

# REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE Ferhat Abbas SETIF 1**



N° d'ordre : .....

Série : .....

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

**THESE**

PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
DOCTORAT EN SCIENCES

**SPECIALITE : PHYSIQUE**

**OPTION : PHYSIQUE NUCLEAIRE**

THEME :

**Effet des irradiations neutroniques sur les propriétés structurales,  
électriques et optiques du silicium**

Par : **Nadjet OSMANI**

Soutenue le 03/02/2019

Devant le jury :

<b>Président</b>	<b>Z. Ounoughi</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université Sétif 1</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>A. Boucenna</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université Sétif 1</b>
<b>Examineur</b>	<b>Z. Hadjoub</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université d'Annaba</b>
<b>Examineur</b>	<b>A. Doghmane</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université d'Annaba</b>
<b>Examineur</b>	<b>L. Guerbous</b>	<b>Directeur de Recherche</b>	<b>CRNA</b>

# Remerciements

---

Au terme de cette thèse nous tenons à remercier tout naturellement en premier lieu **Dieu le tout Puissant** qui nous a donné la force, le courage et la patience de bien mener ce travail.

Ce travail a été réalisé à la division des techniques et applications nucléaires (DTAN), Département de Transmutation Neutronique (DTN) du Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB).

Mes premiers remerciements vont tout naturellement à mon directeur de thèse Monsieur A. Boucenna, professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif 1, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, pour m'avoir encadré. Il a su me conseiller efficacement, tout en me laissant travailler très librement.

Quant à Monsieur L. Guerbous, je profite de cette page pour le remercier pour ce qu'il m'a appris tout au long de ce travail. Je lui adresse mes vifs remerciements. Il a été très disponible malgré ses charges, il a toujours pris le temps de répondre très clairement à mes questions. Je remercie chaleureusement Monsieur le professeur Z. Ounoughi de l'université de Sétif d'avoir accepté de présider le jury et de m'honorer de sa présence. Je suis très reconnaissante aux professeurs Z. Hadjoub et A. Doghmane de l'université de Annaba d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury. Surtout ma famille et encore surtout mon père et ma mère. Je tiens à remercier Monsieur A. Chériet pour leur gentillesse incomparable et leur aide continue, sans oublier Kaci Nabila, Rahima, Hamida, Lilia. Nous remercions aussi Messieurs M. Moughari, A. Sari, F. Kharfi, O. Meglali, M. Salhi, Belamerie, A. Adenane, A.Loubar, AK. Bouzidi, A. Amzert, A. Ouazar, A.Bourenene, Ait Mohamed Said pour leurs aides et encouragements.

**Liste des figures et tableaux**

**Chapitre I**

**Liste des figures**

Figure 1 : (a) Le minéral de la silice (b) Lingots de silicium monocristallin..... 6

Figure 2 : : Réseau du silicium..... 7

Figure 3 : Structure de la bande d'énergie du silicium cristallin ..... 7

Figure 4 : Exemple de dopage du silicium (a) Dopage de type P ..... 9

Figure 4 : Exemple de dopage du silicium (b) Dopage de type N ..... 10

Figure 5 : Bande d'énergie de silicium dopé..... 11

Figure 6 : Représentation de la lacune ponctuelle..... 16

Figure 7 : Représentation d'atome étranger en insertion . ..... 17

Figure 8 : (a) Structure de l'interstitiel simple..... 17

Figure 9 : Représentation d'atome étranger en substitution..... 18

Figure 10 : Structure de la bi- lacune dans le silicium ..... 19

Figure 11 : Centre A ( $VO_i$ ) dans le Silicium..... 21

**Liste des tableaux**

Tableau 1: Propriétés physiques de Si.....8

Tableau 2: Différents isotopes du silicium.....12

Tableau 3: Les caractéristiques de quelques défauts d'irradiation dans le silicium.....22

