

Université de Montréal

Défauts et diffusion dans le silicium amorphe

Par

Ousseynou Diop

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

Maitres Ès sciences (M. SC.)

En physique

Le 31 août 2012

©Ousseynou Diop, 2012

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :
Défauts et diffusion dans le silicium amorphe

Présenté par :
Ousseynou Diop

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Michel côté
Président-rapporteur
Sjoerd Roorda
Directeur de recherche
François Schiettekatte
Membre du jury

Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures.....	iii
Liste des tableaux	vi
Dédicace	vii
Remerciements	viii
Chapitre 1	2
Introduction générale.....	2
Chapitre 2	6
Diffusion de défauts ponctuels dans le silicium amorphe sur une distance macroscopique	6
2.1 Résumé	6
2.2 Abstract	7
2.3 Introduction	8
2.4 Amorphisation du silicium cristallin	9
2.5 Procédure expérimentale	10
2.6 Phénomènes de canalisation (channeling).....	13
2.7 Techniques de caractérisation utilisées.....	15
2.7.1 La spectroscopie Raman.....	15
2.7.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	16
2.7.3 Recuits thermiques.	17
2.8 Lien entre SPE et Ion-Beam-Induced Epitaxial Crystallization (IBIEC).....	21
2.9 Résultats	23
2.10 Discussion	29
2.11 Conclusion et perspective.....	31
Chapitre 3	34

Diffusion d'impureté métallique dans le silicium amorphe : le cuivre et l'argent	34
3.1 Résumé	34
3.2 Abstract.....	35
3.3 Introduction	36
3.4 Procédure expérimentale	37
3.5 Processus de diffusion	38
3.5.1 Première loi de Fick.....	39
3.5.2 Deuxième loi de Fick.....	40
3.6 Mécanismes de diffusion.....	41
3.6.1 Mécanisme interstitiel	41
3.6.2 Solubilité du Cu et d'Ag dans l'a-Si.....	42
3.6.3 Mécanisme de piégeage et dé-piégeage.....	43
3.6.4 Traitement thermique réalisé dans a-Si	43
3.7 Résultats	44
3.8 Discussion	48
3.9 Conclusion et Perspective.....	52
Chapitre 4	53
Annexe.....	53
A- Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	53
B- Implantation ionique.....	55
C-Influence de la température au cours de la recristallisation.....	57
D - Articles à soumettre.....	59
Bibliographie	60

Liste des figures

2.1 Empilements (amas) d'a-Si sur c-Si (1905 atomes) obtenus par dynamique moléculaire, d'après [22].....	10
2.2 Procédure expérimentale des différentes étapes de préparation de l'échantillon.....	12
2.3 Spectres RBS aléatoire et canalisé dans une couche a-Si et dans le c-Si avec un faisceau 4He^{2+} (15°,3MeV).....	13
2.4 Schéma de l'échantillon pendant les mesures Infrarouge.....	17
2.5 Différence étapes d'un recuit thermique conventionnel utilisé pour croissance SPE de la couche amorphe.....	18
2.6 Tracé de l'expression d'Arrhenius montrant l'influence de la température sur le taux de croissance SPE de 2,2 μm d'épaisseur du film de silicium amorphe formé par implantation d'ions. Le trait plein est un ajustement des moindres carrés des données de l'expression $r=r_0\exp(-E_a/KT)$ [25].....	20
2.7 Illustration de deux processus de recristallisation dans le silicium amorphe, le premier est purement thermique tandis que le second est induit par faisceau d'ion.....	21
2.8 Spectre RBS des deux échantillons après réimplantation analysés avec XRump. (a) montre la région réimplantée à 0.7 MeV pour le premier échantillon. (b) représente les deux zones réimplantées, l'une à 1.3MeV et l'autre à 0.6MeV pour le deuxième échantillon.....	23
2.9 Spectres RBS des différentes positions d'interfaces. Les deux derniers signaux montrent le sens de la recristallisation après 12h de recuit SPE.....	24
2. 10 Spectres Raman des deux régions de l'échantillon après réimplantation d'une partie.....	25
2.11 (a) Évolution des demi-largeurs en fonction du nombre de recuit. (b) Rapport des vitesses SPE en fonction de la différence des demi-largeurs.....	26

2.12	Position des pics TO en fonction des demi-largeurs après chaque recuit.....	27
2.13	Évolution de l'épaisseur amorphe restante dans les zones en fonction du nombre de recuit.....	28
2.14	Le rapport du taux SPE dé-relaxé sur celui relaxé en fonction du nombre de recuit.....	28
2.15	Quantité totale d'excès de SPE versus la distance entre l'interface initiale.....	29
3.1	Procédure expérimentale mettant en évidence les différentes étapes de la préparation de l'échantillon.....	38
3.2	Mécanisme interstitielle de diffusion à l'échelle atomique des cristaux (S.M.Sze [39]).....	42
3.3	Deux spectres RBS avec He ²⁺ (15°C, 3MeV) comme faisceau incident à partir de l'a-Si implanté avec une fluence de 4x10 ¹⁵ Cu ions/cm ² (symbole étoile) et 4x10 ¹⁵ Ag ions/cm ² (symbole cercle plein) à 90keV. L'hydrogène a été implanté à 45keV avec 2x10 ¹⁶ ions/cm ² après distribution uniforme des impuretés par recuit thermique.....	44
3.4	Profils de profondeurs des trois spectres d'impuretés analysés par XGenplot. a) l'argent et b) le cuivre.....	45
3.5	La forme de la distribution gaussienne sur le profil des impuretés implantés confirme la présence de diffusion après un an plus recuit de 1h à 450°C. Ces spectres ont été mesurés par RBS avec He ²⁺ (3MeV, 165°C).....	46
3.6	La forme de la distribution gaussienne sur le profil des impuretés implantées confirme l'absence de diffusion après un an sans recuit à la température de la pièce. Ces spectres ont été mesurés par RBS avec He ²⁺ (3MeV, 165°C).....	47
3.7	Valeurs limites des coefficients de diffusion du cuivre et de l'argent dans l'a-Si. Les points sur deux lignes parallèles représentent les données de la réf [33] obtenues dans l'a-Si. Ceux sur la ligne d'en haut représentent le cuivre et ceux d'en bas l'argent.....	47
4.1	Schémas de principe expérimental de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford. Les particules rétrodiffusées sont détectée par un détecteur après avoir parcouru dans la cible une profondeur Δx_1 en entrant et $\left(\Delta x_2 = \frac{\Delta x}{\cos\theta} \text{ si } \varphi = 0\right)$ en sortant. Dans son parcours l'ion	

incident subit une perte d'énergie dE/dx qui dépend du matériau cible. b) Représente la cinétique de la collision élastique entre le projectile et la cible.....54

4.2 Schémas de la trajectoire d'un ion incident dans un cristal. Les dégâts introduits par les atomes ionisés peuvent rendre le matériau amorphe jusqu'à une certaine profondeur.....55

4.3 Schéma d'une position de l'échantillon dans le four.....59

Liste des tableaux

2.1 Les différentes valeurs de la distance macroscopique franchies par les défauts mobiles pour atteindre l'interface a/c.....	24
3.1 Valeurs obtenues par l'équation de la distribution gaussienne.....	48

Dédicace

Je dédie ce travail à mes parents qui m'ont enseigné que tout travail qui mérite d'être fait mérite d'être bien fait.

À mes amis(es) qui malgré la différence m'ont ramené vague par vague sur les rivages de la confiance et de l'espoir.

Remerciements

J'aimerais avant tout adresser mes vifs remerciements au professeur Sjoerd Roorda, pour avoir assuré la direction de ce mémoire. Qu'il trouve dans ces phrases l'expression de ma profonde gratitude pour sa constante disponibilité, ses encouragements, ses qualités humaines, son sens critique et sa compétence scientifique dont il a fait preuve tout au long de ce travail. Bref toujours souriant et prêt à répondre à mes questions, je le trouve hors paire.

Mes remerciements à Richard Leonelli, professeur au département de physique à l'Université de Montréal d'avoir autorisé les mesures Raman et infrarouge au sein de son laboratoire.

Mes remerciements vont aussi à l'endroit de l'équipe technique du laboratoire dans lequel la plupart de nos mesures expérimentales ont été faites. Je veux citer, Louis Godbout et Xavier Perraton pour leur patience, leur efficacité, leur enthousiasme et leur dévouement qu'ils ont manifesté tout au long de ce travail. Merci Martin Chicoine de m'aider à retrouver le faisceau perdu sans oublier Mathieu Guihard d'avoir accepté de partager avec moi l'utilisation du four.

Merci à Marie-Hélène Bernier et Richard Vernhes de m'avoir montré comment travailler en salle blanche dans le laboratoire de micro fabrication de l'école polytechnique.

Je tiens à Zacharie Kam candidat au Ph.D département de physique à l'université de Montréal.

En fin mes chaleureux remerciements aux diverses institutions Canadiennes d'avoir financé ce projet à travers mon directeur de recherche : les Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT), le Regroupement Québécois des Matériaux de Pointe (RQMP).

Chapitre 1

Introduction générale

L'implantation des ions $^{28}\text{Si}^+$ dans le silicium cristallin (c-Si) provoque des dommages dans le matériau. Elle peut le rendre amorphe jusqu'à une certaine épaisseur, lorsque la fluence d'ions implantés franchit une certaine valeur critique. Le silicium amorphe (a-Si) ainsi produit ne possède pas de périodicité cristalline et d'ordre à grande échelle, ce qui le distingue d'une part du c-Si. L'absence de périodicité structurale dans l'a-Si, montre que la plupart des théories qui expliquent les propriétés des solides cristallins sont remises en cause. Par contre l'ordre locale est très similaire (nombre de voisins, angle tétraédrique, etc..). Par exemple dans l'a-Si, la loi de Bragg n'est plus observée en diffraction des rayons x, le théorème de Bloch ne peut s'appliquer, la notion de phonon pour décrire les vibrations thermiques ne s'applique pas ainsi que les propriétés électroniques utilisées pour expliquer la théorie des bandes. D'une manière générale, de nombreuses propriétés bien définies dans le c-Si, se retrouvent variables dans l'a-Si et dépendent de l'histoire thermique et / ou les conditions de préparation [1]. Des mesures de densité atomique [2] indiquent que la densité intrinsèque atomique de l'a-Si préparé par implantation est seulement 1,76% inférieure à celle du c-Si [3].

Le caractère amorphe confère au silicium un désordre structural et une organisation en tétraèdres légèrement déformés reliés entre eux de façon continue mais aléatoire. La notion de réseau aléatoire continu (en anglais continuous random network CRN) est bien décrite dans [4]. Dans ce mémoire le terme défaut fait référence à chaque anomalie locale du réseau aléatoire, comme par exemple des mono-lacunes mais sans exclure des défauts de type lacune plus petit avec moins que quatre liens pendants. Dans une structure amorphe, une forte concentration de défauts implique une grande distorsion moyenne d'angle de liaison, associé à une importante énergie libre. La distorsion d'angles peut varier entre 7° et 12° selon l'état de relaxation du réseau [1]. L'a-Si présente une densité très élevée de défauts qui réduit son dopage. Il contient des liaisons Si-Si tendues [5], des

liaisons flottantes [6] et des défauts de type lacunes [7]. Ces défauts peuvent agir comme sites de piégeages pour les métaux et sont capables de retenir les particules diffusantes et de les relâcher suivant les lois de l'équilibre thermique. Ces défauts contiennent des liaisons pendantes [8] qui sont des liaisons insatisfaites, demeurent libres et ouvertes caractérisées par un électron libre.

Cependant on peut réduire de façon considérable la densité de défauts de l'a-Si par relaxation du matériau. La relaxation consiste à chauffer le matériau par traitement thermique. Elle permet une bonne réorganisation des défauts et se manifeste principalement par une réduction de la distorsion moyenne des angles de liaison. Au cours de ce processus, S. Roorda *et al* [1] estime que la chaleur libérée est de (0.04eV/at.) Ils évaluent cela comme un tiers de la chaleur de cristallisation (0.12eV/at.). Quant à Mercure *et al* [9], ils évaluent cela à (0.3eV/at.) si l'implantation est faite à une température supérieure à 0K. Cependant pour dé-relaxer l'a-Si, il faut procéder à une réimplantation ionique. La dose nécessaire pour produire la transformation d'a-Si relaxé à a-Si dé-relaxé est d'environ un ordre de grandeur inférieure à celle requise pour amorphisation du silicium cristallin [10,11]. Il est important de souligner que les états relaxés ou dé-relaxé de l'a-Si ne représentent pas nécessairement les différentes phases de l'a-Si, mais plutôt des différences dans les densités de défauts complexes [3].

L'état désordonné des atomes de l'a-Si modifie les propriétés électroniques et donc optiques du matériau. Cependant il faut distinguer l'a-Si (décrit par le modèle CRN) et le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). L'a-Si permet d'envisager une grande variété d'applications microélectroniques. Par exemple, il est utilisé comme transistor dans les écrans plats à cristaux liquides. Certains laboratoires et groupes industriels envisagent de réaliser des dispositifs en utilisant certaines propriétés de semi-conducteurs amorphes dans le domaine de l'imagerie. Quant à l'a-Si:H, il s'est avéré que son champ d'application est très pertinent pour la réalisation de la technologie des panneaux solaires photovoltaïques. Cependant les couches minces produites avec ce matériau, une fois exposées longtemps au rayonnement solaire, montrent une dégradation de leur photoconductivité.

Outre de son importance technologique, l'a-Si est un système modèle pour tous les matériaux désordonnés et nous l'avons utilisé tout au long de notre projet d'étude. Le présent mémoire est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'introduction générale. Dans le deuxième, nous montrons comment nous avons observé la diffusion de défauts ponctuels dans l'a-Si sur une distance macroscopique par recuits identiques. Dans le troisième chapitre nous avons présenté la diffusion d'impuretés métalliques dans l'a-Si : le cuivre et l'argent. Dans les chapitres 2 et 3, l'implantation ionique et la rétrodiffusion de Rutherford (RBS) sont les techniques de caractérisations les plus utilisées et sont détaillées à l'annexe au quatrième chapitre. Cependant d'autres techniques spécifiques ont été utilisées dans chacun des chapitres 2 et 3 pour arriver aux résultats expérimentaux.

Chapitre 2

Diffusion de défauts ponctuels dans le silicium amorphe sur une distance macroscopique

Chapitre 2

Diffusion de défauts ponctuels dans le silicium amorphe sur une distance macroscopique

2.1 Résumé

Nous avons observé une augmentation ‘transient’ du taux de cristallisation interfacique de l’a-Si lorsqu’on réimplante du Si à proximité de l’interface amorphe/cristal. Après amorphisation et traitement thermique à 650°C pendant 5s de la couche a-Si créée par implantation ionique, une partie a été réimplantée. Les défauts produits par auto-réimplantation à 0.7MeV se trouvent à (302±9) nm de l’interface initiale. Cela nous a permis d’étudier d’avantage la variation initiale de la vitesse SPE (Épitaxie en phase solide). Avec des recuits identiques de 4h à 500°C, nous avons déterminé les positions successives des interfaces et en déduit les taux de cristallisation SPE. La cristallisation débute à l’interface et continue graduellement vers la surface. Après le premier recuit, (252±11) nm s’est recristallisé dans la zone réimplantée soit un avancement SPE de $1.26 \times 10^{18} \text{at./cm}^2$. Cette valeur est environ 1.50 fois plus importante que celle dans l’état relaxé. Nous suggérons que la présence de défauts à proximité de l’interface a stimulé la vitesse initiale. Avec le nombre de recuit, l’écart entre les vitesses diminue, les deux régions se cristallisent presque à la même vitesse. Les mesures Raman prises avant le SPE et après chaque recuit ont permis de quantifier l’état de relaxation de l’a-Si et le transfert de l’état dé-relaxé à relaxé.

Mots clés : a-Si, c-Si, implantation ionique, relaxation, RTA, Taux SPE de recristallisation, a-Si dé-relaxé a-Si relaxé.

2.2 Abstract

We observed a ‘‘transient’’ increase of planar crystallization rate of a-Si when one reimplanted Si near the interface amorphous / crystal. After amorphization and heat treatment at 650°C for 5s, one part has been re-implanted. The defects produced at 0.7 MeV by self-re-implantation are located at (302±9) nm of the initial interface. This allows us to better study the initial variation of SPE speed (solid phase epitaxy). With recrystallisation anneals at 500±4°C for 4h, we have determined the successive positions of the interfaces and have deduced the SPE recrystallization rate. Crystallization began at the interface and continues gradually to the surface. After the first annealing, (252±11)nm was recrystallized in the re-implanted state. That means 1.26×10^{18} at./cm² SPE enhancement. This value is approximately 1.50 times greater than that in the relaxed state. We suggest that the presence of defects near the interface stimulate the speed. Raman measurements taken after each annealing allowed us to know the transfer of the un-relaxed state to the relaxed state. After the number of anneals treatments, both areas progress almost at the same speed.

Keywords: a-Si, c-Si, ion implantation, relaxation, RTA, SPE rate of recrystallization, a-Si un-relaxed.

2.3 Introduction

La cristallisation de l'a-Si constitue l'une des transformations structurales les plus importantes au plan technologique. Depuis quelques années des méthodes et des techniques ont produit des avancées dans ce domaine. Il existe plusieurs processus de cristallisation de l'a-Si, les plus importants sont la croissance d'épitaxie en phase solide (SPE), la cristallisation par laser après un passage en phase liquide et le recuit assisté par un métal. Dans ce travail, nous avons utilisé le processus SPE qui est bien décrite par une expression d'Arrhenius avec une énergie d'activation de l'ordre de $2.70 \pm 0.02 \text{ eV}$ [12]. La SPE est une transition interfacique à basse température ($T \leq 500^\circ\text{C}$) entre les phases amorphes et cristallines d'un matériau. Ce phénomène engendre un dégagement de chaleur observable par calorimétrie dans un intervalle de température étroit [13]. La vitesse de cristallisation dépend du type d'ion implanté [14,15], du nombre d'impuretés [15], de l'orientation cristallographique initiale [16] et de l'influence de la pression [17]. Par exemple la recristallisation suivant (110) et (111) est respectivement 2.5 et 25 fois plus petites que suivant la direction (100) [10].

