 10^{14} ions-cm⁻² have been carried out. At 34 keV, the Si ions, which have a projected range of 56 nm according to SRIM-2000 [24], are completely stopped within the *a*-Si layer and none penetrate the membrane or Pt layer at the back. This can be verified by observing the resistance during implantation. At higher energies, the ions induce damage in the metallic strip, changing its resistance and thus the calibration, leading to erroneous temperature measurements. The sensitivity in this experiment is of the order of 0.2 mW (10 nJ/K at 22 000 K/s). Better precision can be achieved by using a baseline subtraction system and a second amplification stage.

Figure 2 shows a typical measurements of the voltage across each calorimeter, the current passing through and the differential voltage between both, which has been multiplied by a factor of 5. For the differential voltage, the dash-dotted line represents the baseline and the solid line the experiment, which diverges slightly from the first towards 8 ms, due to the relaxation process in *a*-Si. The signal coming from relaxation is a one-time heat release, which means that the deviation from baseline is seen only on the first scan after implantation. The slope in the baseline results from the differences in the voltages shown due to dissimilar calorimeter properties. The current and voltage curves are used to calculate the resistance, which is converted to temperature using the calibration carried out before the experiment. The current pulse in this experiment has a

duration of 15 ms. The temperature increases almost linearly with time.

2.3 Heat flow results

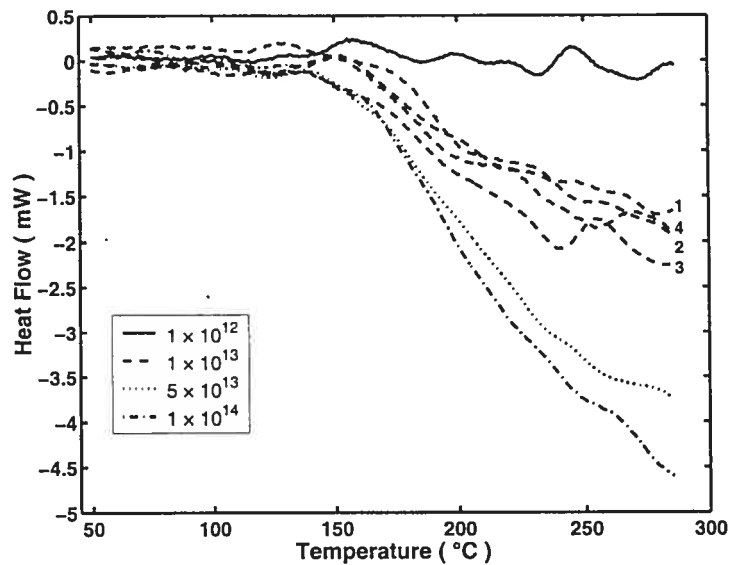


FIGURE 2-3: Heat flow as a function of temperature for different implantation doses.

Figure 3 shows heat flow curves for different implantation doses. We find no signal at 10^{12} ions-cm⁻² or less. The heat released increases monotonically with dose from 10^{13} up to 2×10^{14} ions-cm⁻² although not linearly, as we shall see with the next figure. Each curve results from the first calorimetry scan after implantation, where we believe all damage relaxes and move into a state stable over the temperature range of the experiment. The second and subsequent curves contain no signal and are identical to the baselines. We therefore assume that a nanocalorimetry scan brings the system to its original state and that calorimeters can be used more than once.

The heat flow calculation from these signals is described by L. H. Allen et al. [15].

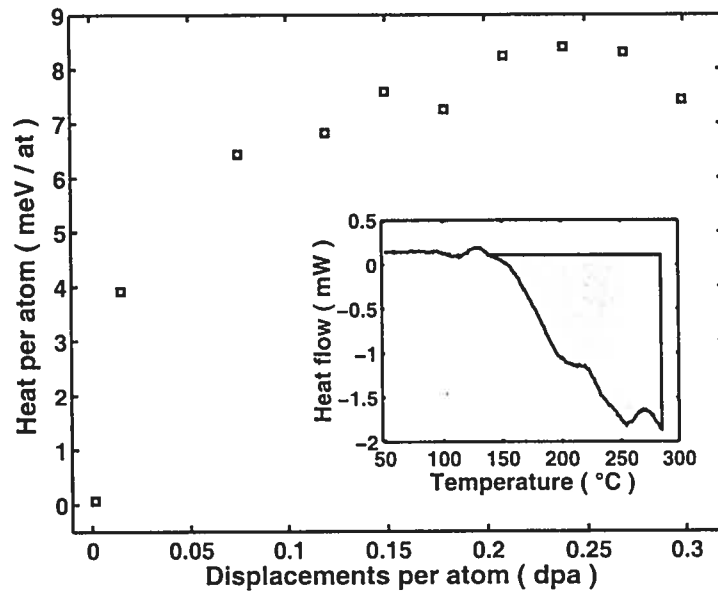


FIGURE 2-4: Total heat liberated per lattice atom between the surface and a depth of 100 nm during experiment between 140°C and 285°C as a function of implanted dose. Each data point corresponds to an integration as shown in the lower corner figure. A possible offset has been removed, chosen as to minimize the integration in the 50°C to 140°C region.

This includes baselines subtraction to account for the fact that calorimeters are not identical. The shape of the curves, the fact that they decrease in negative heat flows, determines that heat is generated by the irradiated system. It can be seen that damage relaxation liberates energy over a large temperature region, which starts at about 140°C. The dashed curves all correspond to the same dose of 10^{13} and demonstrate the reproducibility of the results. Figure 4 shows the total heat produced during annealing after implantation between 50°C and 285°C. Each dot corresponds to a numerical integration of the area over the calorimetric curves in Fig. 3. These were performed with boundaries at 140°C and 285°C, and with an offset removed. We see a saturation of this energy release versus displacement so that it is not a linear function. As the implantation dose increases, α -Si returns to its unrelaxed state. After a certain dose, the process reaches a saturation. This phenomenon was observed by DSC measurements between 0.01 and 1 dpa and by

Raman spectroscopy in similar conditions [1, 5]. Our *in situ* results correlate fairly well with these experiments, qualitatively and quantitatively.

2.4 Conclusion

This work demonstrates the use of nanocalorimetry as an *in situ* tool to study and understand damage relaxation and dynamics. Here, we have studied these processes in implanted *a*-Si. We have measured the heat released by relaxation during annealing between 140°C and 285°C for doses ranging between 10^{12} and 2×10^{14} ions-cm⁻². The results are well reproducible. We have found that the heat released doesn't vary linearly with implanted dose but saturates over 5×10^{13} ions-cm⁻². This saturation is interpreted as an indication of unrelaxation of the *a*-Si

Chapitre 3

Dépendence de la relaxation structurelle du silicium avec la température d'implantation

Article soumis :

J.-F. Mercure, R. Karmouch, Y. Anahory, S. Roorda

and F. Schiettekatte

Physical Review B

Structural relaxation of amorphous silicon depends on implantation temperature

J.-F. Mercure, R. Karmouch, Y. Anahory, S. Roorda and F. Schiettekatte

The structural relaxation of amorphous silicon, created by ion implantation, was investigated by in situ differential scanning nanocalorimetry. Nanocalorimetry provided the possibility to measure the heat released by relaxation during annealing, for a wide range of implantation fluences and beginning at cryogenic temperatures. Ion implantation was first carried out for fluences between 10^{-5} and 0.8 displacements per atom (dpa) at 133 K and 297 K, and then for temperatures ranging from 118 K to 463 K for fluences of 0.0185 and 0.37 dpa. A heat release saturation occurred above 0.1 dpa, and was found to depend on implantation temperature. The saturation level was extrapolated to 0 K, leading to an estimate of 28 ± 3 kJ/mol for the the maximum enthalpy that can be stored in a-Si, relative to crystalline Si.