Tableau 4: LVM des deux centres VO et  $V_2$ .....22

**Chapitre II**

**Liste des figures**

Figure 1(a) : Représentation de la procédure d'irradiation du Si type-p.....26

Figure 1(b) :Les étapes expérimentales d'irradiation du silicium autour du réacteur Es-salam ..... 27

Figure 2 : Montage expérimentale du traitement thermique ..... 28

Figure 3 : Cycle thermique du recuit sous atmosphère inerte (Argon) ..... 29

Figure 4 : Diffractomètre X'Pert Pro ..... 31

Figure 5 : Principe de la spectroscopie Raman ..... 32

Figure 6 : Informations pouvant être extraites d'un spectre Raman ..... 33

Figure 7 : Principe de fonctionnement d'un AFM ..... 34

Figure 8 : Microscope à Force Atomique (AFM) de type Pacific Nanotechnology ..... 35

Figure 9 : Principes de fonctionnement du spectromètre ..... 36  
 Figure 10 : Géométrie d'un montage de mesure de résistivité par quatre pointes ..... 39  
 Figure 11 : Spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer ..... 40

**Chapitre III**

Figure 1 : Spectre de diffraction des rayons X des échantillons du Si type-p avant et après irradiation à différentes fluences neutroniques.....44  
 Figure 2 : Spectre de diffraction des rayons X des échantillons du Si type-p après irradiation à  $F_1$  et recuit à différentes températures (550 °C, 750 °C et 950 °C)..... 45  
 Figure 3 : Spectre de diffraction des rayons X des échantillons du Si type-p après irradiation à  $F_2$  et recuit à différentes températures (550 °C, 750 °C et 950 °C).....46  
 Figure 4 : Spectre de diffraction des rayons X des échantillons du Si type-p après irradiation à  $F_3$  et recuit à différentes températures (550 °C, 750 °C et 950 °C)..... 46  
 Figure 5 : Spectre de diffraction des rayons X des échantillons du Si type-p avant et après irradiation à différentes fluences et recuit à différentes températures (550 °C, 750 °C et 950 °C) .....47  
 Figure 6 : Représentation à 3D de la variation du paramètre de maille du Si type-p en fonction de la fluence neutronique et la température de recuit..... 48  
 Figure 7 (a) : Spectre Raman des échantillons du Si type-p avant et après irradiation à différentes fluences neutroniques ..... 50  
 Figure 7 (b) : Spectre Raman des échantillons du Si type-p recuit à différentes températures pour la fluence  $F_3$ ..... 50  
 Figure 7(c) : Présentation à 3D de l'évolution de l'intensité du pic ( $520\text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de la fluence neutronique et la température de recuit.....51  
 Figure 8 : Les images de topographie de surface AFM à 3D (a) de l'échantillon référence, (b) irradié à  $F_3$  et (c)  $F_3$  recuit à 950 °C ..... 52  
 Figure 8 : (d) La variation à 3D de la rugosité moyenne en fonction de la fluence neutronique et la température de recuit ..... 53

**Chapitre IV**

Figure 1 : Évolution de la résistivité en fonction de la fluence neutronique..... 58  
 Figure 2 : Evolution de la résistivité en fonction de la fluence et la température de recuit. .... 59

Figure 3 : Centre A avant et après irradiation à deux fluences neutronique .....	62
Figure 4 : Centre V <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pour deux fluence à T= 550 °C.....	63
Figure 5 : Centre VO <sub>2</sub> pour deux fluence neutronique à T= 950 °C.....	64
Figure 6 : Bi-lacune après irradiation à deux fluences 1.98×10 <sup>18</sup> (●) et 3.96×10 <sup>18</sup> n/cm <sup>2</sup> (▲) .....	65
Figure 7 : Spectre d’absorption du Si type-p après irradiation à deux fluences 1.98×10 <sup>18</sup> (●), 3.96×10 <sup>18</sup> n/cm <sup>2</sup> (▲) et recuit à 550 °C .....	66
Figure 8 : Spectre d’absorption du Si type-p après irradiation à deux fluences 1.98×10 <sup>18</sup> (●), 3.96×10 <sup>18</sup> n/cm <sup>2</sup> (▲) et recuit à 950 °C. ....	66
Figure 9(a) : Spectre d’émission du Si type-p avant et après irradiation à différente fluences	68
Figure 9 (b) : Spectre d’émission du Si type-p irradié à F2 et recuit à 950 °C.....	68
Figure 9 (c) : Spectre d’émission du du Si type-p, plot à 3D de la variation de l’intensité PL en fonction de la fluence neutronique et la température de recuit. ....	69