D'autre part la cristallisation par SPE peut être obtenue à une plus basse température par irradiation de faisceau d'ion (en anglais Ion-Beam-Induced-Epitaxial Crystallization : IBIEC). Pendant ce processus, à travers l'interface c/a, le faisceau d'ion incident peut stimuler la cristallisation ou créer l'amorphisation dépendant de la température de l'échantillon, de l'énergie du faisceau d'ion incident, de sa fluence et de la présence d'impuretés. Linnros *et al* [18,19] ont conclu que le taux de croissance est proportionnel à la quantité d'énergie déposée en collision élastique par recuit d'ions à proximité de l'interface a/c. Les ions subissent également des pertes d'énergie élastiques et inélastiques etc. Ils en déduisent que la migration des défauts ponctuels contribue à la recristallisation. Williams *et al* [20] ont suggéré que les défauts ponctuels mobiles tels que les lacunes à l'interface sont responsables de la recristallisation à basse température ($T \leq 400^\circ\text{C}$). Nous consacrerons plus tard une section avec une étude comparative entre ces deux phénomènes de cristallisation. Ces études montrent qu'il existe déjà une certaine compréhension du phénomène de recristallisation de l'a-Si par IBIEC. En

revanche, le rôle des défauts supplémentaires introduits dans a-Si par auto-réimplantation loin de l'interface vers la surface c'est-à-dire qui ne touchent pas l'interface a/c n'est pas considéré voir même exclu.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la diffusion des défauts ponctuels dans l'a-Si sur une distance macroscopique. Nous avons réalisé des recuits identiques avec des défauts introduits relativement loin de l'interface à des énergies différentes. Nous avons déterminé d'abord la progression de l'interface vers la surface par la technique de RBS et en déduit les vitesses correspondantes. Chaque mesure RBS est suivie d'une mesure Raman pour connaître l'évolution des dommages des couches amorphes. Nos résultats montrent que la vitesse de cristallisation est plus importante dans la couche réimplantée en raison de la présence des défauts supplémentaires produits dans cette couche et diminue avec le nombre de recuits. Cela nous permet de suggérer que le retrait des défauts supplémentaires dans l'état dé-relaxé est responsable de son taux de croissance SPE élevé. Cette hypothèse montre un contraste avec l'étude réalisée par dynamique moléculaire par Pothier *et al* [21]. Nous y reviendrons dans la section discussion. J'ai présenté une revue de littérature non exhaustive sur le silicium amorphe dans l'introduction générale. Dans la section suivante j'exposerai une méthode d'amorphisation du c-Si qui est valable pour les chapitres 2 et 3.

2.4 Amorphisation du silicium cristallin

Il est possible de générer des défauts, près de la surface, par implantation ionique. Le matériau devient amorphe lorsque la quantité de défauts générés par implantation franchit une certaine valeur critique. On parle de "cascade de collision", si lors de l'implantation ionique, l'atome frappé reçoit suffisamment d'énergie pour être en mesure de déloger de leur site d'autres atomes de la cible et ainsi de suite. Dans le cas d'un cristal les défauts peuvent migrer dans le matériau si la température de l'échantillon le permet. La durée d'une cascade et la position d'impact de l'atome (on ne sait pas a priori où l'atome va frapper) peuvent rendre difficile l'observation directe par expérience. La figure (2.1) montre un empilement d'une couche de silicium amorphe sur une couche cristalline. Sur cette figure on observe un agencement parfait des atomes sur une ligne droite à longue

échelle, c'est la partie cristalline. À droite les atomes sont disposés de manière continue mais aléatoire, aucun ordre à grande échelle n'est observé.

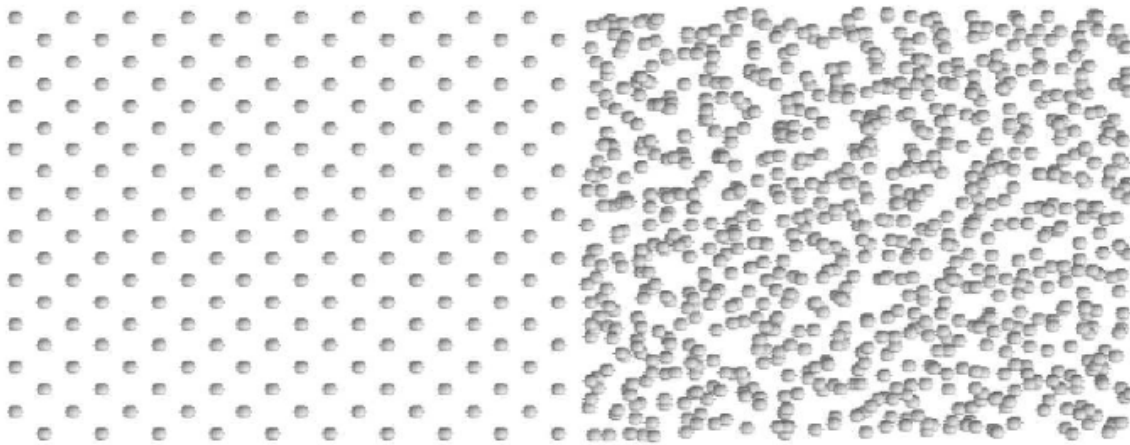


Figure 2.1 Empilements (amas) d'a-Si sur c-Si (1905 atomes) obtenus par dynamique moléculaire, d'après [22]. On regarde suivant l'orientation $\langle 010 \rangle$ du cristal.

On pourrait avoir tendance à dire qu'il y'a plus d'atomes à droite qu'à gauche mais en réalité c'est le même nombre d'atome dans les deux parties. À gauche les atomes étant parfaitement alignés chaque atome cache son voisin de derrière et à droite on a un vu d'ensemble des atomes.

2.5 Procédure expérimentale

Le silicium cristallin utilisé est orienté (100), d'épaisseur $(304.2 \pm 25.4) \mu\text{m}$ et dopé de type N avec du phosphore. La résistivité est de l'ordre de $10 \Omega\text{-cm}$, ce qui correspond à une concentration de phosphore d'environ $4.4 \times 10^{14} \text{at./cm}^3$. Nous avons produit deux couches amorphes d'épaisseur $(2.23 \pm 0.02) \mu\text{m}$ chacune par implantation de Si sur un échantillon vierge de c-Si avec 2 MeV, 1 MeV et 0.5 MeV à $5 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$. Cette fluence équivaut en moyenne 7.46 dpa (déplacement par atome), ce qui correspond à une pleine amorphisation. Pendant l'implantation le porte échantillon est maintenu à la température de l'azote liquide et à $3 \times 10^{-6} \text{Torr}$. Nous avons étendu de la graisse entre le porte échantillon et l'échantillon pour assurer un bon contact thermique entre eux. Après amorphisation, nous avons effectué une mesure Raman (technique décrite à la section 2.7.1) pour vérifier l'état de dérelaxation de l'échantillon. Après cela, nous avons fait un

recuit thermique rapide (RTR) pour caractériser l'état relaxation de l'échantillon. Après relaxation de l'échantillon à 650°C pendant 5 secondes, la figure (2.2.a) montre que les deux zones ont une couche amorphe d'épaisseur (1.57 ± 0.1) μm chacune. Nous avons effectué trois réimplantations sur trois zones distinguées avec des énergies différentes : 0.6, 0.7 et 1.3 MeV. La figure (2.2.b) montre une zone qui a été réimplantée par Si^+ à 0.7 MeV. Cette partie est appelée zone dé-relaxée et montre que toute la couche amorphe n'a pas été dé-relaxée. La figure (2.2.c) montre une probable migration de défauts à travers la couche amorphe, nous y reviendrons dans la discussion. Il est important de mentionner qu'avant de procéder à la réimplantation à 0.7 MeV, nous avons fait une stimulation avec SRIM pour estimer l'énergie, la profondeur moyenne de pénétration (R_p : projected range) et la fluence qui sont des paramètres clés de nos réimplantations. Une mesure RBS, FTIR (Fourier Transform InfraRed) et la spectroscopie Raman ont été faites pour déterminer l'épaisseur et l'état amorphe de la couche relaxée et dé-relaxée. La suite de l'expérience consiste à une série de recuits de recristallisation SPE identiques de l'échantillon à 500°C pendant 4h chacun.

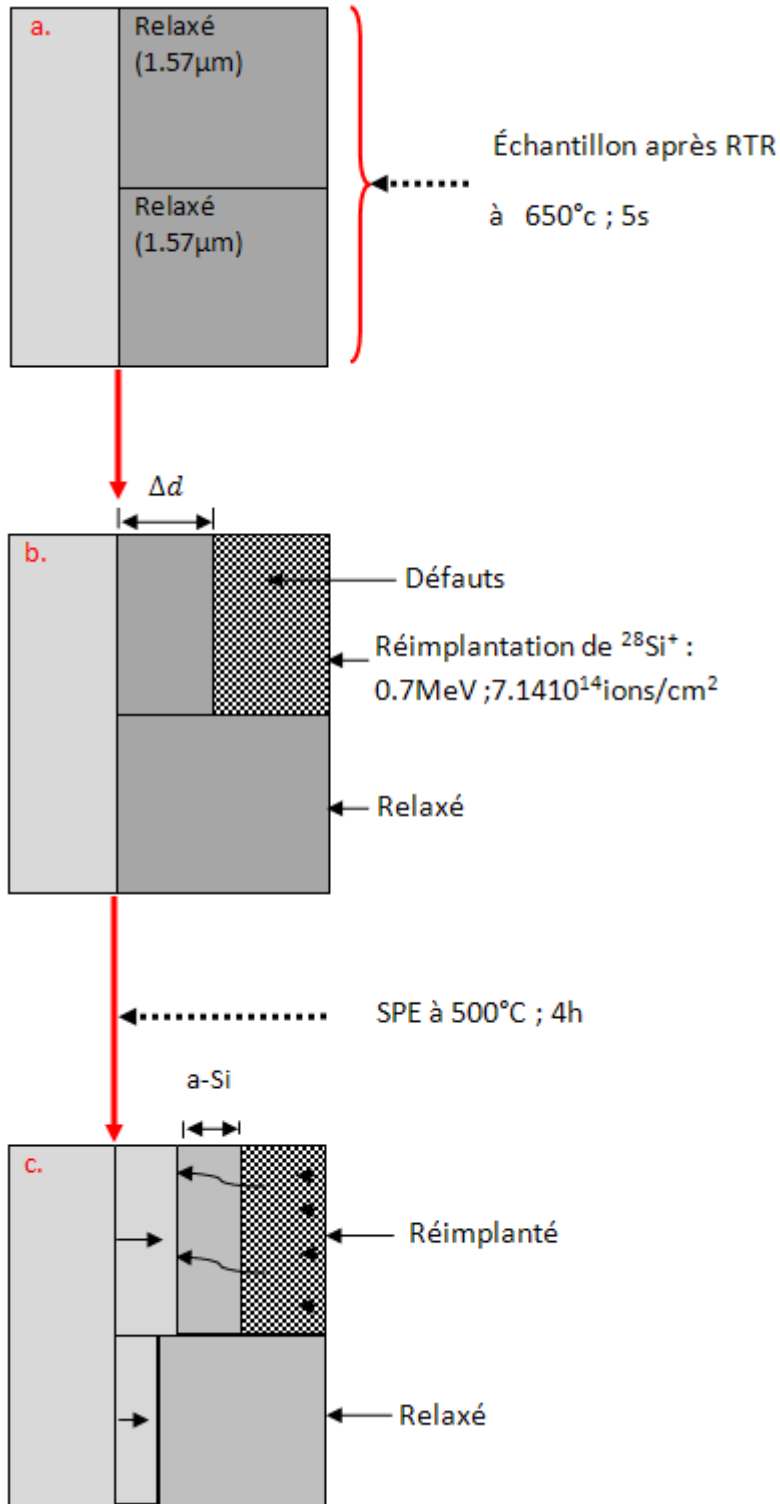


Figure 2.2 Procédure expérimentale des différentes étapes de préparation de l'échantillon.

2.6 Phénomènes de canalisation (channeling)

On parle de canalisation lorsque le faisceau incident est aligné avec un axe cristallographique majeur. Elle permet de réduire la probabilité de rétrodiffusion du faisceau. Il est impossible d'effectuer une canalisation dans un matériau amorphe pour des raisons liées à sa structure. L'une des applications simple mais non structurale de la canalisation est la révélation, par une section du spectre présentant une intensité correspondant à celle d'un spectre non-canalise, de l'épaisseur d'une couche mince amorphe sur un substrat cristallin [23]. La figure (2.3) montre trois spectres RBS : deux spectres dans l'a-Si (direction aléatoire et canalise) et un spectre canalise dans le cristal. Cette figure montre un exemple de détermination de l'épaisseur de la couche par implantation ionique dans un c-Si. Nous avons canalise d'abord le spectre sur la zone non-amorphisée de l'échantillon, avant de procéder à des mesures sur la région amorphe sans changer l'orientation et ceci à chaque fois que nous effectuons des mesures.

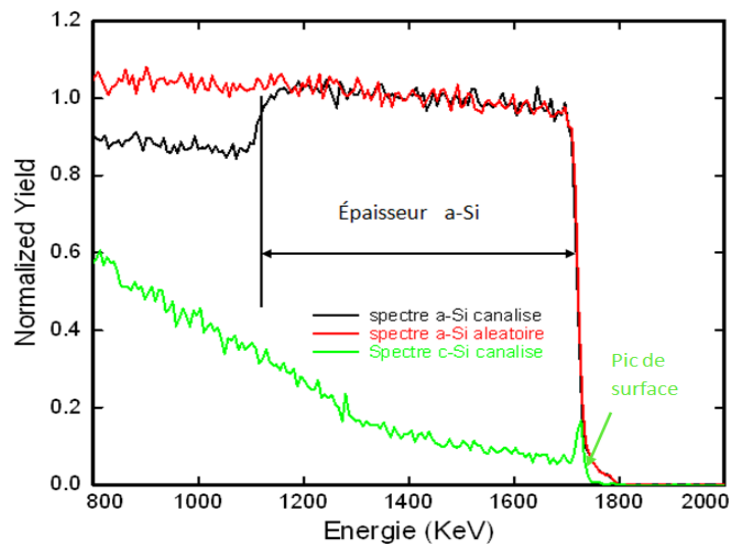


Figure 2.3 Spectres RBS aléatoire et canalise dans une couche a-Si et dans le c-Si avec un faisceau 4He ($15^\circ, 3\text{MeV}$).

Au niveau de la figure (2.3), l'abscisse représente l'énergie et l'ordonnée le nombre d'ions détectés sur une échelle normalisée.

En ce qui concerne le spectre canalisé,

À 1730 keV, un pic aigu et moins intense définit la surface du spectre c-Si canalisé.

À 1700keV, le signal chute brusquement jusqu'à une certaine hauteur puis continue de monter graduellement du fait que la trajectoire des ions devient moins parallèle à celle du réseau. Malgré cette montée progressive l'intensité du spectre reste encore en dessous des deux autres.

En ce qui concerne les deux autres spectres,

À 1750 keV, une montée bien définie et verticale indique la surface des deux spectres dans a-Si et se superposent parfaitement.

De 1800 keV jusqu'à 1140keV, on observe les événements de rétrodiffusion en provenance de la couche amorphe. Dans cette zone il ne peut y avoir de canalisation. Par conséquent il y'aurait plus d'ions rétrodiffusés, ce qui se traduit par un nombre important de comptes. Il faut transformer cette différence d'énergie en épaisseur avec des spectres de calibration composés de (O, Si, V et Au). Ce procédé nous a permis de calculer l'épaisseur des couches amorphes après chaque recuit.

De 1140 keV à 1090 keV, le nombre de comptes chute brusquement pour le spectre a-Si canalisé, ce qui correspond à l'interface a/c, tandis que le spectre a-Si aléatoire progresse de façon presque constante.

Enfin au delà de 1090KeV vers la gauche, c'est le début de la partie cristalline. Le nombre d'ions rétrodiffusés diminue considérablement pour la courbe du spectre a-Si canalisé.

Sur la même figure nous observons une différence de hauteurs entre les trois spectres. En comparant le spectre canalisé dans a-Si et celui dans c-Si canalisé, on constate que la différence est très importante pour le premier. La trajectoire des faisceaux d'ions incidents sont parallèles entre eux dans les deux cas (spectre a-Si canalisé et spectre c-Si canalisé). Jusqu'à une certaine profondeur les deux matériaux ont des propriétés physiques différentes ce qui suggère des trajectoires différentes des ions. Dans le premier cas la trajectoire de certains ions est une ligne droite et d'autres peuvent subir une

‘‘presque-collision’’ avec les atomes du substrat et diffusent à un angle faible, ceci diminue l’effet de la canalisation dans ce matériau: on parle du phénomène de décanalisation. Dans le second cas la trajectoire les faisceaux incidents sont toujours parallèles et parcourent le cristal avec une trajectoire ‘‘quasi-parallèle’’ entre eux car la probabilité des événements associés à la collision proche avec le noyau est fortement réduite donc moins de réaction nucléaire et de rétrodiffusion. La différence de hauteur nous renseigne également sur la qualité des faisceaux. Plus l’épaisseur de la couche amorphe diminue, plus l’effet de la canalisation est important, plus la hauteur diminue.