3.1 Introduction

Amorphous silicon (a-Si) continues to generate a fundamental interest as it is the prototypical representation of a continuous random network (CRN). It has been studied extensively over the years [1–10, 25], but a clear understanding of its properties is still missing. A technological interest also exists, as hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) is a semiconductor that can be doped and made into thin films, and used in applications such as solar cells and low cost electronics.

Many properties of glasses and amorphous materials depend on the thermal history and their preparation. Most of those properties have the common particularity of being very well defined for the crystalline counterpart of the material. Among these are the electrical conductivity [10], the density [1], the melting temperature [4], the phonon spectrum [1, 3] and the density of states [11]. It is usually said that these properties depend on the state of relaxation.

The structure of *a*-Si is that of a CRN of atoms having a coordination of almost four. The structure is locally very similar to crystalline silicon (*c*-Si), but is completely disordered at larger scales. The bond length, as measured by X-ray diffraction, is the same as for *c*-Si [8], but the angles between them are distorted from the tetrahedral diamond structure. The distribution of these distortions ranges between 7° and 12° and varies with the state of relaxation [1]. With these distortions, as well as with broken or dangling bonds, is usually associated a stored enthalpy, $\Delta H = H_{a-Si} - H_{c-Si}$, that can be released by annealing, throughout the relaxation process and then by crystallisation. In the past, ΔH was evaluated using differential scanning calorimetry (DSC) [5]. Ultra pure *a*-Si was produced by means of high dose ion implantation at 77 K and the DSC experiment was made by scanning between room temperature (RT) and 975 K. The total heat release of $\Delta H = 18.8$ kJ/mol includes $\Delta H_{cryst.} = 13.7$ kJ/mol associated with crystallisation around 950 K, yielding $\Delta H_{rel.} = 5.1$ kJ/mol for the relaxation, uniformly released between 413 K and 873 K.

In this paper, relaxation of self-implanted *a*-Si is explored, using *in situ* differential nanocalorimetry. It gives us the possibility to observe the relaxation of *a*-Si at temperatures much lower than RT, revealing a dependence on the implantation temperature of the amount of released heat over the full temperature scan range.

3.2 Experimental procedures

3.2.1 General principle

Nanocalorimetry provides extremely high sensitivity, of the order of a nanojoule, and allows measurements to be made *in situ*, in the same environment and temperature as for the ion implantation, for instance. It has been used to study melting point depression in nanostructures [14, 17], glass transitions in polymers [18], liquids [19] and defects in polycrystalline silicon [21]. The technique is extensively described in Refs [16] and [20].

A nanocalorimeter consists of a 150 nm thick low stress Si_3N_x membrane supporting a 25 nm thick, 500 μm wide Pt metallic strip. By measuring the current I flowing through and the voltage drop V across the Pt strip, both the power (VI) and the resistance (V/I) can be calculated. The latter gives the temperature, thanks to a calibration $R(T)$ of the resistance as a function of temperature [16, 26]. Heating rates of up to 10^6 K/s confers to the technique an extremely high sensitivity.

For these experiments, a 140 nm layer of *a*-Si was deposited by Ar plasma sputtering (base pressure 3×10^{-5} Pa) on the nitride membrane of both sample and reference calorimeters. The material was deposited at a rate of 2.3 $\text{\AA}/\text{s}$ with a shadow mask, in line with the Pt strip but on the opposite side of the membrane. The width of the *a*-Si layer was actually 650 μm , exceeding the width of the Pt strip by 75 μm on each side. The issue of the layer width and uniformity has been addressed in another paper [26] and turns out to be of minor influence. Meanwhile, we included in our analysis an uncertainty of 15% on the area of deposited *a*-Si. This induces a systematic error on the measurements, but the relative error between each measurement is much smaller. The calorimeters were then annealed to 773 K for 10 s, and annealed again for a few hours

during the calibration procedure described below. Resulting layers contained 1% Ar and 3% H.

3.2.2 Ion implantation

One and the same sample could be used repeatedly for different fluences and implantation temperatures. Temperature scans were performed by heating up to 775 K, just below recrystallisation, so the relaxed state of *a*-Si is obtained at the end of each scan. As these operations were carried out *in situ*, we were thus able to cyclicly “unrelax” the sample by self-implantation, and then measure the heat released by relaxation during a nanocalorimetry scan.

Ion implantation was performed using a 1.7 MeV Tandetron accelerator in acceleration-deceleration mode. Si⁻ ions with an energy of 30 keV were used to unrelax the *a*-Si thin film on the sample calorimeter, while the reference was hidden from the beam. Such low energy ions will not traverse the *a*-Si and reach the Si₃N_x. This is confirmed by the fact that no change in sample nanocalorimeter resistance was detected, at RT, after irradiation. The currents used ranged between 300 and 500 nA, over an area of 17.22 cm², delivering 30 μW to the nanocalorimeter strip, which is three orders of magnitude smaller than the power supplied during a temperature scan. Ion implantation was carried out at different sample temperatures and fluences, first with fluences between 0.001 and 4 Si/nm², corresponding to 2×10^{-4} and 0.8 dpa (displacements per atom), according to SRIM 2000 simulations [24], at 133 K and RT, and then with two fluences, 0.1 and 2 Si/nm² (0.0185 and 0.37 dpa) at temperatures ranging between 118 and 463 K. For fluences higher than 0.1 dpa, the heat release saturates. The uncertainty on the fluence is of about 10%.

3.2.3 Nanocalorimetry

Prior to experiments, the resistance $R(T)$ and the power of heat losses $P(T)$ as functions of temperature of the nanocalorimeters were determined. The heater strip resistance $R(T)$ was calibrated against temperature using a four point resistance measurement, during slow cooling between 725 K and RT in a quartz furnace, under flowing nitrogen, and slow heating from 185 K to RT in a cold bath of acetone. In order to remain close to thermal equilibrium, the temperature was varied very slowly, the whole process lasting over 12 hours. The calibration was extrapolated from 100 to 775 K for data analysis, using the known temperature dependence of the PT resistivity [26]. The heat loss function $P(T)$ is evaluated using baselines acquired with different heating rates, as described in ref. [15].

The nanocalorimeters were installed on a sample holder supporting a copper thermal shield, which can be cooled to 110 K. A small hole in the thermal shield allowed the beam to reach the sample nanocalorimeter. The large thermal mass of the sample holder and thermal shield ensured that the temperature around the nanocalorimeter varied only very slowly. For in situ measurements, the calorimeter holder assembly was put in the ion implantation chamber maintaining a vacuum of better than 10^{-4} Pa. The ion beam heated the sample by between 4 K and 10 K, as measured by resistivity during implantation. The nanocalorimetry scans were carried out between the temperature at which the sample was irradiated and 775 K, and all lasted 15 ms. Heating rates around 40 000 K/s were used. Care was taken not to heat above 800 K so as to avoid the onset of crystallisation.