**Liste des tableaux**

Tableau 1 : La résistivité en fonction du temps d’irradiation.....	57
Tableau 2 : Résistivité du Si en fonction du domaine d’application.....	60

# Table des Matières

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I Etat de l'art .....	4
I. Aperçus sur la physique des semi-conducteurs.....	4
I.2. Définition phénoménologique des matériaux (sc).....	4
I.2.1. Conductivité électrique.....	4
I.2.2 Effet de la température sur la conductivité électrique.....	5
I.3 Le silicium.....	6
I.4. Le monocristal de silicium.....	8
I.5. Dopage des semi –conducteurs.....	9
I.6. Dopage par Transmutation Neutronique du Silicium (DTN).....	10
I.6.1 Principe de la technique DTN .....	11
I.6.2 Avantages et Inconvénients de la technique DTN -Si.....	12
I.7 Calcul théorique.....	12
I.7.1 Détermination de la concentration du phosphore <sup>31</sup> P.....	13
I.7.2 Détermination de la relation entre la résistivité et la fluence.....	13
I.7.3 Estimation du temps d'irradiation.....	14
I.8. Créations des défauts par DTN dans le silicium.....	15
I.8.1 Génération des défauts lors de l'irradiation.....	16
I.8.2. Les différents types de défauts ponctuels.....	16
a. Lacune ponctuelle.....	16
b. L'atome interstitiel.....	17
c. L'atome de substitution.....	18
d. Bi-lacune.....	18
I.9 Mécanisme d'interaction des défauts.....	19
I.9.1 Interaction lacune V- défauts.....	20

I.9.2 Interaction Silicium Interstitiel $\text{Si}_\text{I}$ - Défauts.....	21
I.10 Les Caractéristiques et les bandes d'absorption de quelques défauts d'irradiation..	22
<b>Références</b> .....	23

## **Chapitre II : Techniques Expérimentales**

II Introduction .....	25
II.1. Procédure expérimentale.....	25
II.1.1 Description du réacteur ES-SALAM.....	25
II.1.2 Description des plaquettes de silicium.....	25
II.1.3 Procédure de nettoyage des pastilles de silicium.....	26
II.1.4 Introduction des pastilles dans le cœur du réacteur.....	26
II. 2 Traitement thermique.....	28
II. 3 Moyens de caractérisation mis en œuvre.....	29
II.3.1 La diffraction des rayons X (DRX).....	29
II. 3.1.1 Principe de la loi de Bragg .....	30
II. 3. 2 La spectroscopie Raman.....	32
II. 3.2.1 Principales informations extraits d'un spectre Raman.....	33
II. 3.3 Microscopie à Force Atomique (AFM) .....	34
II. 3.4 Spectrophotométrie UV-Visibles.....	35
II. 3.5 La spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR).....	37
II. 3. 6 Caractérisation électriques .....	38
II.3.6.1 Méthode des quatre pointes.....	38
II.3.7 Méthode des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence.....	39
<b>Références</b> .....	41

## **Chapitre III : Résultats et Discussions des propriétés structurales et topographiques des échantillons du silicium dopés par transmutation neutronique**

III. Introduction.....	43
III.1 Analyse structurale.....	43
III.1.1.1 Analyse par diffraction des rayons X(XRD).....	43
III.1.1.2 Le paramètre de maille.....	47
III.1.2. Analyse par spectroscopie Raman.....	49
III.2. Analyse topographique.....	51
III.2.1Analyse par Microscope à Force Atomique(AFM).....	51
<b>Références .....</b>	<b>54</b>