2.7 Techniques de caractérisation utilisées

2.7.1 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d’analyse non destructive et non intrusive. La détection des photons diffusés et/ou excités montre une différence de fréquence permettant de déduire les vibrations dans l’échantillon. Pour ce faire, on expose l’échantillon à un faisceau de lumière monochromatique provenant d’un laser. Les photons diffusés sont refocalisés par une lentille sur le détecteur et envoyés dans un spectromètre qui disperse le signal sur un camera CCD (Charge Couplage Device). Il s’agit d’un détecteur multi canal permettant de recueillir simultanément des informations spectrales concernant l’échantillon à analyser. Le détecteur permet de mesurer l’intensité de la lumière. Les photons qui composent la lumière du laser, lorsqu’ils atteignent le matériau, peuvent être transmis, absorbés, diffusés ou simplement réfléchis. Dans le troisième cas suite à l’interaction avec les atomes de l’échantillon ils peuvent gagner ou céder de l’énergie. Ce changement d’énergie (E à $E \pm \Delta E$) provoque un changement de longueur d’onde (λ à $\lambda \pm \Delta \lambda$). La spectroscopie Raman est très sensible à l’identification des systèmes amorphes, à l’analyse des films très fins pour lesquels les méthodes de diffractions sont parfois difficiles à réaliser. Nous l’avons utilisée pour l’étude des systèmes amorphes et cristallins pour confirmer l’état amorphe de l’échantillon, aussi pour différencier si ce dernier est relaxé ou dé-relaxé. La largeur des bandes fournit des informations sur la structure de l’échantillon. Dans notre expérience pendant l’acquisition des mesures Raman la taille de la tache laser est environ 200 μm de diamètre avec une

puissance de 200mW, une longueur d'onde de 532nm, une durée de 300s et une intensité de 20.55 A.

2.7.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF, Fourier Transform InfraRed spectroscopy : FTIR) est une technique d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Le principe est relativement simple et rapide car l'information à toutes les fréquences est collectée conjointement. Pour ce faire, un rayonnement infrarouge est envoyé sur l'échantillon (figure (2.4)) à travers l'interféromètre de Michelson. Le faisceau infrarouge passe à travers l'échantillon d'épaisseur d . Le signal est collecté sur le détecteur sous forme d'interférogramme. "L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par un opérateur mathématique appelée transformée de Fourier" (www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf). Notre situation expérimentale est celle d'une couche mince de l'a-Si d'épaisseur $d_{amorphe}$ produit sur un substrat de c-Si d'épaisseur $d_{cristal}$ (figure (2.4)). Nous avons utilisé cette technique pour mesurer l'épaisseur de notre échantillon relaxé et dé-relaxé espérant avoir une meilleure précision par rapport à la technique RBS de façon indépendante. Les franges d'interférences observées dans les mesures de transmission IR causées par petite différence dans l'indice de réfraction entre l'a-Si et c-Si permet la mesure de la profondeur de la couche amorphe [10].

Pour déterminer l'épaisseur de la couche amorphe, les extrema des franges d'interférences et les longueurs d'ondes sont liées par les relations suivantes [24] :

$$n_1 d = \frac{m\lambda}{2} \quad \text{pour un maximum} \quad (1)$$

$$n_1 d = \frac{(2m+1)\lambda}{4} \quad \text{pour un minimum} \quad (2)$$

Où m désigne l'ordre d'interférence.

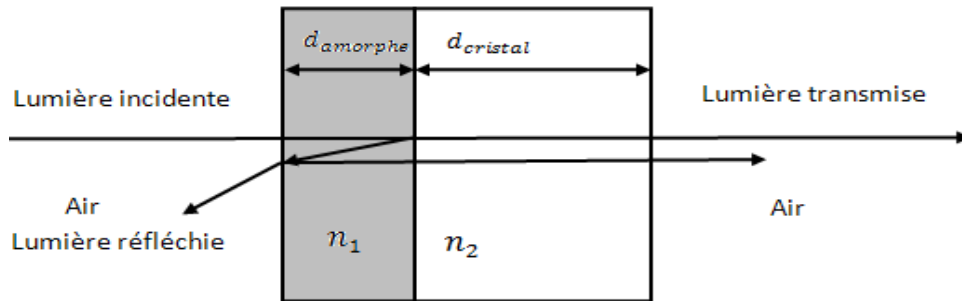


Figure 2.4 Schéma de l'échantillon pendant les mesures Infrarouge

Après réimplantation, une seule mesure infrarouge a été faite pour déterminer l'épaisseur de la couche amorphe de l'échantillon. Dans la suite de notre expérience nous avons utilisé RBS car il s'est avéré que la technique infrarouge donne pratiquement les mêmes résultats pour les calculs d'épaisseurs avec une précision de 1%.

2.7.3 Recuits thermiques.

Le recuit est un procédé thermique correspondant à un cycle de chauffage permettant de modifier les caractéristiques d'un matériau. Quelque soit le type de recuit utilisé, il obéit aux différentes étapes de la figure (2.5)

- Chauffage jusqu'à une température dite température de recuit
- Maintien isotherme de cette température avec une certaine oscillation dans certains cas.
- En fin un refroidissement généralement lent

C'est un phénomène purement thermique qui permet la migration des atomes d'impuretés ou de défauts au sein du réseau atomique du substrat.

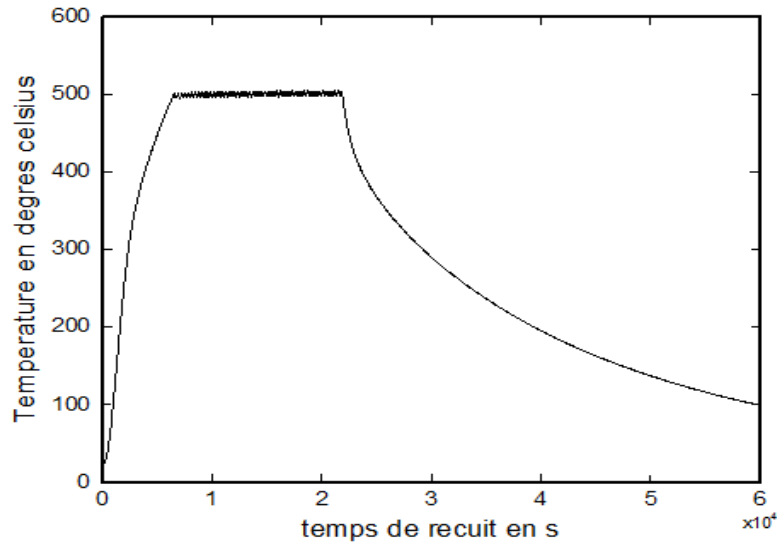


Figure 2. 5 Différence étapes d'un recuit thermique conventionnel utilisé pour croissance SPE de la couche amorphe

2.7.3.1 Le recuit thermique rapide (en anglais Rapide Thermal Annealing : RTA)

C'est un procédé de fabrication qui porte l'échantillon à une haute température. Nous avons utilisé un appareil muni d'un thermocouple et de pyromètre permettant d'atteindre des températures de recuit allant de 100 à 1100°C dans un temps très court sous un gaz inerte, l'argon. Cette méthode a permis de relaxer l'échantillon à 650°C pendant 5 s.

2.7.3.2 Le recuit thermique conventionnel

L'échantillon est placé dans un four sous vide ($\approx 10^{-7}$ Torr) à des températures généralement (≤ 500 °C) pendant une période allant de plusieurs minutes à quelques heures selon le type de matériau à recuire. Le chauffage est généralement assuré par des résistances placées autour de l'enceinte. Un thermocouple relié à l'ordinateur permet d'avoir un suivi de la température à chaque 5 secondes lors des recuits. Le temps de chauffage pour atteindre la température de recuit est 1h 50. La température de recuit est fixée à 500°C, le temps de maintien est 4h et en fin un refroidissement jusqu'à la température minimale pour 17h.

2.7.3.3 La recristallisation du silicium amorphe par Épitaxie en phase solide (en anglais Solid Phase Epitaxy : SPE)

Lorsqu'on chauffe un matériau amorphe dans certaines conditions, il se recristallise. La recristallisation d'un matériau amorphe peut être définie comme un processus thermique (recuit) pour guérir les couches amorphes obtenues par implantation ionique. À ($T > 500^{\circ}\text{C}$), on observe une transition de phase de la phase métastable (amorphe) vers une phase cristalline thermodynamiquement stable. Dans notre expérience la présence de c-Si fait de telle sorte que l'a-Si peut cristalliser sans germination ou nucléation. L'interface a/c est instable, à une certaine température, la recristallisation SPE se produit instantanément à partir de l'interface vers la surface. Si l'interface est bien définie la recristallisation se fait de façon uniforme jusqu'à l'épuisement de la zone amorphe. Le matériau ainsi obtenu après SPE donnera une structure monocristalline, avec la même orientation que le substrat de départ. Les vitesses de recristallisation SPE ont été d'abord mesurées expérimentalement par certains auteurs. Par exemple la figure (2.6) montre le résultat de la croissance épitaxiale de l'a-Si en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius réalisé par J.A.Roth and G.L.Olson [25] dans un intervalle de 500°C à 750°C . Ils trouvent une énergie d'activation de 2.70 ± 0.02 eV. Cette valeur est en parfait accord avec 2.71 ± 0.05 eV [26] déjà trouvée par G. L. Olson and J. A. Roth avec du silicium amorphe produit par évaporation en ultravide.

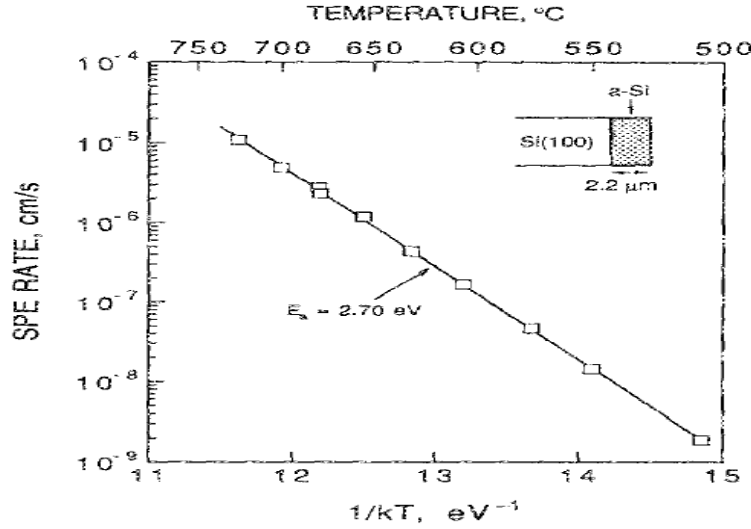


Figure 2.6 Tracé de l'expression d'Arrhenius montrant l'influence de la température sur le taux de croissance SPE de 2,2 μm d'épaisseur du film de silicium amorphe formé par implantation d'ions. Le trait plein est un ajustement des moindres carrés des données de l'expression $r=r_0\exp(-E_a/KT)$ [25].

Les valeurs expérimentales des vitesses SPE en fonction des températures sur la figure (2.6) montrent que l'expression de la vitesse peut s'écrire sous forme des équations (4) et (5). Selon la théorie classique de la croissance thermiquement activé [11], le taux de croissance peut être décrit comme suite :

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_0}{K_B T}\right) \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{\Delta S}{K_B} \left(\frac{T_m - T}{T}\right)\right] \right\}, \quad (4)$$

où v_0 est le coefficient de pré-facteur exponentiel, E_0 est l'énergie d'activation en régime SPE, T_m est la température de fusion entre la phase solide et liquide, T est la température de recuit, et ΔS est la différence d'entropie entre la phase solide et la phase amorphe. Dans le cas d'une croissance SPE, le terme de droite de l'équation (4) peut être négligé et on obtient la célèbre relation d'Arrhenius:

$$v_{SPE} = v_0 \exp\left(-\frac{E_0}{K_B T}\right), \quad (5)$$

où v_0 et E_0 sont des valeurs expérimentales proposées dans la référence [16], K_B est la constante de Boltzmann et T est la température en Kelvin.

2.8 Lien entre SPE et Ion-Beam-Induced Epitaxial Crystallization (IBIEC)

Nous avons vu dans la section (2.7.3.2) que la SPE est un processus de recristallisation purement thermodynamique d'une couche de l'a-Si sur c-Si. Par ailleurs la recristallisation peut être obtenue à basse température (~200-300°C) [27] par irradiation de faisceau d'ion (ou IBIEC). Le "IBIEC" peut provoquer la recristallisation ou l'amorphisation à travers l'interface c/a dépendamment de la température de l'échantillon, de l'orientation du substrat, de l'énergie du faisceau d'ion incident par perte d'énergie électronique et collision élastique. La présence d'impuretés dispersées dans le silicium amorphe peut augmenter considérablement la vitesse de recristallisation par IBIEC. La figure (2.7) montre que lors du processus IBIEC certains ions de haute énergie peuvent traverser l'interface c/a et créent des dommages plus profonds dans le cristal.

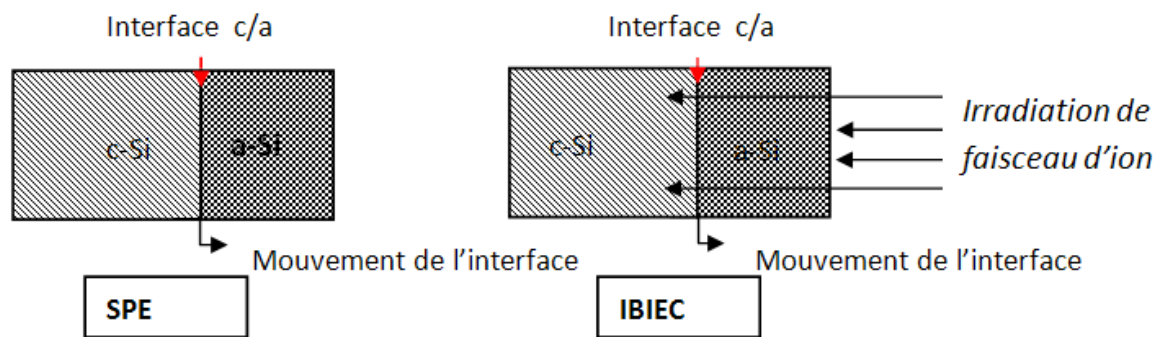


Figure 2.7 Illustration de deux processus de recristallisation dans le silicium amorphe, le premier est purement thermique tandis que le second est induit par faisceau d'ion.

Pour expliquer IBIEC plusieurs modèles ont été proposés par divers auteurs. Kachurin [28] a expliqué le processus qualitativement en supposant que les pics thermiques à l'interface c/a sont responsables de la recristallisation, cela nécessite une montée de la température du substrat pour éviter l'amorphisation. Une description différente a été proposée par Nakata et al [29]. Dans leur modèle, ils concluent que les défauts, notamment les lacunes doublement négatives sont responsables de la recristallisation par IBIEC. Quant à Jackson [30], il a développé un modèle intra cascade où chaque ion incident convertit un petit volume de cristal à l'interface c/a vers l'état amorphe et, en même temps, crée des défauts

qui favorisent la cristallisation. Le modèle proposé par F. Priolo et E. Rimini [27] suppose que les "Kinks" (déformation structurale de l'interface c/a) sont les défauts responsables de la recristallisation dans IBIEC. Ce qui n'exclut pas une probabilité que des atomes quittent l'état amorphe pour arriver à l'interface c/a et se transforment en "Kinks". En fin Linnros *et al.* [18,19] ont montré expérimentalement une dépendance linéaire du taux de recristallisation d'ions induits sur la perte d'énergie nucléaire. Dans leurs expériences, ils ont utilisé des faisceaux d'ions de masses différentes dans un intervalle de (100-300°C). Ils ont remarqué que l'énergie d'activation pour IBIEC est égale à celle de la migration de défauts dans le Si et ont proposé que la diffusion des défauts à l'interface c/a est responsable de la recristallisation par IBIEC et augmente avec la masse des ions incidents tandis que l'accumulation de défauts divalents à l'interface c/a produit l'amorphisation.

Ces divers phénomènes de recristallisation par IBIEC constituent une preuve claire que la perte d'énergie nucléaire est le mécanisme qui produit les défauts qui diffusent à l'interface c/a et sont responsables de la cristallisation par irradiation de faisceau d'ions. Ces modèles confirment que la recristallisation due à l'irradiation par faisceau d'ions se produit dans une gamme de température pour laquelle le traitement thermique par SPE est cinétiquement inhibé. À ma connaissance, dans tous les articles sur IBIEC, le faisceau traverse l'interface a/c et l'irradiation du faisceau et la température élevée sont simultanés. Il n'est mentionné nulle part où le faisceau se trouve dans la couche amorphe c'est-à-dire n'atteint pas l'interface. Dans notre expérience le faisceau produit se trouve dans la couche amorphe c'est-à-dire ne touche pas l'interface et en plus le phénomène de cristallisation a été réalisé après irradiation du faisceau d'ion. Plus tard dans la section discussion de mes résultats je mentionnerai et interpréterai la différence entre les conclusions émises par ces auteurs et la mienne observée par SPE.

Dorénavant on peut suggérer que le comportement des paramètres cruciaux dans le processus IBEC comme la température et les impuretés est très similaire à ceux en SPE. Plus précisément, le même défaut interfacial responsable de la recristallisation thermique est considéré comme actif dans IBEC, le faisceau d'ions étant le précurseur de l'augmentation de la concentration moyenne de ces défauts.

2.9 Résultats

Nos données expérimentales obtenues par RBS sont analysées par le logiciel XGenplot ou XRump. À la figure (2.8), les spectres amorphes canalisés comportent les mêmes descriptions que dans La section 2.6 seulement avec des valeurs numériques différentes. À la figure (2.8.a) entre le canal [320-260] la position des deux interfaces montre une différence de (40 ± 7) nm. Cette valeur ne tient pas compte de l'incertitude sur les pouvoirs d'arrêts ainsi les angles.