The heat released by α -Si relaxation was always detected on the first nanocalorimetry scan after ion implantation, and no heat was detected during subsequent scans, the latter being identical to the baseline measurements taken before irradiation. The calcula-

tion used to extract the heat release from V and I measurements is based on the method developed by Efremov *et al.* [15] and summarized in Ref. [26]. It takes into account the difference in temperature and heating rate between the experiment and baseline scans.

3.3 Nanocalorimetry results

3.3.1 Heat releases and fluence

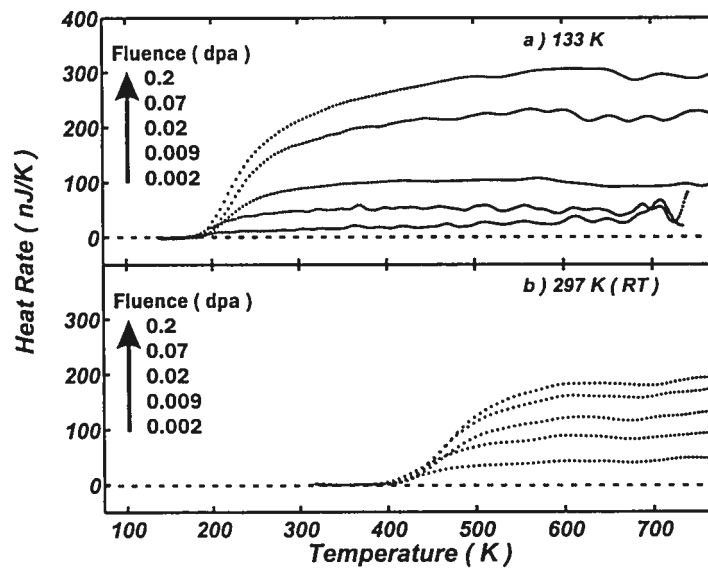


FIGURE 3-1: Heat release curves for different implantation fluences at a) 133K and b) RT. The scaling is the same for both sets of curves.

Figure 3-1 shows a few curves for the heat releases at fluences between 0.01 to 1 Si/nm^2 , corresponding to 0.002 and 0.2 dpa, for ion implantation at 133 K (top) and RT (bottom). The data were all taken on the same sample and have been filtered to remove high frequency noise, for a clearer view, but no structure that can be associated with

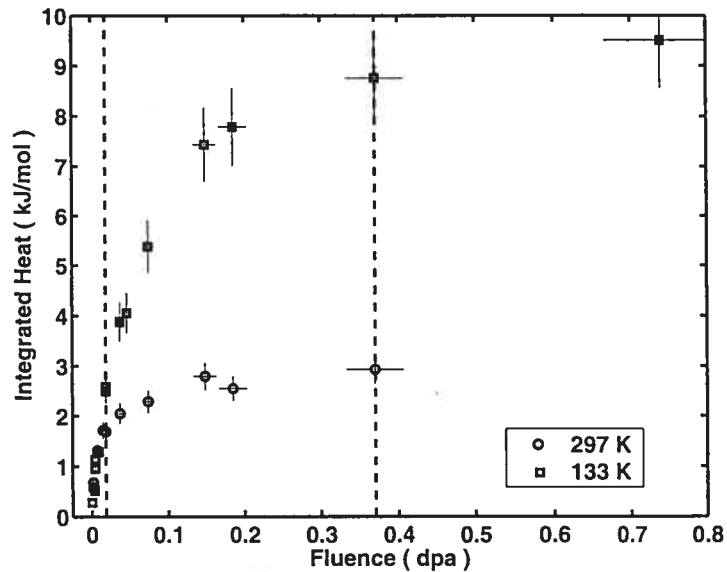


FIGURE 3-2: Heat integrated between 113 K and 773 K versus implantation fluence. The squares are for 133 K implantations and the circles for 297 K. The error bars account for the uncertainty in the evaluation of $P(T)$, the heat losses, and for the implantation fluence.

physical phenomena was lost in the process. A random DC offset, always smaller than 15 nJ/K, was removed so that the signal starts at zero. This offset is produced by the differential voltage amplifier [20]. The average heating rates were of 43 000 K/s for the 133 K data, and 32 000 K/s for RT. We were able to detect a heat signal for fluences from 2×10^{-5} to 0.8 dpa.

All the curves have the same shape, although not the same amplitude. The heat release is fairly constant, up to 773 K in both cases, although it starts at a much lower temperature for the 133 K implantations. In this way, low temperature measurements follow the same trend as previously measured in DSC experiments starting at RT [1]. In Fig. 3-1, the fluence increases exponentially, while the amplitude does not, revealing a saturation. This saturation can be observed in Fig. 3-2, where the integrated heat rate between 113 K and 773 K is plotted in kJ/mol for all fluences and both implantation

temperatures. It is clear that above a fluence corresponding to 0.1 dpa, the nanocalorimetry curves amplitude changes only slightly. It is also seen that the integrated amounts of heat do not reach the same saturation value at high fluence.

3.3.2 Heat releases and implantation temperature

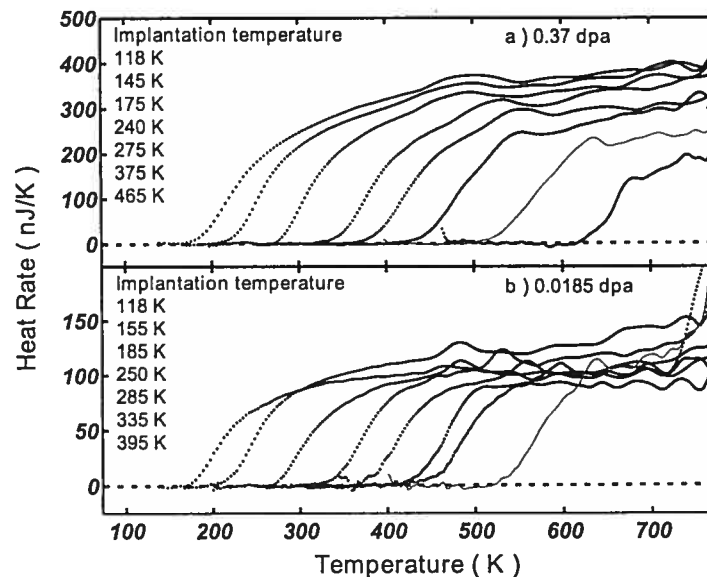


FIGURE 3-3: Heat releases for implantations at different temperatures, following the order of the curves, for fluences of *a*) 0.37 dpa, in the saturated regime, and *b*) 0.0185 dpa, well below saturation fluence.