## **Chapitre IV : Résultats et Discussions des propriétés électriques et optiques des échantillons du silicium dopés par transmutation neutronique**

IV. I Introduction .....	56
IV.1 Caractérisation électriques.....	56
IV.1.2 Mesure de la résistivité (Effet du temps d'irradiation).....	56
IV.1.3 Evolution de la résistivité en fonction de la fluence neutronique.....	57
IV.1.4 Evolution de la résistivité en fonction de la température de recuit.....	58
IV. 2 Caractérisation par la spectroscopie (FTIR).....	61
IV.2.1 Défauts introduits par irradiation neutronique.....	61
IV.2.2 Identification du centre VO ( $829\text{cm}^{-1}$ ).....	62
IV.2.3 Identification du centre VO <sub>2</sub> .....	63
IV. .3 Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	65
IV.3.1 Bi-lacune et le bord d'absorption.....	65
IV.4 Analyse par Photoluminescence.....	67
IV.4.1 L'effet de la fluence neutronique et de la température de recuit.....	67
<b>Références .....</b>	<b>70</b>
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>73</b>

## Introduction

Le silicium est le semi-conducteur le plus utilisé dans l'industrie microélectronique et dans de nombreux domaines du fait de son abondance naturelle et son faible coût de production comparé à d'autres semi-conducteurs. Il est considéré depuis de nombreuses années comme le matériau de privilège que ce soit sous forme cristalline, ou sous forme de nanostructures pour un grand nombre d'applications.

A l'état intrinsèque, les semi-conducteurs auraient de très peu d'application. Grâce à l'incorporation judicieuse d'impuretés (dopage des semi-conducteurs), les propriétés électriques, optiques et même structurales sont modifiées les rendant ainsi plus pratiques. Dans le cadre de notre travail, nous avons travaillé sur l'incorporation d'atomes dopants dans le réseau cristallin du silicium par la technique de transmutation neutronique (NTD-Si).

En effet, le silicium dopé est le semi-conducteur le plus utilisé dans la fabrication des composants électroniques de puissance (diodes, thyristors,...). Plusieurs techniques de dopage de silicium sont utilisées; parmi ces techniques : l'implantation ionique, le dopage par diffusion et le dopage par transmutation neutronique. Le dopage du silicium par transmutation neutronique est parmi les techniques les plus utilisées actuellement.

Cependant, lors de l'irradiation neutronique du silicium, plusieurs défauts sont créés. Ces imperfections introduisent des centres profonds et peu profonds dans la bande interdite du semi-conducteur causant ainsi une réduction de la mobilité des porteurs de charge et leurs durées de vie et la dégradation des performances des dispositifs associés. C'est à cause de cette dernière raison que l'étude des défauts (identification et estimation de leurs concentrations) dans les semi-conducteurs est essentielle dans la technologie des semi-conducteurs.

La présence des défauts dans un semi-conducteur a des effets énormes sur les propriétés du transport de charges électriques et les propriétés opto-électriques des dispositifs associés. La maîtrise de l'introduction d'impuretés et de création de défauts s'avère donc d'une très grande importance dans la fixation et l'optimisation des propriétés des semi-conducteurs. Ainsi, le développement de modèles théoriques et de méthodes expérimentales destinés à l'identification des défauts et la détermination de leurs propriétés s'est devenu une préoccupation majeure des fabricants. Le traitement thermique envisagé dans le cadre de cette thèse est l'une des techniques utilisées dans le traitement de défauts lors du dopage par transmutation neutronique.

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse est réparti en quatre chapitres. Le premier chapitre a une vocation purement introductive et il nous servira à positionner le contexte et définir les objectifs de cette thèse. Cette synthèse bibliographique va constituer, donc, une base à laquelle nous allons faire appel pour l'interprétation de nos résultats.