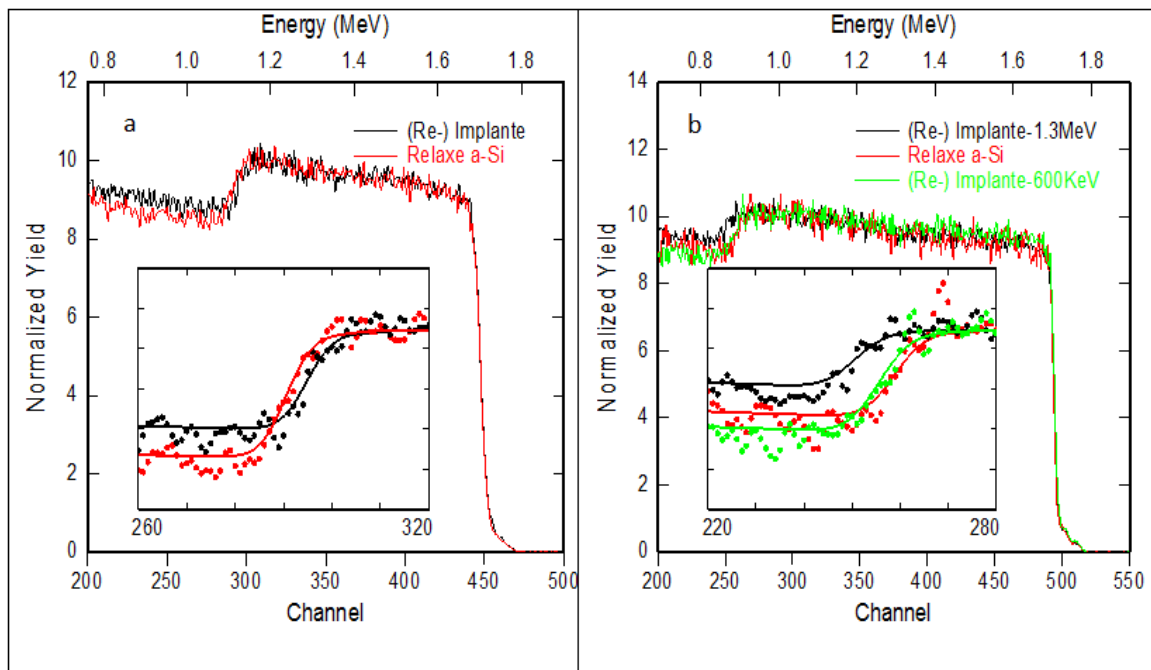


Figure 2. 8 Spectre RBS des deux échantillons après réimplantation analysés avec XRump. (a) montre la région réimplantée à 0.7 MeV pour le premier échantillon. (b) représente les deux zones réimplantées, l'une à 1.3MeV et l'autre à 0.6MeV pour le deuxième échantillon.

À figure (2.8.b), 2^{ème} étude similaire et indépendante, entre le canal [270-220] on constate une différence de (-64 ± 10) nm pour la partie réimplanté à 1.3MeV. Entre le canal [270-250] on observe une différence de (-20 ± 8) nm pour la zone réimplantée à 0.6MeV. Dans le tableau 2.1, d représente les différentes limites de dommages réimplantés dans les couches amorphes produites par implantation à 700 keV; 600keV et 1300keV. Dans le même tableau Δd représente la distance entre dommage réimplanté et l'interface initiale.

Ces différentes valeurs montrent que les défauts introduits par réimplantation étaient loin de l'interface a/c initiale et cette valeur diminue quand l'énergie augmente. La figure (2.9) présente l'évolution progressive de l'interface vers la surface. Pour des raisons d'alléger le contenu nous avons représenté uniquement les spectres après 12h de recuit. L'analyse de ces spectres permet de connaître l'épaisseur de la couche amorphe restante et en déduire les vitesses SPE respectives.

Énergie(keV)	Fluence (at./cm ²)	d(nm)	d _{relaxe} (nm)	Δd(= d _{relaxe} - d) nm
1300	5x10 ¹⁵	1503±7	1721±7	218±10
700	5x10 ¹⁵	1232±8	1534±4	302±9
600	5x10 ¹⁵	903 ±9	1721±7	818±11

Tableau 2.1 Les différentes valeurs de la distance macroscopique franchies par les défauts mobiles pour atteindre l'interface a/c.

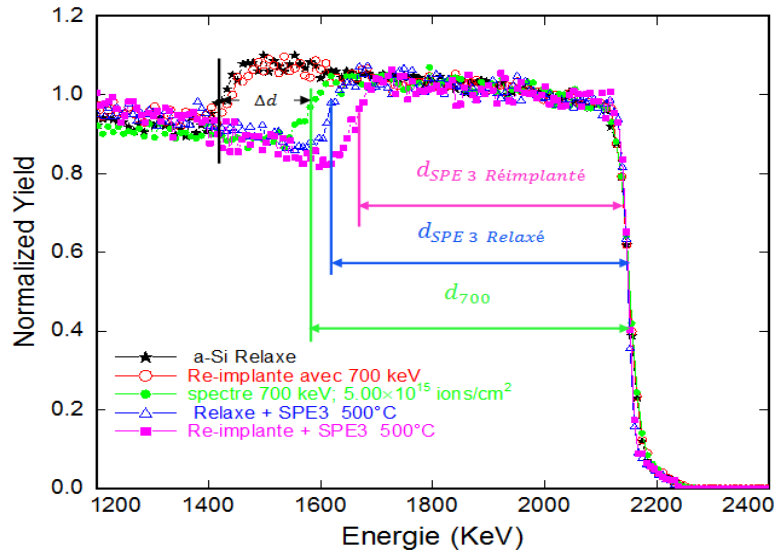


Figure 2.9 Spectres RBS des différentes positions d'interfaces. Les deux derniers signaux montrent le sens de la recristallisation après 12h de recuit SPE.

Pour suivre l'évolution de notre échantillon, chaque zone est caractérisée par la spectroscopie Raman avant et après RTA puis après réimplantation d'une partie avant le premier recuit SPE. Les positions des bandes et des demi-largeurs après réimplantation

sont respectivement $(471.9 \pm 0.7) \text{cm}^{-1}$; $(29.7 \pm 0.8) \text{cm}^{-1}$ pour le matériau réimplanté et $(476.9 \pm 0.3) \text{cm}^{-1}$; $(25.8 \pm 0.4) \text{cm}^{-1}$ pour relaxé. Ces spectres montrent d'une part l'absence systématique de silicium cristallin dans les deux zones car la présence d'un seul nombre de grain conduirait à une détection de pic près de 521 cm^{-1} [31] et d'autre part un écart de $(3.9 \pm 0.9) \text{cm}^{-1}$ entre les demi-largeurs ce qui est normal du fait de l'introduction de défauts supplémentaires. Ainsi nous pouvons conclure que les deux matériaux présentent l'état amorphe du silicium dont l'un relaxé et l'autre réimplanté. La figure (2.10) montre les spectres des deux zones avec une fit gaussienne qui permet de calculer les grandeurs caractéristiques. Les deux spectres ont été décalés sur l'axe des ordonnées pour une question de commodité et de clarté.

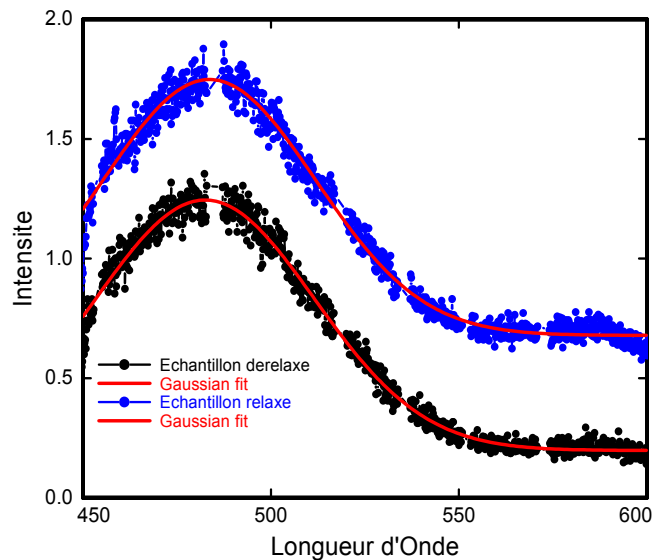


Figure 2.10 Spectres Raman des deux régions de l'échantillon après réimplantation d'une partie.

La figure (2.11.a) montre qu'à partir du premier recuit un certain écart est maintenu entre les deux demi-largeurs même si ce dernier diminue avec le nombre de recuit. Avec le nombre de recuit la demi-largeur, γ , est supposée diminuer au fur et à mesure que l'a-Si relaxé se recristallise. Dans notre cas nous constatons l'inverse. Pour expliquer ceci nous avons tracé la position des pics TO en fonction des demi-largeurs ainsi que le rapport des vitesses en fonction de la différence des demi-largeurs. La figure (2.12) montre deux nuages de points sur des droites différentes. Toute fois nous constatons qu'un certain écart est maintenu entre les séquences de points tout au long de

l'expérience. Nous suggérons que la présence de ces deux séries de points sur la figure (2.12) est due au fait que les mesures n'ont pas été prises à la même date et que le l'appareillage Raman aurait subit des changements entre les séries de mesures. La figure (2.11.b) sauf le point qui représente le premier recuit, tous les autres se trouvent presque sur une même ligne droite. Donc les seuls changements observés seraient dus au mouvement des défauts supplémentaires générés par auto réimplantation. Ainsi le sens de variation des demi-largeurs n'affecte pas notre conclusion.

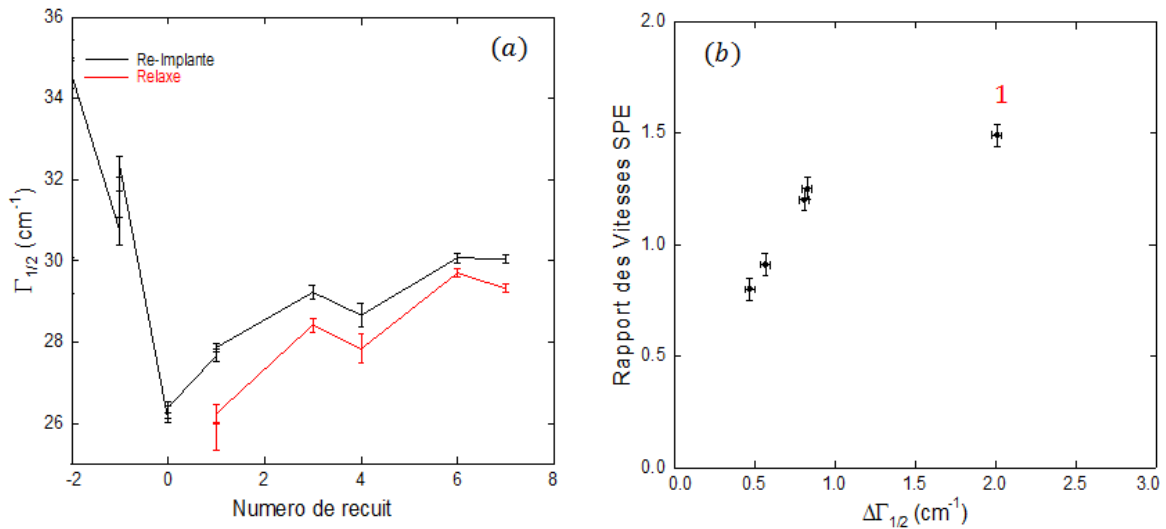


Figure 2. 11 (a) Évolution des demi-largeurs en fonction du nombre de recuit. (b) Rapport des vitesses SPE en fonction de la différence des demi-largeurs.

Sur la figure (2.11.a) les valeurs (-2), (-1) et (0) représentent respectivement l'abscisse des demi-largeurs avant réimplantation, après RTA et après réimplantation d'une partie.

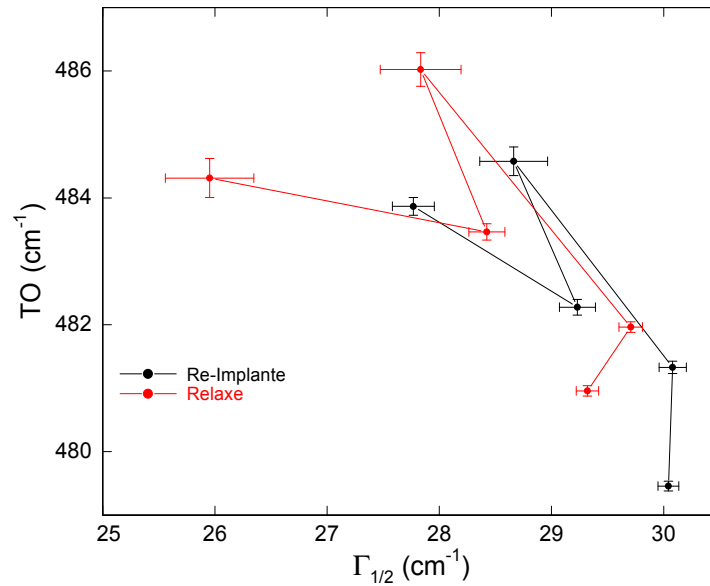


Figure 2.12 Position des pics TO en fonction des demi-largeurs après chaque recuit.

La figure (2.13), montre l'épaisseur de l'a-Si restante en fonction du nombre de recuit. On constate une réduction de l'épaisseur de l'a-Si restante au fur et à mesure avec le nombre de recuit. Nous donnerons une interprétation physique de cette réduction dans la section discussion. La figure (2.14) présente les résultats expérimentaux qui montrent le rapport du taux croissance dé-relaxé sur le taux de croissance relaxé en fonction du nombre de recuit. C'est une figure très pertinente car elle permet de faire abstraction de la durée de recuit et de la température dans le traitement des données. Ces deux grandeurs sont susceptibles de fluctuation au cours de l'expérience. La température est un facteur important dans le recuit de cristallisation par SPE, nous y reviendrons dans la section annexe.

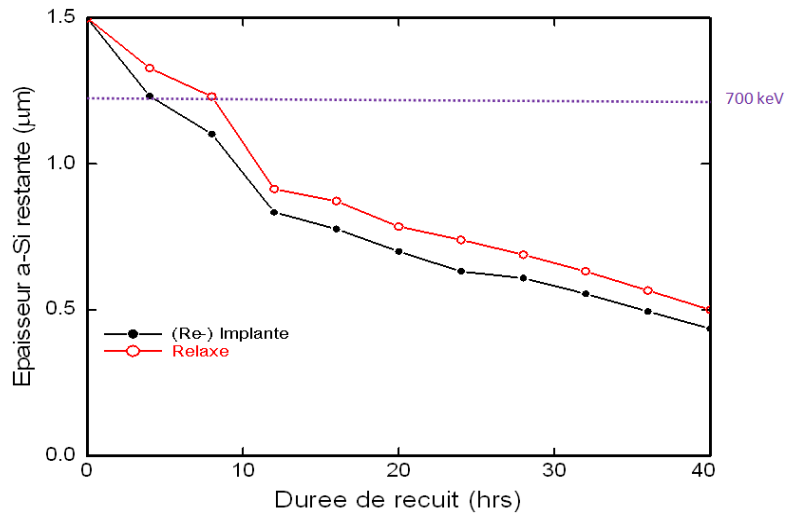


Figure 2.13 Évolution de l'épaisseur amorphe restante dans les zones en fonction du nombre de recuit.

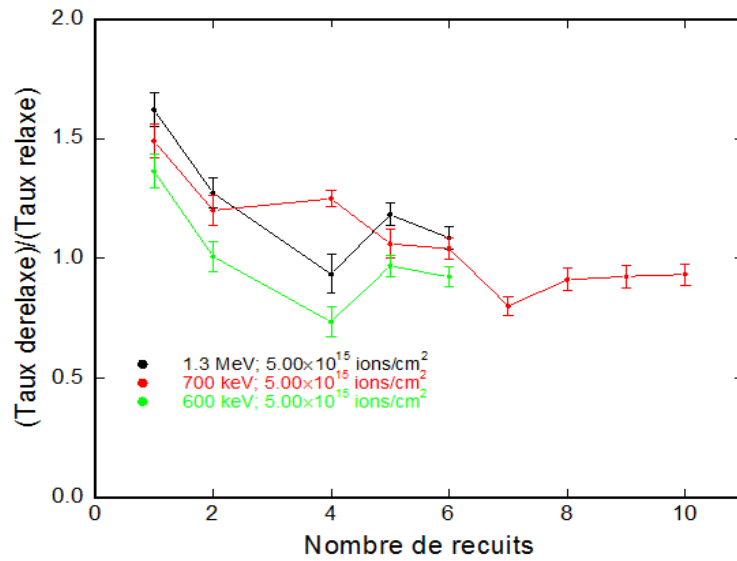


Figure 2.14 Le rapport du taux SPE dé-relaxé sur celui relaxé en fonction du nombre de recuit.

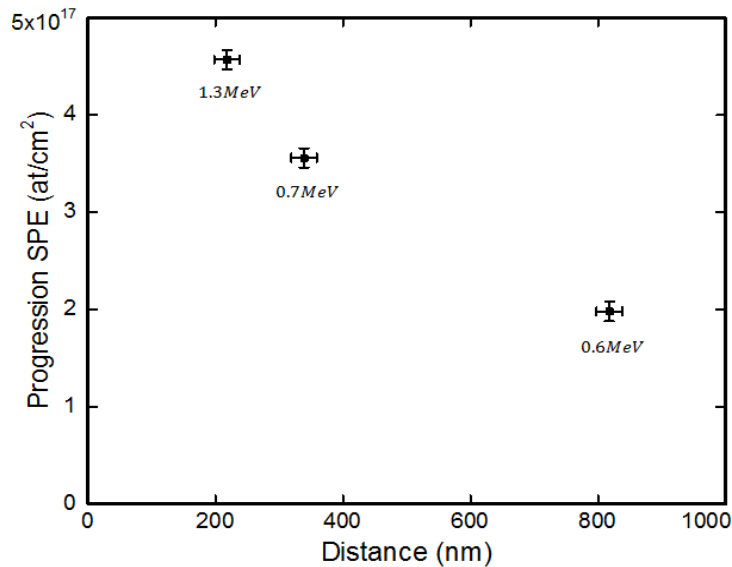


Figure 2.15 Quantité totale d'excès de SPE versus la distance entre l'interface initiale.