In order to clarify the temperature-dependent saturation, measurements were carried out at several implantation temperatures for a low and a high fluence, 0.0185 and 0.37 dpa respectively. These fluences are indicated by dashed lines in Fig. 3-2. Figure 3-3 shows the resulting heat releases, measured on a second sample nanocalorimeter. The amount of *a*-Si can differ slightly from the first sample. The implantation temperatures were always measured from the initial value of a nanocalorimetry scan, to which we

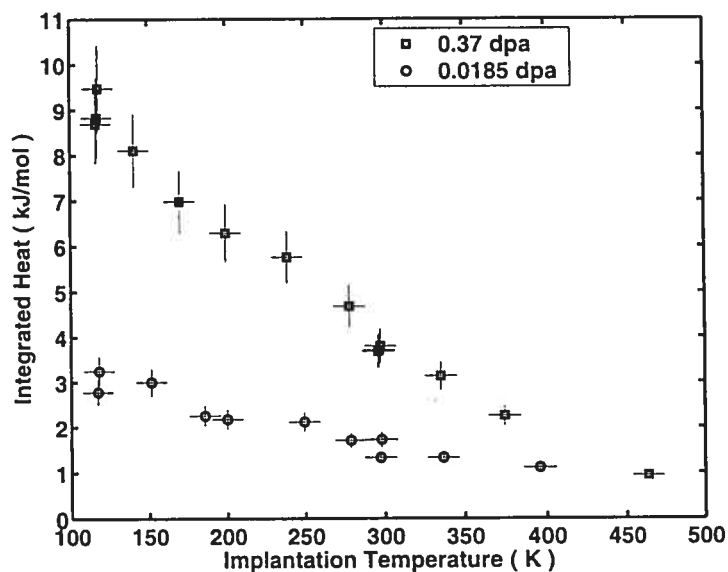


FIGURE 3-4: Heat integrated between -113 K and 773 K versus implantation temperature, for the saturated regime (squares) and not saturated (circles). The error bars account for the uncertainty in $P(T)$, as in Fig. 3-2, and that on the beam heating.

added an estimate of the beam heating, between 4 and 10 K. The amplitude of the curves decreased with implant temperature for implantations in the saturated regime (0.37 dpa), which was not the case for implantations below saturation fluences (0.0185 dpa). The integrated heat of these curves is plotted in Fig. 3-4 for both fluences. The relation is almost linear. Two effects contribute to reduce the heat release as the implantation temperature is increased : the decreasing amplitude and the increasing onset temperature. For the saturated case, both effects take place, while only the second holds for under-saturated implants.

Let's now make explicit the two contributions. In Fig. 3-5, we show the onset temperature where the heat release exceeds 10 nJ/K. The onset temperature increases linearly with implantation temperature, with a ratio of 1.33 ± 0.05 , for both sets of data. It is the dominant contribution for the variation of the integrated heat of fig. 3-4. However,

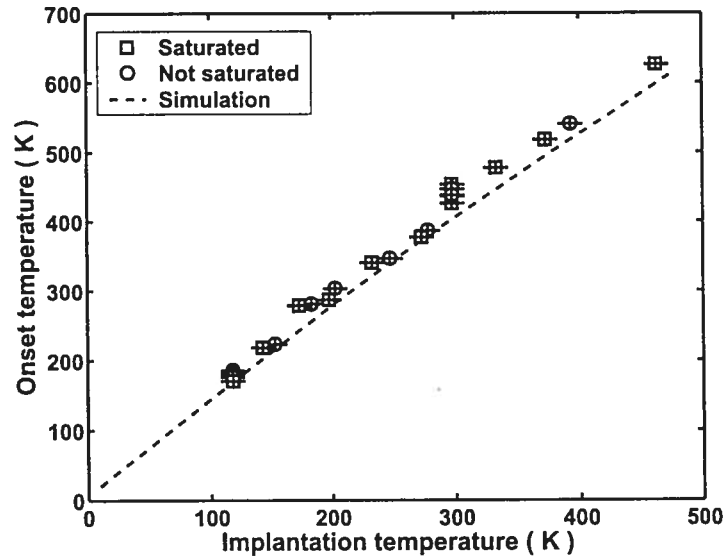


FIGURE 3-5: The temperature at which the heat rate is greater than 10^{-8} J/K, versus the implantation temperature, for the high fluences (squares) and the low (circles). The dashed line is calculated using the model described in section 3.4.1 .

the relationship is different for the amplitude. The averaged amplitude, that is, the heat rate during the plateau phase of the heat release is plotted in fig. 3-6. A clear decrease is noticed for the saturation fluence, while the average amplitude is independent of the implantation temperature for low fluence implants, as we already observed in fig. 3-3. Implantation temperature effect is a new aspect of the relaxation phenomenon revealed by these data. Previous work showed heat flowing at the same amplitude for a-Si annealed at different temperatures [1], but samples were always implanted at the same temperature.

The high fluence amplitudes are characterized by a saturation towards 0 K. A second order polynomial was fitted to these data. The linear part of the fit is very small and the parabola is almost centered at 0 K. Extrapolation of the dashed curve to 0 K would give the maximum amount of energy that can be stored in a-Si even at 0 K. Consider-

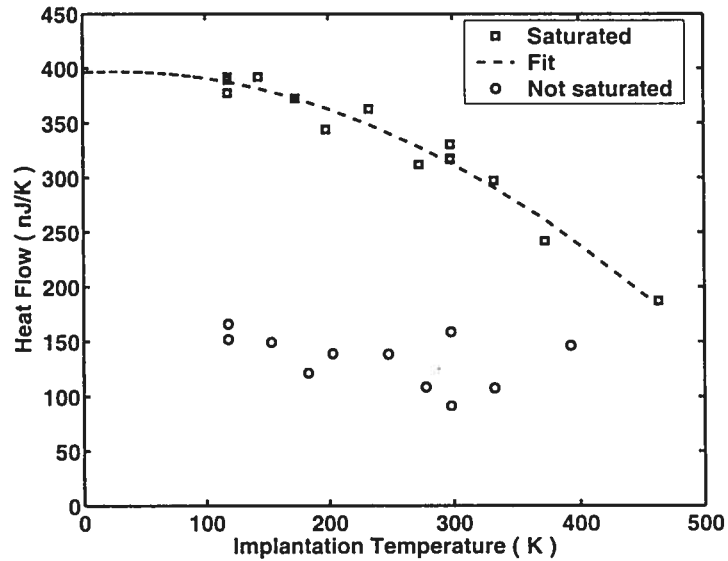


FIGURE 3-6: Flow of heat, in J/K, averaged between 723 K and 773 K, for the high fluences (squares) and the low (circles). The dashed line is a polynomial fit of second order, of which the linear part is very small. It approaches the value 400 nJ/K. No tendency is seen in the low fluence data.

ring this extrapolation, the total heat release, for a 0 K ion implantation and a scan from that temperature to 773 K would yield 14.6 kJ/mol. In this case, the heat release would increase instantly from zero to 400 nJ/K at 0 K, and remain constant towards crystallisation.

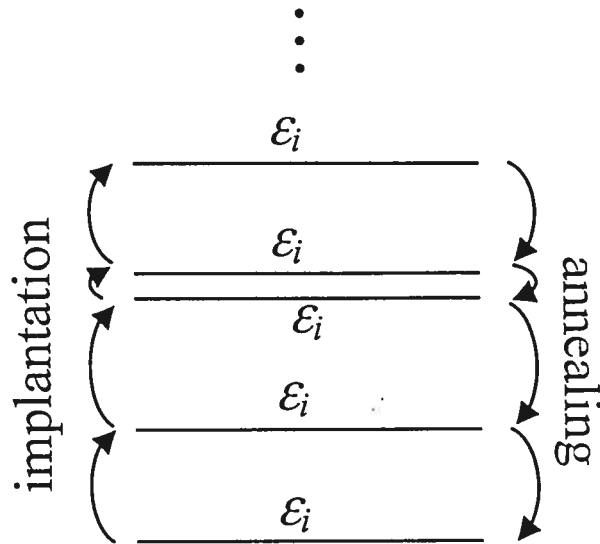


FIGURE 3-7: Schematic representation of the configurational energy levels during ion implantation and relaxation.