Dans le chapitre II, nous décrivons les techniques expérimentales qui nous ont permis de réaliser ce travail de thèse. Il est organisé en deux parties : dans la première partie nous allons décrire en détail la procédure expérimentale ainsi que les conditions de préparation et d'irradiations des échantillons ainsi que le recuit thermique, la deuxième est réservée à la présentation des principes des techniques expérimentales de caractérisation utilisées tout au long de ce travail, à savoir : la diffraction de rayons X, la microscopie à force atomique, la spectroscopie Raman, la spectrophotométrie UV-Visible, la spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier FTIR, la photoluminescence ainsi que la méthode des quatre pointes pour la caractérisation des propriétés électriques.

Dans le chapitre III, nous présentons et discutons l'influence de l'irradiation et la température de recuit sur les propriétés structurale et topographique du silicium irradié.

Le chapitre IV est organisé, lui aussi, en deux parties : la première traite l'identification des défauts créés lors du processus de dopage du silicium par le phosphore avant et après irradiation et leur aménagement par le recuit sous atmosphère inerte d'Argon dans un four approprié et la deuxième partie quant à elle consiste à étudier la variation de la résistivité du matériau en fonction de la température de recuit et la fluence d'irradiation par la technique des quatre pointes.

Finalement, nous présentons une conclusion générale qui met en relief les principaux résultats obtenus ainsi que nos perspectives pour l'avenir.

## I. Etat de l'art

Aujourd'hui, nous vivons dans l'ère des semi-conducteurs. Ces matériaux sont la pierre angulaire de l'ère de l'électronique fondée en 1947 avec l'invention du premier transistor. Ils constituent la base de la microélectronique et de l'optoélectronique actuelles, et seront sans aucun doute indispensables aux nanosciences de demain. Grâce à eux, il est devenu possible de stocker et de transporter le nombre souhaité de porteurs de charges. Contrairement aux métaux ayant une densité élevée de porteurs dans la bande de conduction à la température ambiante (quelques  $10^{22}\text{cm}^{-3}$ ), le nombre de porteurs dans un semi-conducteur peut être contrôlé par la température ou encore par son dopage. Cette étude porte sur le semi-conducteur qui reste pour le moment le plus répandu dans la microélectronique : le Silicium.

### I.1 Aperçus sur la physique des semi-conducteurs

Le mot semi-conducteur (SC) peut prendre plusieurs significations selon le contexte dans lequel il apparaît et suivant qui l'exprime. Au sens strict, c'est le nom donné à un matériau caractérisé par des propriétés physico-chimiques bien déterminées. Dans la vie quotidienne, le terme (SC) évoque l'ensemble des dispositifs et même des systèmes micro-électronique ou électronique construits avec des éléments semi-conducteurs. Par exemple, si on parle de l'application des semi-conducteurs dans l'industrie des machines, on entend par ceci les modules électroniques développés à partir de dispositif à (SC) qui servent à la mesure, au contrôle et au réglage d'une machine ou d'un appareil [1].

### I.2 Définitions phénoménologiques relatives aux matériaux semi-conducteurs

#### I.2.1 Conductivité électrique

Dans l'ensemble des corps solides, le (SC) se distingue par des propriétés particulières. L'expression (SC) suggère, qu'il s'agit d'un cristal qui conduit l'électricité mieux qu'un isolant et moins bien qu'un métal. La conductivité électrique ( $\sigma$ ) ou son inverse, la résistivité électrique, sont les paramètres physiques qui pour le spectre des corps solides présente l'un des plus vastes domaines de variation [1].

Les semi-conducteurs (SCs) ont des conductivités comprises entre  $10^{-6}$  et  $10^5 \text{ S.m}^{-1}$ . Il est à noter que la valeur de conductivité du silicium (Si) est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$  et entre  $10^{-6}$  et  $10^5 \text{ S.m}^{-1}$  pour l'arséniure de gallium (Ga As).