2.10 Discussion

Tout d'abord, la figure (2.8.a) montre clairement qu'il n'y a pas eu de déplacement d'interface après la réimplantation à 700keV. Cette information constitue une nouveauté et une correction majeure que notre étude a apporté par rapport à celle faite par mon prédécesseur [32] sur le même sujet. Dans la première expérience, les défauts réimplantés à 700keV se trouvent à (302 ± 10) nm de l'interface initiale. C'est-à-dire la région réimplantée n'a pas été entièrement dé-relaxée. Étant donnée que les deux matériaux font partie d'un seul échantillon et en admettant que les recuits de cristallisation sont identiques, les mesures faites avec la spectroscopie Raman nous ont permis de conclure que les deux zones de l'échantillon présentent l'état amorphe du silicium dont l'un relaxé et l'autre réimplanté.

Dans la figure (2.9), les symboles triangles et rectangles pleins représentent respectivement les spectres relaxé et réimplantés. Ces deux spectres sont obtenus après 12h de recuit à 500°C. On observe une différence de (80 ± 8) nm entre les deux interfaces, cette valeur diminue avec le nombre de recuits mais un certain écart existe toujours entre eux. Ceci confirme d'une part les résultats de [32]. La figure (2.13) montre l'épaisseur de la couche a-Si restante après chaque recuit SPE. La position des défauts réimplanté à

700keV montre (symbole cercle plein) sur la figure (2.13) qu'après le deuxième recuit l'interface a/c traverse la position de " fin de dommage de la zone réimplantée". Pour comparer les taux de cristallisation par SPE des deux matériaux, nous avons calculé leur rapport après chaque recuit intermédiaire. La figure (2.14) montre l'évolution de ce rapport en fonction du nombre de recuit. Le rapport est supérieur à 1 pour les cinq premiers recuits, ce qui signifie que le taux de recristallisation dans la zone réimplanté est supérieur à celui relaxé. Il tend vers 1 pour les trois dernier recuit, cela implique que les deux états se cristallisent à la même vitesse : le matériau dé-relaxé se relaxe. Ce résultat confirme à nouveau celui d'Y. Lavigneur [32]. Cependant il est important pour moi de mentionner ici une remarque pertinente entre notre conclusion et celle d'Y. Lavigneur [32] pour les deux premiers recuits. Contrairement à lui, nous avons pu mesurer la vitesse SPE initiale, accélérée par un effet de proximité. Cependant après les deux premiers recuits, nous observons les mêmes type de progressions des vitesses SPE c'est-à-dire les deux matériaux se recristallisent avec des taux similaires.

Dans le chapitre 3, nous avons observé la diffusion des impuretés métalliques dans l'a-Si à la température de recuit de 450°C. Cette température est très proche de celle utilisée pour nos recuits SPE. D'autre part beaucoup d'auteurs ont observé la diffusion des défauts dans le c-Si par un mécanisme interstitiel. Dans la section 2.8 les processus de recristallisation proposés par divers auteurs montrent que la diffusion des défauts à l'interface c/a est responsable de la recristallisation de l'a-Si.

Pothier *et al* [21] ont étudié par dynamique moléculaire l'évolution de l'implantation des dommages dans l'a-Si suivant l'impact d'ions. Ils constatent que les dégâts causés par les ions énergétiques, initialement compacts, se trouvent à "percolation", ou en écoulement, ou s'infiltré à travers le système, c'est-à-dire qu'on est plus capable d'identifier l'ion incident. Ce qui indique que les dommages se répandent dans tout le système et provoque un ensemble de dé relaxation du matériau. Dans notre modèle, compte tenu de la distance entre l'interface a/c initiale et la position des défauts produits, la recristallisation de la couche amorphe ne peut être expliquée par la notion d'écoulement ou de percolation de dommages dans le matériau. Ce qui implique un contraste avec l'idée de lacunes, car une lacune qui diffuse de la couche implanté, à travers du silicium

amorphe relaxé, et à travers l'interface a-Si/c-Si, ce qui veut dire l'ajout d'un atome à la phase amorphe. Ce mécanisme n'a pas d'équivalent dans le cas de Pothier.

Ceci montre, à l'état actuel des recherches sur ce phénomène de cristallisation, à ma connaissance, personne n'a observé la diffusion des défauts à travers a-Si relaxé. Nos résultats suggèrent que, la présence de défauts à proximité de l'interface c/a favorise la vitesse de cristallisation. Ce qui nécessite que les défauts réimplantés près de la surface diffusent à travers a-Si pour atteindre l'interface c/a. Ce type de mécanisme de diffusion de ces défauts dans ce matériau n'est pas clairement identifié. Par contre le seul fait d'avoir constaté la mobilité de ces défauts sur une échelle macroscopique dans l'a-Si relaxé consiste une avancée significative. Ce qui relance à nouveau des recherches pour essayer de mieux comprendre la structure de ce matériau.

La figure (2.15) montre la progression moyenne SPE (at. /cm²) en fonction de la distance entre l'interface initiale. Chaque zone de l'échantillon a été réimplantée par des ions ²⁸Si⁺ à 0.7MeV et 1.3MeV avec une dose de 5x10¹⁵ at. /cm². Dans ces expériences la seule différence est l'énergie de réimplantation donc les distances entre les interfaces initiales sont distinctes. Cette même figure (2.15) permet d'établir un lien entre les énergies de réimplantation, la distance à franchir pour atteindre l'interface c/a et la vitesse de recristallisation. Nous constatons que Δd diminue quand l'énergie augmente, le rapport des vitesses est plus important quand Δd diminue également. Ce qui implique que plus l'interface est proche, plus le SPE est stimulé donc moins de perte de défauts. Dans le cas où il y'a recombinaison de défauts, le nombre de défauts qui arrive à l'interface a/c diminue considérablement quand Δd augmente. Les résultats de ces deux expériences indépendantes confirment que la position de l'interface a-Si/c-Si et la densité de défauts réimplantée ont une influence directe sur les vitesses de recristallisation et se traduit par une augmentation de ces dernières.

2.11 Conclusion et perspective

Ce chapitre résume le travail que j'ai entrepris, dans le cadre de la première partie de mon mémoire. Nous avons observé une accélération de la vitesse de recristallisation du

matériau réimplanté au premier recuit, nous suggérerons que cela est dû à l'effet de proximité des défauts de l'interface. Selon les conditions dans lesquelles les expériences ont été réalisées, cela suppose que les défauts mobiles diffusent dans l'a-Si pour atteindre l'interface et stimulent la cristallisation.

La différence entre les vitesses de recristallisation SPE du a-Si relaxé et celui réimplanté diminue graduellement et tend vers 1 au bout de 40h. Les résultats de la deuxième étude similaire et indépendante confirment la conclusion de la première. Ces conclusions permettent d'ouvrir la voie vers plus de compréhension sur la cinétique du silicium réimplanté et ses applications mais révèle qu'il reste encore des pas à franchir pour la bonne connaissance des matériaux amorphes.

Je suggère fortement une autre expérience similaire à la mienne qui consistera de faire des séries de réimplantation à des énergies plus basse par exemple à 400keV, 300 keV, 200 keV etc, puis faire des séries de recuits SPE avec un meilleur contrôle de la température. Les résultats de ces expériences nous éclairciront d'avantage sur le mécanisme de diffusion en fonction de la distance à parcourir par les défauts mobiles pour atteindre l'interface a/c. Enfin, il serait intéressant de faire les mêmes expériences similaires aux miennes en division le premier recuit en deux ou trois recuits de durée égale. Cela permettra d'avoir des informations quantitatives et qualitatives.

Chapitre 3

Diffusion d'impuretés métalliques dans
le silicium amorphe : cuivre et argent

Chapitre 3

Diffusion d'impureté métallique dans le silicium amorphe : le cuivre et l'argent

3.1 Résumé

Dans ce travail nous avons étudié le phénomène de diffusion du cuivre et de l'argent dans a-Si en présence de l'hydrogène à la température de la pièce et de recuit. Une couche amorphe de $0.9\mu\text{m}$ d'épaisseur a été produite par implantation de $^{28}\text{Si}^+$ à 500 keV sur le c-Si (100). Après celle-ci, on procède à l'implantation du Cu et de l'Ag. Un traitement thermique a produit une distribution uniforme des impuretés dans la couche amorphe et la relaxation de défauts substantiels. Certains défauts dans a-Si sont de type lacune peuvent agir comme des pièges pour la mobilité du Cu et de l'Ag. L'hydrogène implanté après traitement thermique sert à dé-piéger les impuretés métalliques dans certaines conditions. Nous n'avons détecté aucune diffusion à la température de la pièce au bout d'un an, par contre un an après à la température de recuit (1h à 450°C) on observe la diffusion de ces métaux. Ce qui impliquerait qu'à la température de la pièce, même si l'hydrogène a dé-piégré les métaux mais ces derniers n'ont pas pu franchir une barrière d'énergie nécessaire pour migrer dans le réseau.

Mots clés : a-Si, phénomène de diffusion, impuretés métalliques, lacunes, piégeage, dé-piégeage

3.2 Abstract

In this work we studied the diffusion phenomenon of copper and silver in a-Si in the presence of hydrogen at room temperature and annealing temperature. The 0.9 μm -thick a-Si layers were formed by ion implantation $^{28}\text{Si}^+$ at 500 keV on c-Si (100). After this Cu ions and Ag ions were implanted at 90keV. The heat treatment produces a uniform distribution of impurities in the amorphous layer and the relaxation of substantial defects. Vacancies defects in a-Si can act as traps for the mobility of Cu and Ag. Hydrogen implanted is used to de-trap metal impurities such as Cu and Ag. However we did not detect any diffusion at room temperature during 1 year, but after one year at the annealing temperature (450°C for 1h) we observe the distribution of these metals. Implying that the room at temperature, although the hydrogen de-trapping metals but they could not crossed an energy barrier required to migrate in the network.

Keywords: a-Si, the diffusion phenomenon, metallic impurities, gaps, trapping de-trapping

3.3 Introduction

Le silicium amorphe est un matériau fréquemment utilisé en industrie et en recherche académique. Contrairement au c-Si dans lequel des études ont montré que la diffusion des métaux se fait par voie interstitielle, dans l'a-Si, il reste encore des efforts à réaliser pour mieux comprendre le même phénomène. Par exemple, S.Coffa et J.M.Poate [33] estiment que l'un des problèmes expérimentaux majeurs est la détermination du coefficient de diffusion car l'a-Si se cristallise à une température supérieure à 500°C et suggèrent également que l'autre problème réside dans le manque de connaissance détaillée de sa structure. Dans l'ouvrage de H.Fritzsche [34] la structure de l'a-Si a été modélisée en termes de réseau aléatoire continue (CRN) où un certain ordre est maintenu localement. Sur cet ordre local, l'a-Si présente des similitudes avec le c-Si et les deux matériaux donnent un mécanisme de diffusion similaire.

En dehors du modèle CNR, l'a-Si présente une densité élevée de défauts de types lacunes qui agissent comme des sites de piégeage [35] et empêchent la diffusion rapide des impuretés métalliques qui interagissent fortement avec ces lacunes. Pour stimuler la diffusion de ces métaux dans l'a-Si, on introduit de l'hydrogène. L'incorporation de l'hydrogène dans l'a-Si joue un rôle important dans la réduction de ces états en saturant les liaisons pendantes. Les métaux étant dé-piégés (expulsés des lacunes où ils étaient piégés) par l'hydrogène, vont migrer dans le matériau de façon interstitielle jusqu'à ce qu'ils rencontrent un nouveau site de piège.

Dans ce travail, je m'intéresse en particulier au phénomène de diffusion du Cu et de l'Ag dans l'a-si en présence de l'hydrogène à la température de la pièce et de recuit pour mieux comprendre sa structure. Je mentionnerai l'intérêt que nos résultats peuvent susciter dans l'état actuel de la recherche en science des matériaux.

3.4 Procédure expérimentale

Le silicium cristallin utilisé est de même type que celui utilisé dans le chapitre 1. La procédure expérimentale (figure (3.1)) commence par la formation d'une couche de $0.9\mu\text{m}$ d'épaisseur d'a-Si pour chaque zone en implantant des ions $^{28}\text{Si}^+$ à 500 keV à 5×10^{15} ions/cm². Lors de l'implantation le porte échantillon est maintenu à la température de l'azote liquide (77K) et à 10^{-7} torrs. L'a-Si produit est ensuite réimplanté à la même température avec du Cu ou de l'Ag sur les deux zones distinctes avec une fluence de 4×10^{15} ions/cm² à 90keV respectivement figure (3.1.1). Un recuit sous vide à 350°C pendant 6h puis à 450°C pendant 8h a provoqué la redistribution complète des impuretés métalliques en profondeur dans la couche amorphe et a réduit de façon considérable les défauts dans la structure amorphe.

Après traitement thermique l'hydrogène est implanté sur chaque zone à 77 K avec 45 keV et 2×10^{16} ions/cm², figure (3.1.2). En raison des dégâts introduits par implantation de l'hydrogène, une densité plus élevée d'anomalies seraient présente dans les régions peu profondes de la couche a-Si (jusqu'à $\sim 0,7\mu\text{m}$ de la surface) que dans les régions profondes [36]. Une fois ces étapes réussies avec succès nous avons gardé l'échantillon à 25°C pendant un an sans traitement thermique. Après un an une mesure RBS a été faite avant et après traitement thermique pour comparer les résultats. La figure (3.1) montre le profile des impuretés après recuit.

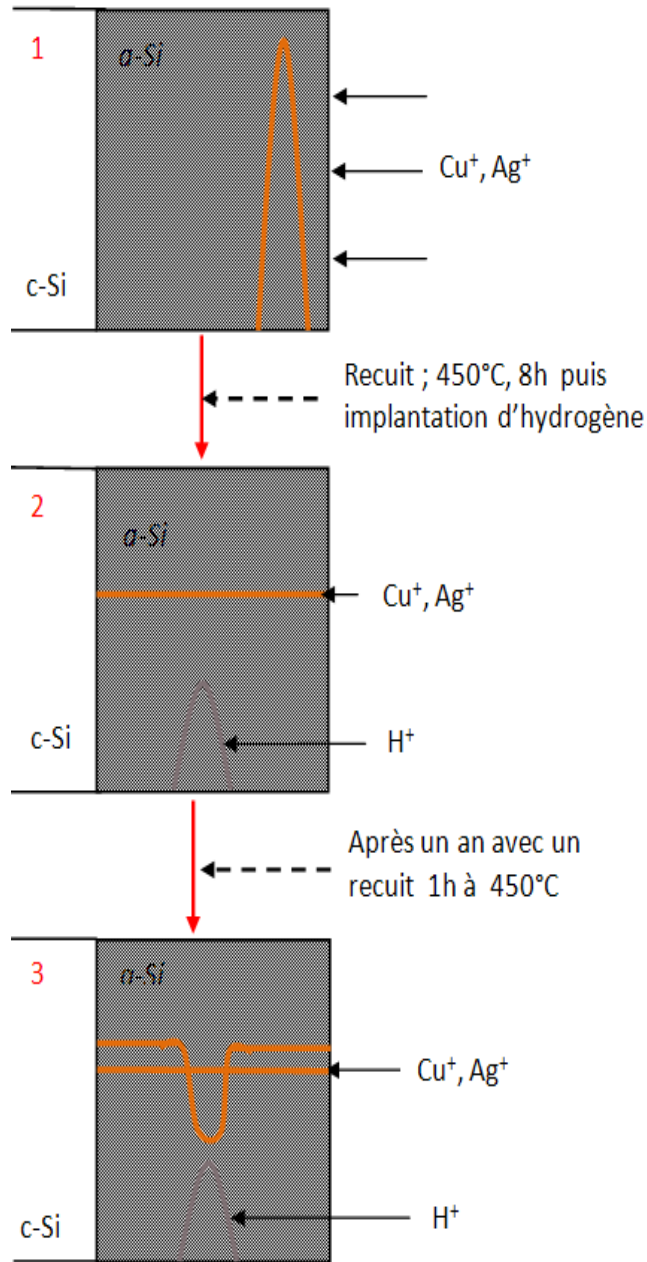


Figure 3.1 Procédure expérimentale mettant en évidence les différentes étapes de la préparation de l'échantillon.

3.5 Processus de diffusion

Le phénomène de diffusion est une migration de matière dans un matériau régi par les lois de la thermodynamique. Il implique le passage d'une barrière d'énergie potentielle et s'effectue dans le sens des concentrations décroissantes. Si un des constituants du

système présente un gradient de concentration, de température ou de potentiel chimique, il donnera naissance à un flux, proportionnel au gradient. C'est un phénomène important et souvent nuisant, qui est à la base de plusieurs traitements thermiques industriels conditionnant les propriétés structurales des matériaux en services [37]. Les deux lois de Fick permettent d'étudier les phénomènes de diffusion.