3.4 Discussion : the equilibrium state of relaxation

3.4.1 Activation energy spectrum

The data in Fig. 3-5 can be understood with a model based on a theory of structural relaxation by Gibbs [27], extended to include second order kinetics. Roorda demonstrated that differential isothermal calorimetry curves of the relaxation in ion implanted *a*-Si exhibit bimolecular reaction kinetics [1]. If we interpret the energy released during a scan with the annealing of a continuously distributed density of two level processes, $n(\epsilon)$, each with an activation energy ϵ , then the number of transitions from the higher level to the lower, during a time interval dt , is

$$dn(\epsilon, t) = -n^2(\epsilon, t) V_0 v_0 \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) dt, \quad (3.1)$$

where ν_0 is a frequency of the order [10] $10^{12} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$ and V_0 a volume of interaction between the processes, that we estimate of the order $0.1 - 1 \text{ nm}^{-3}$. Since the calorimetry curves are very flat along temperature, we use a constant initial density of processes n_0 . The experimental procedure requires an isothermal (dynamic) anneal of 30 seconds, and then a nanocalorimetry scan. The remaining density after the first is simply the integration in time of Eq. (3.1) :

$$n(\varepsilon, t) = \frac{n_0}{1 + n_0 \nu_0 V_0 t \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)}. \quad (3.2)$$

This is a step-like function, the derivative of which, in ε , is gaussian-like and of width increasing linearly with T . Its maximum travels along ε with $\log(t)$ and depends linearly on T , so that the difference in the anneal temperature and that at which heat starts to flow increases with the time between the implantation and the scan, as $\log(t)$, but also linearly with anneal temperature T .

For the scan, the calculation cannot be done analytically, as we need to use the function $T(t)$, which is not completely linear for nanocalorimetry, because of heat losses increasing with T , and we have to perform the calculation numerically. If each process releases the same amount of energy, h_0 , then the heat released during a scan would be

$$\frac{dH(T)}{dT} = \int_0^\infty h_0 V_0 \frac{dn(\varepsilon, T)}{dT} d\varepsilon,$$

with $T(t)$ being a monotonically increasing function in time. From this model we can calculate the onset temperature. The results are plotted in Fig. 3-5 (dashed line). They are, as expected, nearly linear with an average slope of 1.28.

This model can explain the onset temperature and the plateau observed in the heat release, but suggests no mechanism to explain the dependence seen in Fig. 3-6. This would require a change in the constant initial density of processes n_0 with the implantation temperature at which the unrelaxation occurs.

One way to describe the phenomenon accounting for the changing amplitude is to regard the process as if the system, upon implantation, scales a non-uniform multi-level ladder in terms of energy associated to structural configurations, schematically represented in Fig 3-7. At 0 K, the system just climbs the ladder until it reaches absolute saturation. But at finite implantation temperature, the system reaches states for which relaxation can be easily thermally activate (e.g. level ε_{i+1} in Fig. 3-7), preventing it to reach subsequent levels and store energy. Consequently, as the temperature decreases, new configurations build up that could not exist if underlying, low activation energy configurations were allowed to dynamically relax during implantation.

3.4.2 Gibbs free energy

As mentioned previously, the extrapolation of Fig. 3-6 towards 0 K suggests that there is a maximum in the energy that can be stored in an amorphous network, and this maximum would be obtained by performing ion implantation at 0 K. This maximum enthalpy would then correspond to that of relaxation plus that of crystallisation, for a total of 28 ± 3 kJ/mol (the uncertainty includes that of the amount of deposited material). We then conclude that no quasi-equilibrium relaxation state can exist with a larger stored enthalpy. Figure 3-8 sketches the Gibbs free energy difference between *a*-Si and *c*-Si. The curve for fully relaxed *a*-Si, was calculated using [4]

$$\Delta G(T) = H_0 - TS_0 + \int_0^T C_p(T')dT' - T \int_0^T \frac{C_p(T')}{T'}dT', \quad (3.3)$$

where $C_p(T)$ is the heat capacity of the *a*-Si, H_0 the enthalpy of crystallisation and S_0 the configurational entropy. The values are the same as those used by Donovan *et al.* [2] except H_0 , for which we took the value of crystallisation enthalpy measured by Roorda, 13.7 kJ/mol. The curves of $\Delta G(T)$ for unrelaxed states of *a*-Si at the saturation (dotted lines) were constructed assuming that no additional relaxation occurs, and corresponds

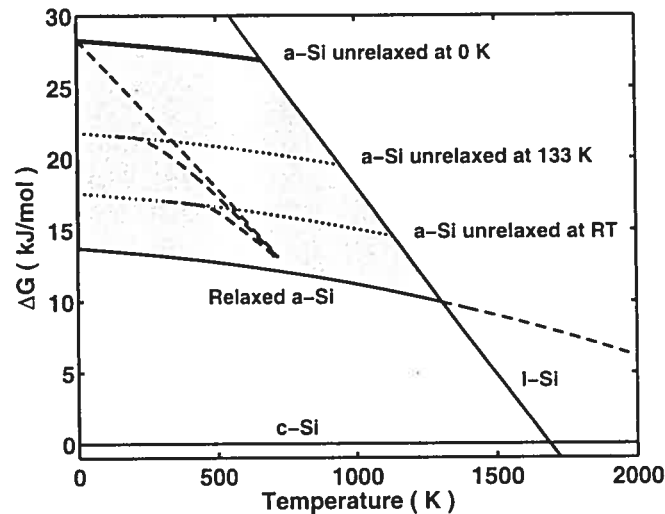


FIGURE 3-8: Approximate calculation of the Gibbs free energy for different states of relaxation of *a*-Si, relative to that of *c*-Si. The curve starting with an enthalpy H_0 at 0 K of 13.7 kJ/mol represents the completely relaxed state, which corresponds to the enthalpy of crystallisation, and was calculated using the method of Donovan *et al* [2], as was the curve for *l*-Si. The thick curve on top represents the maximum unrelaxed state, using the extrapolated enthalpy $H_0 = 13.7 + 14.6 = 28.3 \pm 2.9$ kJ/mol. The gray region then limits the possible partially relaxed states of *a*-Si. The dashed curves are the paths followed by relaxation during a nanocalorimetry scan, starting at different relaxation states, sketched by the dotted lines. The top one is a virtual process starting at 0 K, while the other two are actual data from the nanocalorimetry scan for saturated systems.

to that of relaxed *a*-Si with an additional constant contribution to ΔG , calculated using the integrated heat data from Fig. 3-4, for the saturated regime at 133 K and RT. The thick curve on top is the same, considering the extrapolated additional contribution of 14.6 kJ/mol at 0 K. With the boundary given by $\Delta G(T)$ for the liquid state, there is a limited region where *a*-Si can exist, shown by the shaded region.

Amorphous Si in the shaded region is not completely stable for all ΔG and T at

longer time scales. The dashed lines represent the path followed during relaxation. From any equilibrium relaxation state, the system would follow $\Delta G(T)$ at any temperature lower than the implantation temperature and would diverge from it at higher temperatures, until it reached that for relaxed *a*-Si, and then crystallisation would occur. The different slopes reflect the change in heat rate amplitude with unrelaxation temperature. In the case where *a*-Si would be unrelaxed by implantation at 0 K, the relaxation process would begin immediately, following the top dashed line. When *a*-Si is allowed to relax, the relaxation states are limited by the shaded region under that path.