L'influence de la pureté des matériaux (SC) est primordiale pour la grandeur de la conductivité électrique. En général, la conductivité électrique dépend, en outre de la température, de la radiation électromagnétique, du champ magnétique et de toute forme d'irradiation et de défauts. Ce sont ces variations de la conductivité électrique, sous l'effet d'influence variées, qui font des (SCs) des matériaux importants pour l'électronique et ses applications.

### I.2.2 Effet de la température sur la conductivité électrique

Quand la température augmente, la conductivité d'un (SC) augmente. Selon le domaine de température considéré et selon l'état de pureté du matériau, elle augmente en suivant une loi exponentielle qui fait apparaître une énergie d'activité pouvant atteindre l'électron volt.

$$\sigma \sim \text{Exp} \left( -\frac{E}{KT} \right) \dots \dots \dots (I.1)$$

Dans cette dernière expression [1], T est la température absolue et K la constante de Boltzman. Dans l'ensemble des matériaux, les (SCs) constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés (SC) et la quantité relativement petite utilisée. Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les (SCs) interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques. Parmi les (SCs), le silicium joue un rôle prépondérant. Sa technologie et sa connaissance ont atteint des niveaux inégalés [1].

### I.3 Le Silicium

Le Silicium constitue l'un des principaux éléments de l'argile, des sols et des roches, sous forme de feldspaths, d'amphiboles, de pyroxènes et de pierres semi-précieuses (**Fig. 1(a)**). 28,2 % de l'écorce de notre planète est composée de ce minéral (**Fig.1(a)**) [2, 3].



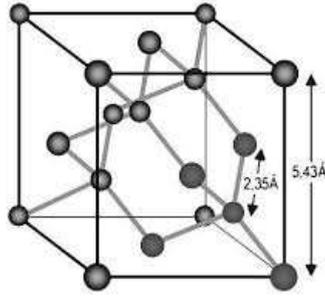
**Figure1 :** (a) Le minéral de la silice

(b) Lingots de silicium monocristallin

En fait le Si est presque aussi abondant que l'oxygène. Le Si est l'un des éléments essentiels en électronique, appuyé par le fait que la technologie actuelle permet l'obtention de Si pur à plus de 99,99999% (tirage Czochralski, zone fondue flottante) [4, 5]. De plus, il est aujourd'hui possible de fabriquer des monocristaux parfaits de silicium d'un volume de l'ordre du m<sup>3</sup> (**Fig.1(b)**).

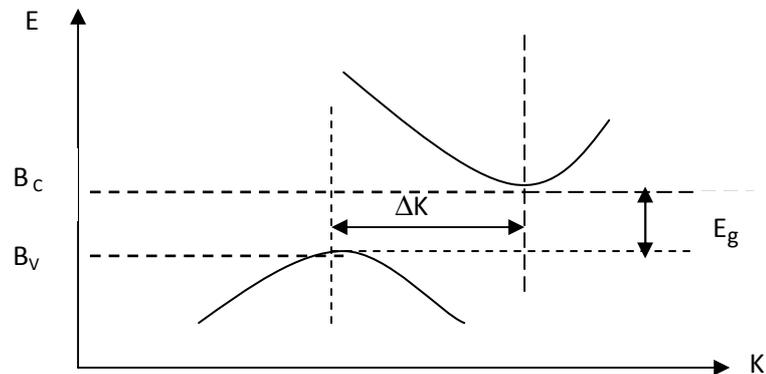
Le Si ainsi que les autres éléments de la colonne IV du tableau périodique (C, Ge) forment des cristaux covalents. Ces éléments génèrent des liaisons covalentes, avec leurs quatre atomes voisins, en mettant en commun leurs quatre électrons de valence. Les électrons de valence dans le cas du diamant ont une énergie de liaison importante, ce qui confère au diamant sa propriété d'isolant (ou plutôt de semi-conducteur à large bande interdite). Cette énergie est nulle dans le cas de l'étain, ce qui en fait un bon conducteur. Dans le cas du Si cette énergie a une valeur intermédiaire à température ambiante, faisant de lui semi-conducteur permettant des applications intéressantes.