3.5.1 Première loi de Fick

Dans un mouvement unidirectionnel, on peut définir le flux des impuretés métalliques dans l'a-Si dans le cas de diffusion de matière. Soit $C(x, t)$ leurs concentrations, en présence de gradient de concentration $\partial C/\partial x$, le flux s'écrit.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (6)$$

J : Flux de particules diffusibles [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]

C : concentration [mol.m^{-3}]

x : distance [m]

D : coefficient de diffusion ou diffusivité, est spécifique à chaque élément, s'exprime en m^2/s . C'est une caractéristique de mobilité des atomes. Il dépend de la nature des atomes diffusants, de la nature de la matrice, de l'entropie du système et de la température. Il obéit généralement à une relation exponentielle, du type Arrhenius exprimée comme suite:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right), \quad (7)$$

D_0 (m^2/s) facteur de fréquence, sa valeur est celle du coefficient de diffusion pour une température infinie. C'est une constante qui ne varie presque pas avec la température. L'énergie d'activation E_a (eV) de la diffusion est indépendante de la température, K_B est constante de Boltzmann et T (K) la température absolue de diffusion.

3.5.2 Deuxième loi de Fick

Elle représente un cas particulier de l'équation de continuité très générale en physique, exprime ici la conservation de la matière :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div} \vec{J} = 0. \quad (8)$$

Dans un milieu isotrope, homogène et unidirectionnel, en remplaçant \vec{J} par sa valeur établie dans (6) on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (9)$$

En adaptant les conditions suivantes :

À $t = 0$, on place $Q_0 \left(\frac{at}{cm^2} \right)$, fluence totale utilisée en $x = 0$: Conditions initiales

$\int_{-\infty}^{+\infty} C(x, t) dx = Q_0 \left(\frac{at}{cm^2} \right)$: Conservation totale des particules

La solution de l'équation différentielle (9) donne l'expression de la concentration des impuretés qui satisfait à la fois l'équation de diffusion, les conditions initiales et aux limites:

$$C(x, t) = \frac{1}{2} \frac{Q_0}{\sqrt{\pi D t}} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4 D t} \right\}. \quad (10)$$

L'expression de $C(x, t)$ a la forme d'une gaussienne et sa largeur vaut $x = L = \sqrt{2 D \tau}$, ce qu'on appelle largeur d'impureté diffusée dans un substrat. Cette solution n'est valable que si la couche est mince c'est-à-dire d'épaisseur initiale négligeable devant $\sqrt{2 D \tau}$. Dans le cadre de cette étude, le phénomène de diffusion des impuretés a été étudié par recuit thermique.

3.6 Mécanismes de diffusion

La plupart des mécanismes de diffusion exigent la présence de défauts ponctuels et intrinsèques. Ces défauts sont soit des lacunes, soit des auto-interstitiels. On parle d'autodiffusion lorsque des atomes A diffusent dans son propre réseau. On parle d'hétérodiffusion si un atome d'impureté B migre dans une matrice A, ce type de diffusion fera l'objet de notre étude. Cependant nous n'aborderons pas tous les différents mécanismes de diffusion. Pour plus de détails sur ces mécanismes, il existe d'excellents ouvrages comme celui de P. Guiraldenq [37], un autre écrit par J. Philibert [38]. Dans les deux sections qui suivent nous présenterons deux types de mécanisme de diffusion que nous avons observés.

3.6.1 Mécanisme interstitiel

Les atomes vibrent continuellement de manière faible sur place. Lorsque la température est assez élevée, une infime fraction d'atomes peut franchir la barrière d'énergie d'activation puis se déplacent. On appelle diffusion interstitielle lorsqu'un atome étranger est en insertion dans un substrat, il migre de position interstitielle en position interstitielle sans une grande déformation du réseau (figure (3.2)). C'est un mécanisme prépondérant pour les atomes de petite taille. Comme il est question de diffusion d'impuretés métalliques dans a-Si en présence d'hydrogène, il serait pertinent d'introduire d'abord la solubilité des métaux dans le silicium ainsi que le mécanisme de diffusion par piégeage car la diffusion interstitielle n'est pas le seul mode de transport dans le silicium.

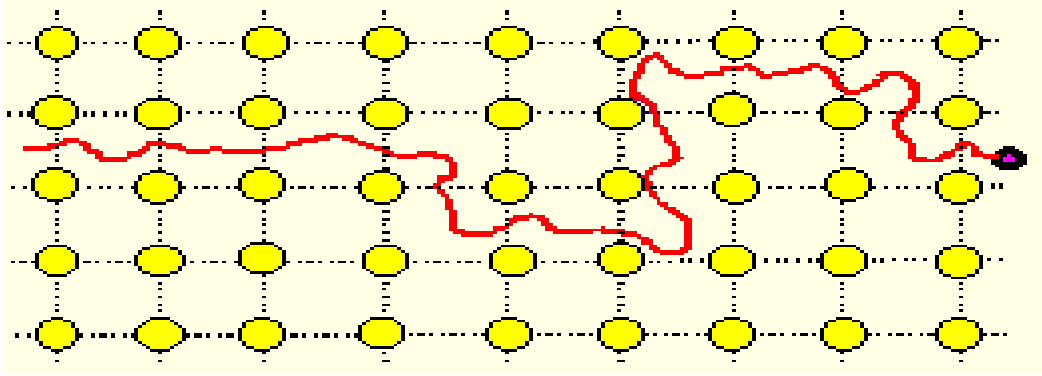


Figure 3.2 Mécanisme interstitielle de diffusion à l'échelle atomique des cristaux (S.M.Sze [39])

3.6.2 Solubilité du Cu et d'Ag dans l'a-Si

La solubilité peut être considérée comme la quantité de matière dissoute à l'équilibre.

L'a-Si est un matériau hors d'équilibre donc pour définir sa solubilité nous considérons un "quasi-équilibre". La solubilité dépend de la température selon une loi d'Arrhenius suivante :

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_{sol}/K_B T). \quad (11)$$

ΔH_{sol} est l'enthalpie molaire de solubilisation et K_B est la constante de Boltzmann.

La diffusion et la solubilité des métaux dans l'a-Si dépendent des pièges présents dans ce dernier : plus la densité de piège est faible plus la diffusion augmente et moins la solubilité est importante. Il est important de tenir compte de cet aspect dans l'étude de la cinétique des métaux dans ce matériau. Par exemple le cuivre, une fois dé-piégé diffuse de façon interstitielle dans a-Si. Donc on peut supposer que la concentration du cuivre dans a-Si est :

$$C_{Si}^{Cu} = C_{Si}^{Cu(interstitiel)} + C_{Si}^{Cu(piégé)} \quad (12)$$

Cependant le recuit thermique permet de diminuer considérablement la concentration de défauts dans un matériau amorphe. Cela réduit le nombre d'atomes métalliques piégés donc augmente la diffusivité et diminue la solubilité. Ce qui implique que la solubilité de certains métaux dans l'a-Si à la température ambiante est très faible, diminue avec

l'augmentation de la température et reste fortement influencée par la concentration de défauts. La différence de solubilité entre deux métaux peut être reliée à la taille des particules atomiques. Ce qui suggère que la solubilité du cuivre est plus importante que celle de l'argent dans le silicium.

3.6.3 Mécanisme de piégeage et dé-piégeage

Pour étudier la diffusion des impuretés dans l'a-Si il faut tenir compte de la cinétique de piégeage et dé-piégeage dans un tel matériau. L'équation de continuité ne s'applique pas pour l'espèce diffusante dans les pièges mais le serait pour celle qui diffusera rapidement. Piégés dans des lacunes, on ne s'attend pas à observer une diffusion de métaux à la température de la pièce. L'incorporation de l'hydrogène par implantation sous forme de proton (H^+) dans l'a-Si permet de passiver ces liaisons pendantes. Le proton (H^+) va réagir avec l'électron pour former une liaison chimique Si-H et dé-piéger le métal en l'expulsant du site de piégeage. Cela implique que l'hydrogène occupe les mêmes lacunes que le métal mais avec un lien chimique. Le métal ainsi expulsé diffuse rapidement de façon interstitielle à travers le réseau jusqu'au prochain site de piège où il sera à nouveau piégé dans une lacune puis dé-piégés s'il y'a un hydrogène dans la lacune ainsi de suite se fera la diffusion des métaux dans l'a-Si.

3.6.4 Traitement thermique réalisé dans a-Si

Le phénomène de traitement thermique que nous avons utilisé dans ce chapitre comporte les mêmes phases que ce celui décrit dans la section (2.7.3) chapitre 2. Nous avons réalisé deux recuits thermiques de l'échantillon avant l'implantation de l'hydrogène : l'un à 350°C pendant 6h et l'autre 450°C pendant 8h. Ces recuits ont permis la redistribution complète des impuretés métalliques implantées dans l'a-Si. Nous avons gardé l'échantillon au bout d'un an sans faire de recuit. Nous attendons que l'hydrogène agisse favorablement pour la saturation des liaisons pendantes, dé-piège les impuretés métalliques dans l'a-Si à la température de la pièce.

Au bout d'un an, nous avons :

- Mesuré la diffusion des espèces diffusantes à la température de la pièce.
- Fait un recuit pour mesurer la diffusion des espèces diffusantes à la température de recuit.

Ces deux étapes ci-dessus ont été réalisées pour mieux comprendre la cinétique de diffusion des métaux dans l'a-Si en présence de l'hydrogène et surtout interpréter l'apport de l'hydrogène dans le processus de diffusions des impuretés. Cela nous permet d'introduire nos résultats expérimentaux.

3.7 Résultats

Nous avons utilisé les mêmes approches que le chapitre 2 pour le traitement de nos spectres RBS. La figure (3.3), permet de bien visualiser les spectres des impuretés et celui du substrat sur une même figure.

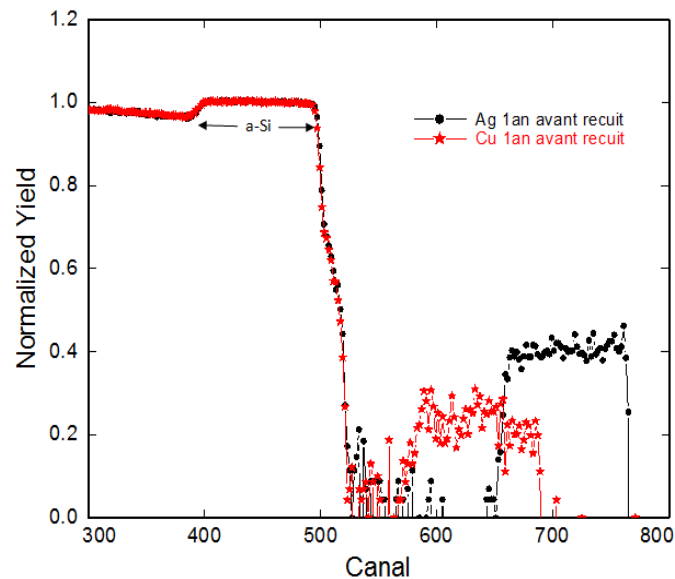


Figure 3.3 Deux spectres RBS avec He^{2+} (15°C, 3MeV) comme faisceau incident à partir de l'a-Si implanté avec une fluence de 4×10^{15} Cu ions/cm² (symbole étoile) et 4×10^{15} Ag ions/cm² (symbole cercle plein) à 90keV. L'hydrogène a été implanté à 45keV avec 2×10^{16} ions/cm² après distribution uniforme des impuretés par recuit thermique.

- Au canal 765, se trouve la surface bien définie et verticale du signal d'argent. Ce signal s'étend jusqu'au canal 640. Entre les deux canaux, au dessus le signal est similaire à des dents de scie, relativement intenses. Cela est dû au bruit de comptage

des ions. On remarque bien que l'argent s'est totalement diffusé dans la zone amorphe de façon uniforme.

- Du canal [560-690], représente le spectre de cuivre. Ce signal est moins intense comparé à celui de l'argent du fait de la différence de masse des deux éléments.
- Dans l'intervalle [390-525] c'est la zone a-Si, les deux spectres se superposent parfaitement. Cependant il faut noter l'épaule entre les canaux 508 et 520 qui signifie la présence des isotopes ^{29}Si et ^{30}Si respectivement.
- De 390 vers la gauche, le nombre de comptes chute brusquement, c'est l'interface a-Si/c-Si. On remarque toujours que les deux spectres se superposent parfaitement.

Pour bien visualiser les spectres des impuretés nous les avons tracés sur une échelle plus sensible.

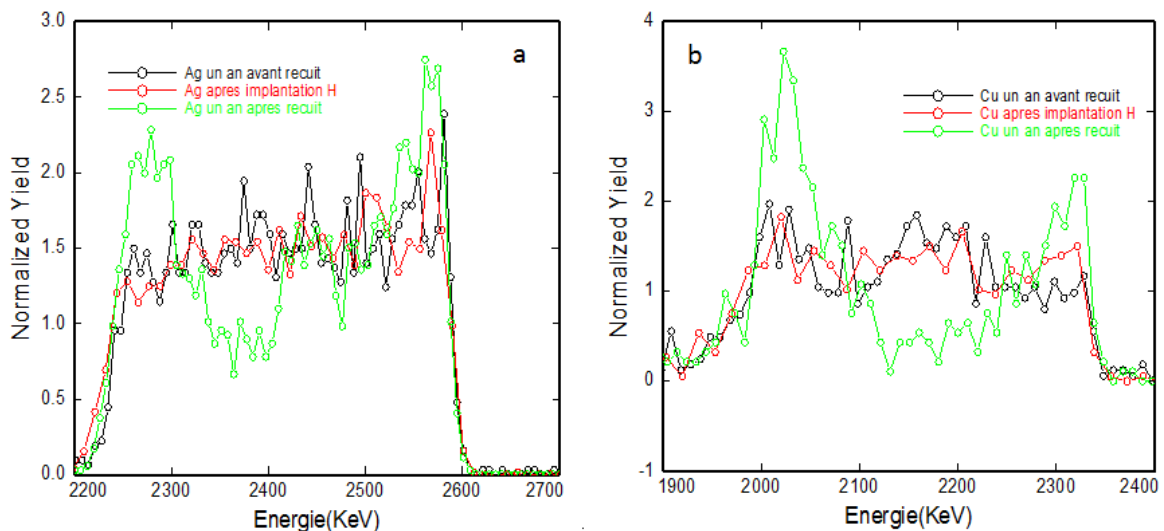


Figure 3.4 Profils de profondeurs des trois spectres d'impuretés analysés par XGenplot. a) l'argent et b) le cuivre.

La figure (3.4.a) présente pratiquement les mêmes descriptions que la figure (3.3). À 2600 keV les trois surfaces se superposent parfaitement. Entre [2200-2600] keV les spectres d'argent après implantation d'hydrogène et celui après un an sans recuit thermique sont presque similaires. Nous reviendrons sur l'interprétation de cela plus tard dans la section discussion. À la différence des deux premiers spectres, celui obtenu un an plus recuit de 1h à 450 °C présente un profile gaussien négatif comme illustré dans la

figure (3.1.3) entre les canaux [2200-2600] keV, en excès entre [2200-2350] keV et entre [2250-2600] keV. Nous suggérons que cela représente le profil de diffusion de l'argent expulsé des pièges par l'hydrogène après recuit. Les mêmes descriptions sont valables pour la figure (3.4.b) mais avec des valeurs numériques différentes. Pour consolider le lien entre certains spectres et estimer le degré de confiance, nous avons étudié les spectres obtenus après un an sans recuit et après recuit. Pour étudier la probabilité de diffusion à la température de la pièce nous analysons d'abord les spectres RBS des spectres un an plus recuit, figure (3.5). Les conclusions de l'analyse de ces spectres permettront de confirmer ou d'infirmer la diffusion à la température ambiante au bout d'un an sans recuit, figure (3.6).

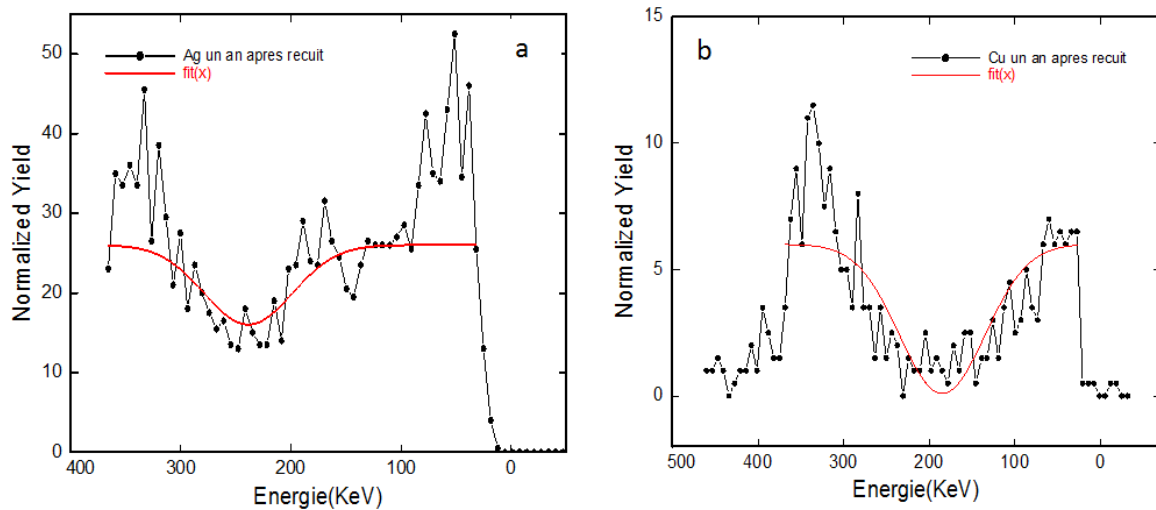


Figure 3.5 La forme de la distribution gaussienne sur le profil des impuretés implantés confirme la présence de diffusion après un an plus recuit de 1h à 450°C. Ces spectres ont été mesurés par RBS avec He^{2+} (3MeV, 165°C).