In extension to the model proposed by Roorda *et al.* [4], for which each quasi-equilibrium relaxation state resulted from annealing to a specific temperature after ion implantation, we observe here two parameters upon which enthalpy depends : the annealing temperature and the implantation temperature. For example, a sample implanted at a low temperature T_1 and then annealed to a second T_2 could contain the same stored enthalpy as one implanted at another temperature T_3 , such that $T_1 < T_3 < T_2$. The thermal processes activated during a nanocalorimetry scan would not be the same, but the total heat released would be. A low temperature ion implantation, in the saturated regime, results in a greater number of high activation energy processes than at RT.

3.4.3 Raman TO-like peak half-width

The enthalpy of relaxation $H_{rel} = H - H_0$ can be linked to the half-width of the Raman TO-like peak ($\Gamma/2$), the latter being associated with the width of the bond angle distribution. H_{rel} can be extrapolated linearly to 77 K from Fig. 3-4. Correspondingly, Coffa *et al.* measured $\Gamma/2 = 50 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ at this temperature [3]. This point is represented as a triangle in Fig. 3-9. It falls in excellent agreement with previous measurement by Roorda [1] carried out at RT after amorphising by self implantation at liquid

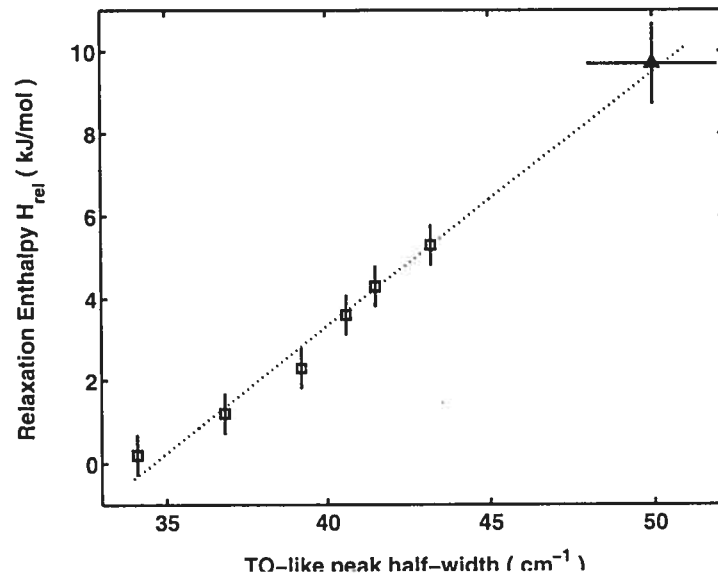


FIGURE 3-9: Relaxation enthalpy H_{rel} as a function of the TO-like peak half-width of the Raman spectrum of a -Si ($\Gamma/2$). The data in squares, which was taken by Roorda [1], is for a -Si implanted at 77 K and annealed at different temperatures between 300 and 500 K. The triangle represents a new data point : the Raman peak half-width was measured by Coffa [3] with an *in situ* apparatus, for implantation and measurement at 77 K, while we extrapolated the enthalpy from our data. The dashed line is a linear fit.

nitrogen temperature, and annealing further at different temperatures ; the width varies between 34 and 44 cm^{-1} . He proposed a linear relation between H_{rel} and $\Gamma/2$, although a linear relation between \sqrt{H} and $\Gamma/2$ could also be valid, where H is the total enthalpy. The new data point supports the first relation proposed, but cannot rule out the second as that relation is almost linear in the relatively short enthalpy range in which the measurement extends. By linear extrapolation of the data in fig. 3-9 toward a maximum enthalpy of 14.6 kJ/mol, we calculated that for an implantation at 0 K, $\Gamma/2$ could become as large as 60 cm^{-1} .

The total maximum enthalpy, including recrystallization energy, can also be used to

estimate the maximum width for the bond angle distribution $\Delta\theta$ at 0 K. Laaziri *et al.* [28] measured $\Delta\theta$ values of 10.4° and 9.6° for as-implanted samples ($H = 19.0$ kJ/mol), and fully relaxed *a*-Si ($H = 13.9$ kJ/mol), respectively. Considering a relation [29] of the type $H \sim \Delta\theta^2$, it would mean that $\Delta\theta = 12.0 \pm 0.5^\circ$ at 77 K ($H = 23.3$ kJ/mol), and its maximum possible value should be $13.2 \pm 0.5^\circ$ at 0 K ($H = 28.3$ kJ/mol). These values compare fairly well to recent simulations [25].

3.5 Conclusion

In summary, we have studied by nanocalorimetry the process of relaxation in *a*-Si following ion implantation under different implantation temperatures. For all implantation temperatures, there was a saturation fluence, above which no more unrelaxation is possible in the material, and there was a dependence on the amount of released heat with the implantation temperature. The onset temperature at which, during annealing, heat starts to be released, is a linear function of implantation temperature. This is explained by a model considering the activation of a continuously distributed density of two-level processes. The saturation amplitude of the nanocalorimetry curves also depend on the implantation temperature, and tends towards a maximum amount for unrelaxation at 0 K, which determines that the maximum enthalpy that can be stored in the amorphous network is 28 ± 3 kJ/mol. The implantation temperature and the annealing temperature will determine the quasi-equilibrium relaxation state and enthalpy of *a*-Si, a larger number of unrelaxed configuration being created at low temperature on the basis of low-energy states surviving dynamic annealing during the implantation. Finally, by extrapolation of these measurements, we provide a relation between the relaxation enthalpy and the half-width of the Raman TO-like peak after implantations at 77 K. This new data is in excellent agreement with the linear relation proposed previously between the heat of relaxation and the half-width.

3.6 Acknowledgments

The authors are grateful to N. Mousseau (U. Montréal) and L. H. Allen and M. Yu. Efremov (UIUC) for fruitful discussions. Thanks are also addressed to L. Godbout, R. Gosselin for their excellent technical assistance with the accelerator operation, and M. Skvarla and P. Infante of the Cornell Nanofabrication Facility, as well as O. Grenier and S. Bah of the École Polytechnique de Montréal for their assistance with nanocalorimeters fabrication. This work benefited from the financial support of NanoQuébec, the Fonds Québécois de Recherche sur la Nature et les Technologies and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada.

Conclusion

Résumons ici les idées principales qui ressortent de notre recherche en revenant premièrement sur celles déjà établies dans le domaine. Roorda a montré que le dommage soutenu dans le α -Si sature et tend vers un maximum en fonction de la fluence d'implantation ionique. Ses mesures étaient faites sur des échantillons de α -Si implantés à 77 K. Étant donné qu'elles n'étaient pas effectuées à la même température que l'implantation, le recuit à température de la pièce avait pour conséquence d'opérer une partie de la relaxation et faire en sorte que l'énergie émise ne commence qu'à environ 140°C. Personne n'avait encore mesuré d'énergie émise par la relaxation à des températures inférieures. Nous avons montré que le même comportement est observé pour chaque température d'implantation, mais que la valeur d'énergie totale intégrée à la saturation dépend de la température d'implantation, selon une relation approximativement linéaire. Roorda avait de plus mesuré une énergie de cristallisation de 13,7 kJ/mol, ainsi qu'une énergie de relaxation, pour un balayage de DSC entre la température de la pièce et 500°C, de 5,1 kJ/mol. Nous avons montré que celle-ci peut être aussi élevée que 14,6 kJ/mol, ce qui est plus élevé que l'énergie de cristallisation.