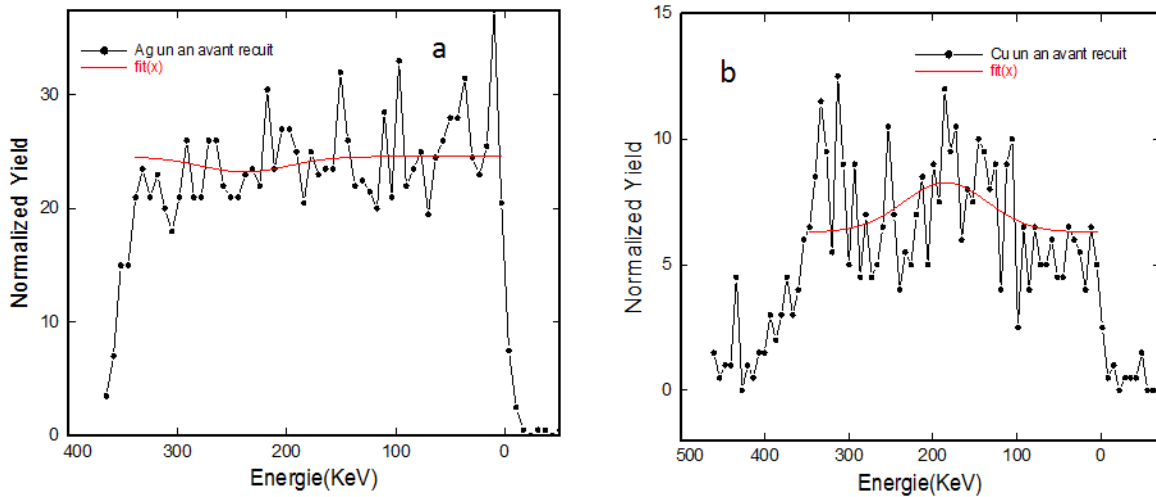


Figure 3.6 La forme de la distribution gaussienne sur le profil des impuretés implantés confirme l'absence de diffusion après un an sans recuit à la température de la pièce. Ces spectres ont été mesurés par RBS avec He^{2+} (3MeV, 165°C).

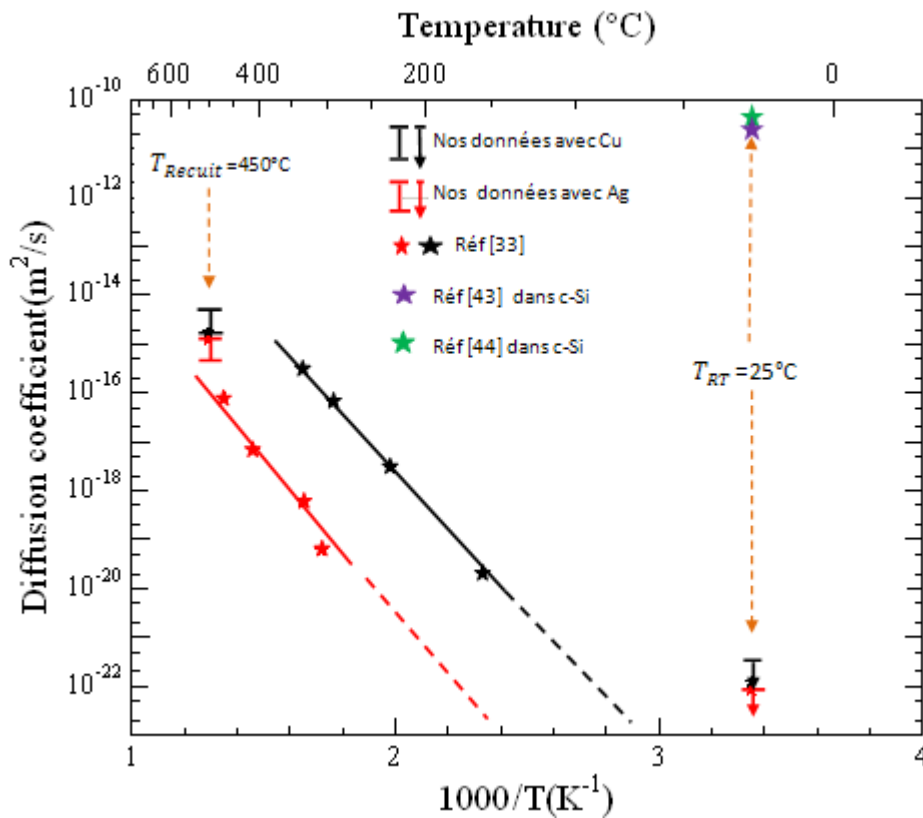


Figure 3.7 Valeurs limites des coefficients de diffusion du cuivre et de l'argent dans l'a-Si. Les points sur deux lignes parallèles représentent les données de la réf [33] obtenues dans l'a-Si. Ceux sur la ligne d'en haut représentent le cuivre et ceux d'en bas l'argent.

3.8 Discussion

Le traitement thermique de l'échantillon a réduit la densité de pièges dans l'a-Si ce qui s'est traduit par une diffusivité importante des impuretés en laissant un déficit gaussien figure (3.5.a&b). Cela confirme d'une part la présence de l'hydrogène dans les sites de pièges et d'autre part que le mécanisme de dépiégeage semble bien fonctionner. En supposant que le Cu et l'Ag sont des diffuseurs interstitiels dans l'a-Si et étaient piégés dans des lacunes, le traitement thermique s'est traduit par une diffusivité élevée de ces métaux dans a-Si avec une enthalpie d'activation de 1.5eV [40,41]. Cependant ce phénomène est limité, puisqu'il n'est possible seulement qu'à basse température ($T \leq 500^\circ\text{C}$) [33] avant le début de la cristallisation. Nous avons utilisé l'équation (13) qui est une expression gaussienne pour déterminer le profil d'hydrogène implanté.

$$C_H(x) = C_0 + \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left\{\frac{x-\mu}{\sigma}\right\}^2\right]. \quad (13)$$

Éléments	A (at. /cm ²)	Sigma : σ (nm)	μ (nm)	C ₀ (at. /cm ³)
Argent	(-1000)±500	86±38	515±30	26±2
Cuivre	(-740)±161	108±19	400±13	6.0±0.5

Tableau 3.1 Valeurs obtenues par l'équation de la distribution gaussienne

Les valeurs du tableau 3.1 montrent que la diffusivité du Cu dans a-Si est plus importante que celle de l'Ag. Ce qui était prévisible car la vitesse de diffusion dépend aussi de la taille atomique de l'espèce diffusant. Toutefois ceci n'est valable que si nous admettons que la diffusion des métaux dé-piégés par l'hydrogène dans les lacunes de l'a-Si est

similaire à celle de c-Si. Les profils de profondeur des métaux aux figure (3.5.a&b) montrent non seulement que les impuretés métalliques ont été expulsées des lacunes mais également que l'hydrogène et ces impuretés occupaient les mêmes lacunes et que l'hydrogène est fortement lié à ces pièges comparé aux impuretés. Cette expulsion dépend fortement de la fluence d'hydrogène et de la thermodynamique du processus. Pendant le chauffage, en fonction de la concentration des pièges et de l'énergie de dépiégeage, l'équilibre thermodynamique peut être atteint entre les atomes des impuretés libres et piégés. La longueur de diffusion de Cu et d'Ag après recuit est presque identique à l'épaisseur de couche amorphe du silicium. Dans le modèle décrit par la référence [42], ils ont fait abstraction de la formation de liaisons Si-H₂ et ont supposé que seule la formation des liaisons Si-H serait possible car celle de Si-H₂ rendrait moins efficace le processus de passivation des liaisons pendantes. En supposant ainsi que tous les H sont liés à des pièges nous pouvons établir des relations similaires pour l'Ag comme dans référence [36].

$$\frac{C_{Ag}(x)}{C_{Ag}^{bulk}} = 1 - \frac{C_H(x)}{A_T^0}. \quad (14)$$

Après quelques calculs algébriques la relation (14) donne :

$$A_T^0 = \frac{\int_0^d C_H(x) dx}{\int_0^d \left\{ 1 - \left[\frac{C_{Ag}(x)}{C_{Ag}^{bulk}} \right] \right\} dx} \quad (15)$$

A_T^0 est la concentration totale de pièges calculée dans l'a-Si pur si l'équilibre thermique locale est atteinte entre les atomes Ag libres et piégés.

C_H est la concentration d'hydrogène.

$C_{Ag}(x)$ est la concentration de l'Ag à une profondeur (x).

C_{Ag}^{bulk} est la concentration d'Ag dans la région qui ne contient pas d'hydrogène.

Le numérateur de la relation (15) représente la fluence d'implantation de l'hydrogène (2×10^{16} ions/cm²) et d représente l'épaisseur de la couche a-Si (0.9 μm). Les valeurs des concentrations citées plus haut peuvent être estimées avec la relation (10). En admettant les observations et conclusions faites ou obtenues avec les spectres après un an à la température de recuit, nous avons adopté la même approche pour l'analyse des spectres obtenus un an sans recuit. Remarquons tout d'abord une similitude frappante entre les spectres après implantation d'hydrogène et un an après sans recuit, figure (3.6.a&b). Cela permet de suggérer en premier lieu que l'hydrogène a passivé les liaisons pendantes sans que les métaux soient dé-piégés. On pourrait également supposer que l'hydrogène a dé-piégué les métaux sans que ces derniers puissent avoir l'énergie nécessaire pour franchir une certaine barrière qui permettrait leur mobilité. Quelque soit le processus qui s'est produit, le profil des impuretés [figure (3.6.a&b)] suggère fortement l'absence de diffusion à la température de la pièce. Pour consolider cette suggestion, nous avons reproduit les mêmes distributions gaussiennes en fixant les paramètres (μ) et (σ) du profil d'hydrogène pour les spectres du cuivre et celui d'argent en variant l'amplitude. L'expression de la distribution gaussienne sur le profil d'argent donne une amplitude de : $(-140 \pm 150) \times 10^{15}$ at. /cm². Notre limite de détection de diffusion est 150×10^{15} at. /cm² et nous avons une amplitude $(-140) \times 10^{15}$ at. /cm², ce qui confirme avec précision, malgré l'implantation de l'hydrogène qu'il n'y a pas eu de diffusion d'argent à la température de la pièce au bout d'un an. Le même raisonnement fait avec le cuivre donne une amplitude de : $(247 \pm 112) \times 10^{15}$ at. /cm². La valeur de l'amplitude est supérieure à notre incertitude mais reste positive donc confirme à nouveau avec précision l'absence de diffusion de cuivre à la température de la pièce au bout d'un an. L'accord entre ces résultats et les prévisions de nos études est frappant, suggère fortement l'absence de diffusion de métaux dans a-Si à basse température (25°C).

Nous pouvons comparer nos résultats avec les autres modèles décrits dans la littérature par certains auteurs qui ont étudié la diffusion des métaux de transitions dans silicium. Par exemple la figure (3.7) montre les points expérimentaux obtenus par les auteurs de la référence [33] que nous comparons aux valeurs obtenues par notre modèle à 450°C et

25°C. Pour estimer les coefficients de diffusions du cuivre (D_{Cu}) et de l'argent (D_{Ag}) nous avons supposé que la longueur de diffusion est environ 4 fois l'épaisseur de la couche amorphe après un an plus recuit et est 0.1 fois l'épaisseur de la couche amorphe après un an sans recuit. Cela nous conduit aux valeurs numériques suivantes.

Après recuit : $D_{Cu} = 1.7 \times 10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$ et $D_{Ag} = 1.2 \times 10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$

Avant recuit : $D_{Cu} = 1.24 \times 10^{-22} \text{m}^2/\text{s}$ et $D_{Ag} = 8.36 \times 10^{-23} \text{m}^2/\text{s}$

On constate que la diffusivité observée avec l'argent dans l'a-Si à la température de la pièce est très similaire à celle du cuivre. À la température de recuit (450°C), la diffusivité du cuivre est relativement supérieure à celle de l'argent. À la température de la pièce, H.Bracht [43] a observé pour le cuivre une diffusivité de ($2.4 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$) après 1h dans le c-Si. Andrei A.Istravo *et al.* [44] ont également observé pour le cuivre une diffusivité de ($3 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$) dans le c-Si à la même température. Dans notre expérience, après un an à la température de la pièce, la diffusivité que nous avons observée pour le cuivre dans le silicium amorphe est environ (2×10^{11}) fois moins importante que celle observée par [43,44]. Cette énorme différence entre leurs valeurs et les miennes peut impliquer deux hypothèses.

La première hypothèse est qu'il s'agit de repiégeage rapide : On suppose que l'hydrogène a passivé les liens pendants présents dans l'a-Si et a dépiégé l'atome de cuivre ou d'argent, mais ces derniers ne pourront pas diffuser de façon interstitielle car ils seront à nouveau captés par un autre site de piège à la proximité de leurs sites de piégeage d'origine. Ce qui nécessiterait une densité de défauts supérieure à la concentration d'hydrogène implantée, environ de 10 at. %.

La seconde hypothèse est de dire que le mécanisme de dépiégeage est incomplet. C'est-à-dire en présence d'atome de cuivre ou d'argent, il y'aura une compétition entre ces impuretés métalliques et l'hydrogène pour la saturation des liaisons pendantes dans l'a-Si à la température de la pièce. À cette même température plusieurs études ont montré

que l'hydrogène implanté dans l'a-Si non dopé peut passiver les liaisons pendantes [45, 46, 47,48] mais ceci a été confirmé seulement dans l'a-Si sans impuretés métalliques.

Ces deux hypothèses confirment l'absence observée de diffusion de cuivre et de l'argent dans l'a-Si à la température ambiante au bout d'un an.

3.9 Conclusion et Perspective

La diffusion est un processus thermodynamique, efficace à une haute température. Nous avons observé une diffusion interstitielle du cuivre et l'argent dans a-Si. Cependant cette diffusion est retardée par la présence de défauts intrinsèques qui peuvent agir comme des pièges dans la structure a-Si. À la température de la pièce l'hydrogène a dé-piégré les impuretés métalliques sans que ces dernières puissent avoir l'énergie nécessaire pour migrer dans le réseau amorphe. Compte tenu des résultats de ces deux étapes de notre expérience, nous avons réussi à observer:

- La présence de diffusion d'impuretés métalliques à la température de recuit
- L'absence de diffusion d'impuretés métallique à la température de la pièce.

Ces observations permettent d'avoir une idée précise sur le phénomène de diffusion des métaux de transition dans l'a-Si en présence de l'hydrogène. Ce qui facilite l'utilisation de tel matériau dans des applications variées : électronique, semi-conducteur, énergie électrique etc. En fin pour avoir plus d'information sur la cinétique de diffusion des métaux dans a-Si en présence d'hydrogène, il faut réaliser le processus à haute température où l'hydrogène deviendrait très mobile à cause de la saturation des pièges et la largeur de diffusion de impuretés va croitre .

Chapitre 4

Annexe

A- Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie par RBS est une technique largement utilisée en sciences des matériaux pour déterminer la composition surfacique d'un échantillon. Elle consiste à bombarder la surface du solide par un faisceau d'ions à haute énergie, ce qui permet d'avoir lieu des interactions nucléaires et atomiques. C'est une technique très pointue pour la détection d'éléments lourds sur un substrat d'éléments légers. Le principe repose sur l'envoi d'ions à une énergie bien définie sur un échantillon et à mesurer l'énergie à laquelle chacun d'eux est rétrodiffusé après une collision élastique entre le projectile et la cible. On utilise très souvent la particule alpha ou l'hydrogène comme projectile. En admettant que l'interaction peut être décrite comme une collision élastique entre deux corps isolés, cela permet d'énoncer que l'énergie cinétique et la quantité de mouvement se conservent. La figure (4.1.b) représente la cinétique de la collision. Soit M_1 et E_0 la masse et l'énergie d'un ion incident qui interagit à travers les forces coulombiennes avec le noyau de la cible de masse M_2 , rétrodiffusé à un angle θ et une énergie E_1 . Les valeurs de E_0 et θ sont choisies par l'expérimentateur mais E_1 l'énergie de la particule incidente est calculée. La conservation de l'énergie cinétique et de la quantité du mouvement permet d'écrire :

$$\frac{1}{2}M_1V^2 = \frac{1}{2}M_1V_1^2 + \frac{1}{2}M_2V_2^2 \quad (16)$$

$$M_1V = M_1 V_1 \cos \theta + M_2 V_2 \cos \varphi \quad (17)$$

$$0 = M_1 V_1 \sin \theta - M_2 V_2 \sin \varphi \quad (18)$$

Après quelques calculs algébriques nous pouvons éliminer φ et déterminer le rapport E_1/E_0 qui représente une grandeur adimensionnelle appelée facteur cinétique.

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{V_1}{V_0}\right)^2 = \left[\frac{\sqrt{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (19)$$

La valeur de la masse du projectile, celle de l'angle θ sont connues ainsi on peut en déduire la masse de la particule cible à partir de l'expression.

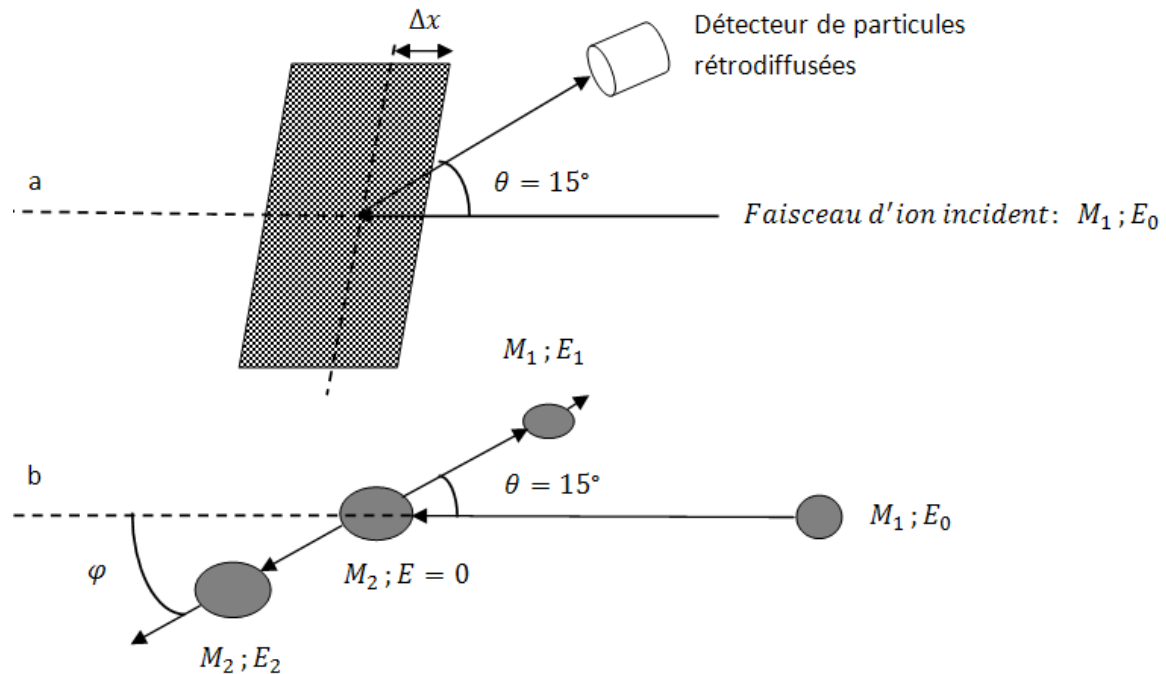


Figure 4.1 schémas de principe expérimental de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford. Les particules rétrodiffusées sont détectées par un détecteur après avoir parcouru dans la cible une profondeur Δx_1 en entrant et ($\Delta x_2 = \frac{\Delta x}{\cos \theta}$ si $\varphi = 0$) en sortant. Dans son parcours l'ion incident subit une perte d'énergie dE/dx qui dépend du matériau cible. b) Représente la cinétique de la collision élastique entre le projectile et la cible.

La technique RBS donne des informations sur l'état cristallin de l'échantillon à analyser et permet de déterminer l'épaisseur des différentes couches qui le constituent avec une bonne résolution en profondeur ($\sim 10\text{nm}$). Malgré son coût élevé, la technique est fréquemment utilisée car elle possède une haute sensibilité.

La plus part de nos résultats expérimentaux ont été obtenus avec cette technique. Les mesures ont été faites avec des ions 4He^+ à 2 MeV, d'autres à 3 MeV. Un angle de rétrodiffusion de 15° et une incidence normale à la surface ont été choisis afin d'avoir un compromis entre :

- La résolution de profondeur
- La distance de pénétration et de sortie du projectile ionique dans la cible
- La séparation de masse des éléments

B- Implantation ionique

L'implantation ionique est un procédé utilisé en ingénierie des matériaux en physique expérimentale et en industrie. Elle consiste à introduire des atomes ionisés avec suffisamment d'énergie pour pénétrer dans l'échantillon cible. Cette pénétration ne s'effectue que dans des régions de surface. Cela permet de changer les propriétés physiques du matériau cible. Elle permet un contrôle précis de la quantité totale d'atomes implantés (dose d'implantation), de l'énergie d'implantation, la profondeur moyenne de pénétration (R_P) et du profil de dommage produit. Ce qui justifie d'une part son usage fréquent, malgré cela la technique demeure très coûteuse et s'effectue sous vide.

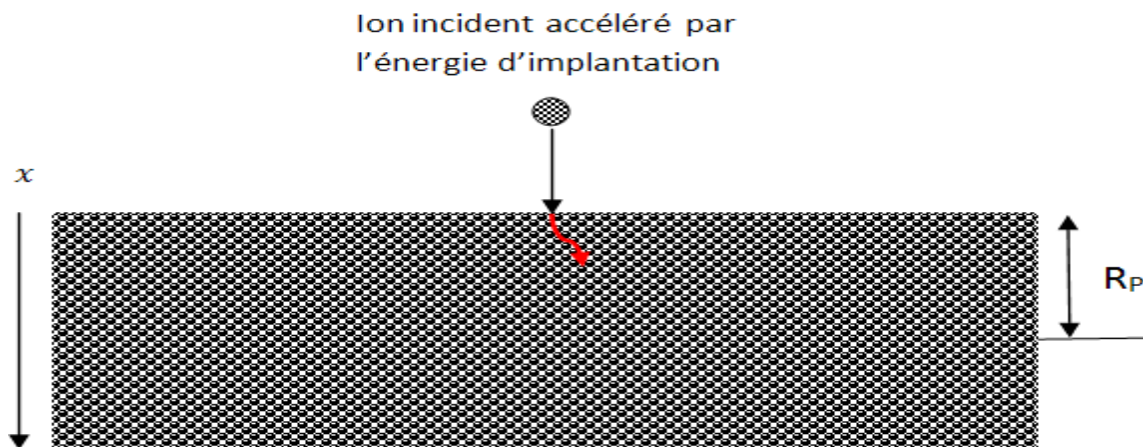


Figure 4.2 Schémas de la trajectoire d'un ion incident dans un cristal. Les dégâts introduits par les atomes ionisés peuvent rendre le matériau amorphe jusqu'à une certaine profondeur.

Sur la figure (4.2), les ions incidents vont perdre leur énergie par chocs successifs avec les atomes du réseau cristallin. Ceci explique la dispersion aléatoire des trajectoires et permet de définir statistiquement R_p avec un écart type ΔR_p . La statistique gaussienne en première approximation permet de mieux étudier le profile d'implantation.

Ainsi on peut écrire :

$$N(x) = N(R_p) \cdot \exp \left[-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] \quad (20)$$

Avec

$$N(R_p) = \frac{\varphi}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta R_p} \approx \frac{0.4\varphi}{\Delta R_p} \quad (21)$$

$$\varphi = \int_0^\infty N(x) dx \quad (22)$$

φ étant la dose implantée.

Aussi bien en RBS et canalisation, le processus d'implantation ionique fait intervenir les points importants suivants : La perte d'énergie des ions qui est due en première partie aux interactions électroniques avec le nuage électronique qui constitue la matrice et en seconde partie aux collisions nucléaires. Tous ces processus peuvent être approximés à :

$$\epsilon e \sim E^{1/2} \quad (23)$$

et

$$\left(\frac{dE}{dx} \right) e = N \epsilon e \quad (24)$$

Où ϵe est la section efficace d'arrêt électronique (définie par la perte d'énergie par atome par cm^2), $(dE/dx)e$ est le pouvoir d'arrêt électronique du matériau de la matrice (définie en $\text{eV} \cdot \text{cm}^2$), N est la densité d'atome de la cible. Lors de la collision si l'ion incident est plus lourd que les atomes de la matrice, il transférera assez d'énergie à l'atome qu'il frappera et celui-ci sera déplacé de son site initial, ainsi des dommages peuvent être produits dans le matériau cible. L'effet cascade se produit si l'énergie de l'ion incident est assez intense au départ donc il y'aura quelques collisions successives du même genre. Cependant, si l'ion incident est moins lourd que ceux de la matrice, il aura l'impression de frapper un mur.

C-Influence de la température au cours de la recristallisation

Olson et Roth [12] dans leurs études ont développé la technique de l'interférométrie pour extraire la vitesse de croissance par SPE avec un excellent contrôle de la température. Dans notre expérience, les recuits SPE ont été réalisés dans un four conventionnel qui ne nous permettait pas d'avoir un tel contrôle. La variation de température pour les différents recuits est estimée à $\pm 4^\circ\text{C}$. Comme le taux SPE dépend de la température selon une fonction exponentielle, une telle variation de température serait importante. Pour avoir plus de précision sur l'effet de ses fluctuations sur les résultats, nous avons calculé la température expérimentale de chaque recuit pour chaque zone relation (25) en partant des valeurs des taux de croissances respectives calculés à partir des résultats expérimentaux obtenus par RBS.

$$T(K) = \frac{E_a}{K_B \ln\left(\frac{r_0}{r}\right)} \quad (25)$$

Le résultat des calculs montre un certain écart de températures entre les deux extrémités de l'échantillon. Pour donner une interprétation physique plus rigoureuse à cet écart de température entre les deux régions nous avons calculé la puissance nécessaire pour maintenir constant cet écart sur l'échantillon.

$$\Delta T (K) = T_{d\underline{e}relax\underline{e}} - T_{relax\underline{e}} \quad (26)$$

Le signe de $\Delta T (K)$ montre que la même disposition de l'échantillon n'a pas été respectée dans le four. Pour calculer les puissances, nous partons de la loi de Fourier, basée sur l'écoulement de la chaleur, qui postule que la conduction thermique est un transfert thermique spontané d'une région de haute température vers une région de basse température. La densité de flux de chaleur est proportionnelle au gradient de températures. On suppose que le transfert se fait suivant la direction (OX), la loi de Fourier s'écrit :

$$J_q = -k \frac{dT}{dx} \quad (27)$$

À partir de l'équation (27) on établit la relation qui nous permet de calculer les puissances pour chaque recuit.

$$P(w) = k \cdot A \cdot \frac{|\Delta T|}{X} \quad (28)$$

k est la conductivité thermique du matériau (= 149 w.m⁻¹.K⁻¹ pour le silicium)

A est la surface de la section transversale (= Le)

$L=2$ cm et $e=304.2$ μm épaisseur du gaufre de silicium utilisée.

X est la longueur totale de l'échantillon et est égale à 3.8 cm

Les puissances obtenues nous renseignent sur l'influence de la température sur le phénomène de recristallisation. Ces valeurs confirment que la différence de vitesse est due exclusivement au changement de propriétés physiques de chaque zone de l'échantillon.

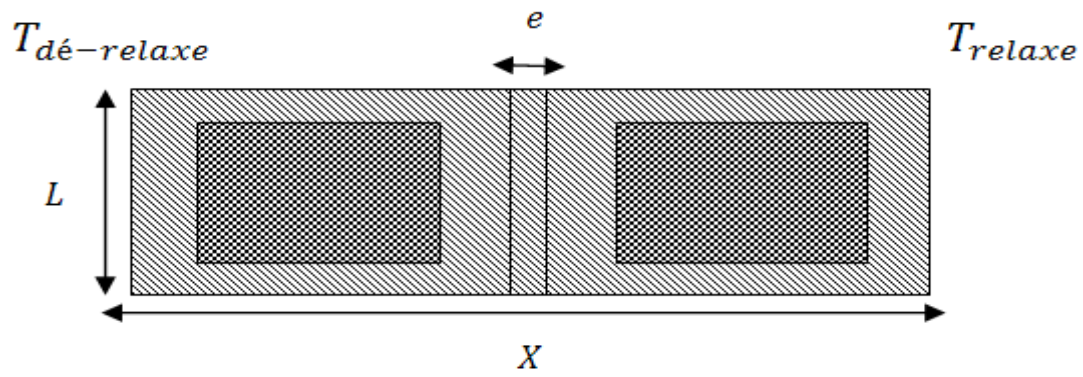


Figure 4.3 Schéma d'une position de l'échantillon dans le four.

D - Articles à soumettre

Les résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre 2 et 3 de ce mémoire nous ont permis de soumettre deux articles.

Bibliographie

- [1] S.Roorda, W.C.Sinke, J.M.Poate, D.C.Jacobson, S.Dierker, B.S.Dennis, D.J.Eaglesham, F.Spaepen, and P.Fuoss. Phys. Rev. B 44, 3702 (1991).
- [2] J.S.Custer, M.O.Thompson, D.C.Jacobson, J.M.Poate S.Roorda, W.C.Sinke, and F.Spaepen. Appl. Phys. Lett. 64,437 (1994).
- [3] E.C.Baranova, V.M.Gusev, Y.V.Martynenko, C.V.Strarinin, and I.B.Kaibullin. Radiat. Eff.18, 21 (1973).
- [4] R. Zallen, *The physics of amorphous solids*, p. 60 – 85. Copyright © 1983 by John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 0-471-01968-2.
- [5] S. Coffa and J. M. Poate. Appl. Phys. Lett. 59, 2296 (1991).
- [6] S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. 58, 1344 (1987).
- [7] G.N.Van den Hoven, Z.N.Liang, L.Niessen, and J.S.Custer. Phys. Rev. Lett. 68, 3714(1992).
- [8] W.G.Spitzer, G.K.Hubler, and T.Kennedy. Nucl. Instrum.Methods Phys.Res.209-210,309 (1983).
- [9] J.F. Mercure, R. Karmouch, Y. Anahory, S. Roorda, and F. Schiettekatte. Phys. Rev. B 71, 134205 (2005)
- [10] L. Pelaz, L. A. Marqués, and J. Barbolla . J. Appl. Phys. 96, 5947 (2004).
- [11] G.Q. Lu, E. Nygren, and M.J. Aziz. J.Appl.Phys.70, 5323 (1991).
- [12] G. L. Olson and J. A. Roth. Mater. Sci. Rep. 3, 1 (1988).
- [13] Y. Anahory . Mécanismes de recuit dans le silicium implanté par faisceau d'ion caractérisés par nano calorimétrie. <http://hdl.handle.net/1866/4657>.
- [14] L. Csepregi, E.F. Kennedy, T.J. Gallagher, J.W. Mayer and T.W. Sigmon. J. Appl. Phys. 48 (1977) 4234.

- [15] E.F. Kennedy, L. Csepregi, J.W. Mayer and T.W. Sigmon. J. Appl. Phys. 48 (1977) 4241.
- [16] E.Lampin and C .Krzeminski. J. Appl. Phys. 106, 063519 (2009).
- [17] W.C.Luth. American Journal of Science,Schairer. 267-A. 325-341(1969)
- [18] J.Linnros, B. Svensson, and G.Holmen. Phys. Rev. B 30, 3629 (1984).
- [19] J.Linnros, G.Holmen, and B.Svensson. Phys. Rev. B 32, 2770 (1985).
- [20] J. S. Williams, R. G. Elliman, W. L. Brown, and T. E. Seidel. Mater. Res. Soc. Pittsburgh. 37,127 (1985)
- [21] J.C. Pothier, F. Schiettekatte, and L. J. Lewis. Phys.Rev.B83, 235206(2011)
- [22] C. Krzeminski, Q. Brulin, V. Cuny, E. Lecat, E. Lampin, and F. Cleri. J. Appl. Phys. 101, 123506 (2007).
- [23] L.C. Feldman and J.W. Mayer. *Fundamentals of surface and thin films analysis*, North-Holland (1986)
- [24] R. Swanepoel. J. Phys. E. Sci. Instrum.16, 1214 (1983).
- [25] J. A. Roth, G. L. Olson, D. C. Jacobson, and J. M. Poate. Appl. Phys. Lett. 57, 1340 (1990).
- [26] G. L. Olson and J. A. Roth. Mater. Sci. Rep. 3, 1 (1988).
- [27] F.Priolo and E.Rimini. Mat.Sci.Rep.5.319-379 (1990)
- [28] G. A. Kachurin, A. F. Leïer, K. S. Zhuravlev, *et al.*, Fiz.Tekh. Poluprovodn. (St.Petersburg) 32, 1371 (1998) [Semiconductors 32, 1222 (1998)].
- [29] J.Nakata,M.Takahashi and K.Kajiyama. Jpn: J.Appl.Phys.20.2211(1981)
- [30] K.A.Jackson. J.Mater.Res.3.1218(1988)
- [31] W.C. Sinke, T. Warabisako, M. Miyao, T. Tokuyama and S. Roorda. Appl. Surf. Sci.36.460 (1989)
- [32] S.Roorda and Y. Lavigueur. Phil.Mag.90. 3787 (2010)
- [33] S. Coffa, J. M. Poate, and D. C. Jacobson. Phys. Rev. B 45, 8355-8358(1992).
- [34] Amorphous Silicon and Related Material, edited by H.Fritzsche. World Scientific,Singapore, Vols.A and B (1989)

- [35] A.Polman, D.C. Jacobson, S.Coffa, J.M.Poate, S.Roorda, and W.C.Sinke. Appl. Phys. Lett. 57, 1230 (1990).
- [36] S.Coffa and J.M.Poate. Appl. Phys. Lett 59, 2296(1991).
- [37] P. Guiraldenq, *Diffusion dans les métaux*. Copyright © 1994 by Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, ISSN : 1762-8733
- [38] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*. Copyright © 2003 by Edp Sciences, EAN13: 9782868830043.
- [39] S.M. Sze, "VLSI Technology", 2nd edition. *McGraw-Hill International Editions* (1988)
- [40] J.M.Poate,D.C.Jacobson, J.S.Williams, R.G.Elliman, and D.O.Boerma. Nucl.Instrum.Methods. B 19/20,480(1987).
- [41] L.Calcagno,S.U.Campisano,and S. Coffa. J. Appl. Phys. 66, 1874 (1989).
- [42] K.F.Heidemann,M. Grüner,and E. Te Kaat. Rad. Eff.82, 103 (1984).
- [43] H.Bracht. Mater. Sci.Semicond.Process.7 .113-124 (2004)
- [44] A. A.Istratov,C. Flink,H. Hieslmair, E. R.Weber and T. Heiser. Phys.Rev.Lett. 81, 6 (1998).
- [45] K.F. Heidemann, M. Grüner,and E. Te Kaat, Rad. Eff. 82, 103 (1984).
- [46] W. Beyer and U. Zastrow, Journal of Non-Crystalline Solids 227-230, 880 (1998).
- [47] S. Fabian, S. Kalbitzer, Ch. Klatt, M. Behar, and Ch. Langpape, Phys. Rev. B 58, 16144 (1998).
- [48] P. Danesh, B. Pantchev, and B. Schmidt, Thin Solid Films 516, 3383 (2008).