La conception générale était, comme le montre la référence [4], que différentes courbes pour l'énergie libre $\Delta G(T)$ correspondent à différentes températures de recuit thermique. Autrement dit, lorsque l'on effectue un recuit à différentes températures inférieures à celle de la cristallisation, une certaine partie de la relaxation s'opère et par conséquent, une partie de l'énergie libre disparaît. Ces différentes courbes correspondent à un point de fusion différent pour le α -Si, comme l'explique Grimaldi [7], qui, encore une fois, suggère que l'état amorphe qu'il atteint, par implantation ionique à -100°C,

est complètement dérelaxé, sans supposer d'influence de la température d'implantation. Nous avons montré que non seulement la température de recuit influence l'état de relaxation, mais aussi la température d'implantation, ces deux paramètres étant indépendants. Nous mêmes, lors de nos premières expériences, exposées dans le chapitre 2, n'avions pas supposé autre chose, et avons été les premiers à découvrir l'effet de la température d'implantation sur la dérelaxation.

La découverte que ces deux paramètres déterminent l'énergie libre $\Delta G(T)$, est très importante. La précision de nos courbes de nanocalorimétrie permet de le montrer sans équivoque : leur amplitude dépend de la température d'implantation et la température à laquelle commence le flux de chaleur dépend de la température de recuit thermique. Bien que nous arrivions à expliquer le second effet, le premier reste encore incompris. Une extrapolation nous a cependant permis d'extraire un maximum pour l'enthalpie contenue dans le *a*-Si, de 28.3 ± 2.9 kJ/mol.

Pour les gens de notre laboratoire ou d'ailleurs qui voudraient continuer à étudier le *a*-Si de façon expérimentale, nous donnerons quelques questions qui restent à résoudre. En premier lieu, il serait très utile de faire la même étude que dans ce travail à l'aide d'un système *in situ* de calorimétrie isotherme. Cela n'existe pas encore, mais il serait probablement possible d'en développer le montage de nanocalorimétrie pour obtenir ce genre de mesures. Cela permettrait une étude plus complète du spectre d'énergies d'activation. Ensuite, il serait très intéressant d'étudier le spectre de vibrations d'échantillons de *a*-Si ayant été créés à deux températures d'implantation différentes, $T_1 < T_2$, et l'un des deux (T_1) ayant subi un recuit thermique tel que l'enthalpie H_0 des deux soit la même. Cette opération permettrait de différencier l'effet des deux paramètres, la température d'implantation et celle de recuit, sur la structure aléatoire. Il faudrait aussi confirmer la valeur maximale obtenue pour H_0 avec des expériences à température encore plus basse.

Finale­ment, une étude du point de fusion, à l'aide d'un laser à impulsions ultra-courtes, dans l'esprit de l'expérience faite par Grimaldi *et al.*, pourrait montrer une différence avec la température de fusion du *a*-Si complètement relaxé beaucoup plus grande que ce qui a été déjà vu et permettre une confirmation de notre borne supérieure pour H_0 .

Une recherche théorique, par simulation, cherchant à expliquer l'effet de la température d'implantation, devrait aussi être entreprise. Cela pourrait expliquer la difficulté d'accord entre les distortions d'angles mesurées expérimentalement et celles prédites. Les expériences que j'ai rapportées, dans la littérature, n'ont probablement pas eu accès à tous les états possibles du *a*-Si. À la lumière de nos résultats, étant donné que nous avons déterminé un maximum absolu pour l'énergie libre, il faudrait faire de même pour les distortions d'angle. Autrement dit, mesurer la distribution des angles en fonction de la température d'implantation et extrapoler la valeur maximale pour une dérelaxation à 0 K. Cette donnée, de concert avec celle de l'enthalpie H_0 maximale de 28.3 ± 2.9 kJ/mol, sont des paramètres importants pour les gens effectuant des simulations. Nous savons maintenant qu'un réseau ayant une enthalpie supérieure à 28.3 kJ/mol ne peut représenter correctement le *a*-Si.

Pour conclure, notre recherche a, comme mentionné plus haut, contribué à donner des bornes pour certains paramètres concernant l'état amorphe du silicium. Nous avons pu, avec nos résultats, poser certaines questions importantes sur la nature de l'état amorphe. La recherche dans ce domaine était, comme le mentionne Mousseau [9], en manque de données expérimentales fraîches. Ce travail pourra, souhaitons-le, donner un nouveau souffle à l'intraitable problème du réseau continu et aléatoire et du *a*-Si.

Appendice

Codes MATLAB pour la simulation de la nanocalorimétrie et le calcul d'erreur

Cette section présente les détails de programmation de la simulation qui a servi à vérifier la méthode de calcul présentée au premier chapitre et au calcul de propagation des erreurs. Ces calculs ont été, tout comme ceux des courbes de calorimétrie, effectués à l'aide de MATLAB. Le code est ma propre création, tout comme ceux du calcul général de nanocalorimétrie et de la détermination de la fonction des pertes thermiques.

La simulation se base sur une fonction qui calcule par itération la résistance d'un calorimètre durant un balayage de nanocalorimétrie, le courant le traversant, le voltage à ses bornes, sa température et la quantité d'énergie dissipée par unité de température. Cette fonction nécessite les propriétés du calorimètre : les trois fonctions $R(T)$, sa résistance (sous forme d'un polynôme d'ordre 4, appelé PRT dans le code), $q^{intrins}(T)$, sa capacité calorifique (ou un transfert de chaleur ; cette fonction est appelée $C(T)$ dans le code) et $\Delta P_p(T)$, la puissance de ses pertes thermiques (appelée $P(T)$ dans le code). La fonction demande finalement les paramètres du balayage, soit l'intervalle de temps, la durée de l'impulsion, le voltage de chargement des capacités, la résistance des potentiomètres, la valeur de capacité du condensateur, puis les paramètres a et b de l'ajustement de l'équation 1.15 (qui seront choisis arbitrairement ; l'ajustement dans le calcul général de chaleur émise devrait par la suite rendre les mêmes valeurs). Quatre calculs sont

nécessaires : pour les calorimètres de l'échantillon et de la référence pour la ligne de base, puis pour le balayage contenant un signal physique. En réalité, étant donné que les calculs pour la référence sont identiques durant tous les balayages, trois appels de cette fonction seront effectués. Durant l'appel de la fonction pour le calorimètre échantillon avec le signal, celui-ci, en unités de J/K , sera additionné à la valeur de $C(T)$, donc du transfert total de chaleur détecté par le calorimètre. Notons que les fonctions $C(T)$, $P(T)$ et $R(T)$ sont fonction de la température et les résultats de la fonction sont fonctions du temps. La valeur de $C(t)$ sert à vérifier, avec $T(t)$, que la fonction calcule le transfert de chaleur $C(T)$ correctement.

```

function [V_t, I_t, R_t, Q_t, T_t, C_t] =
SimCalorimetre(Param, PRT, C, P, T)
%function [V, I, R, T, C] =
% SimCalorimetre(Param, PRT, C, P, T)
%Fonction de pour la simulation de calorimétrie
%Cette fonction simule le courant et le voltage aux bornes
%d'un calorimetre durant une expérience, pour une
%capacité calorifique C(T) et une puissance de pertes P(T)
%données aux memes points de température, puis une
%résistance R(T) donnée (indépendante de C et P)
%PRT est sous la forme d'un polynome comme dans polyfit
%Param contient les parametres experimentaux:
%Param = [dt(s), tmax(s), Vsup(V), Rconst(Ohm),
% CapEch(uF), a(sans unités), b(sans unités)]
%Cette fonction est destinée a etre utilisée avec ou sans
%signal, donc 4 fois: Idle Ech, Ref et Real Ech, Ref,
%où Idle Ref = Real Ref

```



```
%Valeurs initiales
```

```
C0 = C(1);
P0 = P(1);
T0 = T(1);
R0 = polyval(PRT,T0);
a = Param(6);
b = Param(7);
Rconst = Param(4);
Vsup = Param(3);
CapEch = Param(5);
I0 = Vsup/(Rconst + R0*(a+1) + R0^2*b);
dt = Param(1);
t = [0:dt:Param(2)]';
```

```
%---Construction des vecteurs
```

```
T_t = zeros(length(t),1);
C_t = zeros(length(t),1);
P_t = zeros(length(t),1);
R_t = zeros(length(t),1);
I_t = zeros(length(t),1);
Q_t = zeros(length(t),1);
```

```
T_t(1) = T0; %Température
I_t(1) = I0; %Courant
C_t(1) = C0; %Flux de chaleur
P_t(1) = P0; %Puissance de pertes
R_t(1) = R0; %Résistance
```

```
Q_t(1) = 0; %Décharge des capacités

h = waitbar(0, 'SimC!!');
for i=1:length(t)-1
    if mod(i,10) == 0
        waitbar(i/(length(t)-1));
    end
    T_t(i+1) = T_t(i) + dt*(R_t(i)*I_t(i)^2
    -P_t(i))/(C_t(i));
    R_t(i+1) = polyval(PRT,T_t(i+1));
    T1 = max(T(T<T_t(i+1)));
    T2 = min(T(T>T_t(i+1)));
    C1 = C(T==T1);
    P1 = P(T==T1);
    if ~isempty(T2)
        C2 = C(T==T2);
        P2 = P(T==T2);
    else
        i
        T_t(i+1)
        break;
    end
    C_t(i+1) = C1 + (C2-C1)/(T2-T1)*(T_t(i+1)-T1);
    P_t(i+1) = P1 + (P2-P1)/(T2-T1)*(T_t(i+1)-T1);
    Q_t(i+1) = trapz(I_t(1:i))*dt + I_t(1)*dt;
    I_t(i+1) = (Vsup - Q_t(i+1)/CapEch)/(Rconst
    + R_t(i+1)*(a+1) + R_t(i+1)^2*b/2);
end
close(h);
```

$$V_t = R_t \cdot I_t;$$

Ensuite, le résultat des quatre calculs sera utilisé pour générer les quantités habituelles que mesure notre système expérimental, soit les voltages aux bornes des calorimètres, les voltages aux bornes des résistances calibrées et les voltages différentiels. En mettant ces quantités dans le calcul général utilisé pour les données expérimentales, on devrait obtenir, pour solution, le signal ajouté au transfert de chaleur mesuré par le calorimètre de l'échantillon.

Les calculs d'erreur effectués dans la section à cet effet utilisent le même principe et cette même fonction. L'astuce est de modifier les paramètres donnés à la fonction, ceux qui comportent une erreur expérimentale, et d'observer comment varie le résultat de la simulation, une fois mis dans le calcul général de nanocalorimétrie.

Bibliographie

- [1] S. Roorda, W.C. Sinke, J.M. Poate, D.C. Jacobson, S. Dierker, B. S. Dennis, D. J. Eaglesham, F. Spaepen et P. Fuoss, *Phys. Rev. B* **44**, 3702 (1991).
- [2] E.P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J.M. Poate et D.C. Jacobson, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 698 (1983).
- [3] A. Battaglia, S. Coffa, F. Priolo, G. Compagnini et G. A. Baratta, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2204 (1993).
- [4] W.C. Sinke, S. Roorda et F.W. Saris, *J. Mater. Res.* **3**, 1201 (1988).
- [5] S. Roorda, S. Doorn, W.C. Sinke, P.M.L.O. Scholte et E. van Loenen, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1880 (1989).
- [6] S. Roorda, R.A. Hakvoort, A. van Veen, P.A. Stolck et F.W. Saris, *J. Appl. Phys* **72**, 5145 (1992).
- [7] M. G. Grimaldi, P. Baeri et M. A. Malvezzi, *Phys. Rev. B* **44**, 1546 (1991).
- [8] Khalid Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang et S. C. Moss, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3460 (1999).
- [9] F. Valiquette et N. Mousseau, *Phys. Rev. B* **68**, 125209 (2003).
- [10] Jung H. Shin et Harry A. Atwater, *Phys. Rev. B* **48**, 5964 (1993).
- [11] S. Coffa, F. Priolo et A. Battaglia, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3756 (1993).
- [12] J. A. Roth, G. L. Olson, D. C. Jacobson et J. M. Poate, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1340 (1990).
- [13] M. O. Thompson, G. J. Galvin, J. W. Mayer and P. S. Percy, J. M. Poate, D. C. Jacobson, A. G. Cullis et N. G. Chew, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2360 (1984).

- [14] M. Yu. Efremov, F. Schiettekatte, M. Zhang, E. A. Olson, A. T. Kwan, R. S. Berry et L. H. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3560 (2000).
- [15] M. Yu. Efremov, E. A. Olson, M. Zhang, S. L. Lai, F. Schiettekatte, Z. S. Zhang et L. H. Allen, *Thermochimica Acta* **412**, 13 (2004).
- [16] M. Yu. Efremov, E. A. Olson, M. Zhang, S. L. Lai, F. Schiettekatte, Z. S. Zhang et L. H. Allen, *Rev. Sci. Instr.* **75**, 179 (2004).
- [17] M. Zhang, M. Yu. Efremov, F. Schiettekatte, E. A. Olson, A. T. Kwan, S. L. Lai, T. Wisleder, J. E. Greene et L. H. Allen, *Phys. Rev. B* **62**, 10548 (2000).
- [18] A.T. Kwan, M.YU. Efremov, E.A. Olson, F. Schiettekatte, M. Zhang, P.H. Geil et L.H. Allen, *J. Poly. Sci.* **B39**, 1237 (2001).
- [19] E. A. Olson, M. Yu. Efremov, A.T. Kwan, S. Lai, V. Petrova, F. Schiettekatte, J. T. Warren, M. Zhang et L. H. Allen, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2671 (2000).
- [20] J. F. Mercure, R. Karmouch, Y. Anahory, S. Roorda et F. Schiettekatte, *Physica B* **340-342**, 622 (2003).
- [21] R. Karmouch, *Thèse de doctorat, à paraître* (2005).
- [22] R. Karmouch, J.-F. Mercure Y. Anahory et F. Schiettekatte, À paraître dans *Appl. Phys. Lett.* (2005).
- [23] R. Taillefer, P.Desjardins et F. Schiettekatte, *Proceedings of the First Annual Northeast Workshop on Circuits and Systems, (2003) Montreal (Canada)* (2003).
- [24] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, et U. Littmark (1985).
- [25] P. Biswas, R. Atta-Fynn et D. A. Drabold, *Phys. Rev. B* **69**, 195207 (2004).
- [26] R. Karmouch, J.-F. Mercure et F. Schiettekatte, Soumis à *Thermochimica Acta* (2005).
- [27] M.R.J. Gibbs, J.E. Evetts et J.A. Leake, *J. Mater. Sci.* **18**, 278 (1983).
- [28] Khalid Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang et S. C. Moss, *Phys. Rev. B* **60**, 13520 (1999).
- [29] T. Saito, T. Karasawa et I. Ohdomari, *J. Non-Cryst. Solids* **50**, 271 (1982).