Le réseau cristallin du Si est celui du diamant (**Fig. 2**). Il cristallise selon la maille diamant constituée de la superposition de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quart de la diagonale principale. Le paramètre de maille du silicium est 5.43 Å [6].



**Figure 2 :** Réseau du silicium.

Le Si est un semi-conducteur qui présente une structure de bandes d'énergie du type indirect, ce qui signifie que le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) ne coïncident pas dans l'espace du vecteur d'onde  $k$ . (**Fig. 3**). Lors d'une transition électronique entre le bas de la (BC) et le haut de la (BV) (recombinaison), ou le contraire (adsorption), il doit y avoir conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Dans un semi-conducteur à bande interdite directe (GaAs), on a la même valeur du  $k$ , la transition doit uniquement respecter le principe de conservation de l'énergie, ainsi l'énergie du photon émis, doit être égale à  $E_g$ .



**Figure 3 :** structure de la bande d'énergie du silicium cristallin.

Dans un semi-conducteur à bande d'énergie indirecte, le photon présente une quantité de mouvement trop faible, la transition électronique nécessite l'action des vibrations thermiques des atomes du réseau cristallin (phonons) pour que le principe de la conservation de la quantité de mouvement soit respecté. L'interaction des phonons est un phénomène lent.

Il en résulte que le temps moyen passé par l'électron dans la (BC) avant de rencontrer un trou et de se recombiner avec l'émission d'un phonon (la durée de vie radiative) est beaucoup plus grand dans les semi-conducteurs à transition indirecte. Pour le Si à température ambiante, le temps de vie radiatif est de l'ordre de la milliseconde. En comparant ce temps de recombinaison avec ceux des processus non-radiatifs (sans émission d'un phonon), qui sont typiquement de l'ordre de la nanoseconde, il est évident que la grande majorité des paires électrons-trou excités se recombinent par un mécanisme non-radiatif. Ainsi dans le cas du Si, le processus de recombinaison radiatif (avec émission d'un phonon) est très improbable. Le tableau suivant regroupe les propriétés physique du silicium [7, 8].

Propriétés	Valeurs
Largeur de la bande interdite (e V) à 300 K	1.12
Mobilité électronique ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V} / \text{sec}$ ) à 300 K	$\leq 1500$
Conductivité thermique ( $\text{watt}/\text{cm}^\circ\text{C}$ )	1.5

**Tableau 1 :** Propriétés physiques de Si.

#### I.4 Le monocristal de silicium

Le silicium monocristallin joue un rôle prépondérant en microélectronique. Les cristaux massifs de silicium sont les matériaux de base pour la fabrication de structure et de dispositifs à semi-conducteurs comme les circuits intégrés. De façon générale et au-delà de ses propriétés électroniques, le silicium est important car il est non toxique et abondant. Il est extrait de la silice  $\text{SiO}_2$  qui entre à plus de 50% dans la croûte terrestre. L'oxyde de silicium est stable, par opposition par exemple à l'oxyde de germanium  $\text{GeO}_2$  qui est soluble dans l'eau et se dissocie au voisinage de  $800^\circ\text{C}$ . Le couple semi-conducteurs (Si)/isolant ( $\text{SiO}_2$ ) est donc bien adapté aux structures des dispositifs de l'électronique [9].

## I.5 Dopage des semi-conducteurs

Le dopage consiste à introduire des impuretés dans le matériau. Si l'énergie des niveaux électroniques introduits par les impuretés est située dans la bande de conduction, on n'aura pas d'effets visibles. Par contre si elle est située dans la bande interdite, il y aura dopage. Deux cas se manifestent :

### a. Premier cas

Si l'énergie des impuretés est voisine du sommet de la bande de valence on parle de « niveau accepteurs ». Ces derniers sont susceptibles de s'ioniser négativement, c.à.d. de fournir un trou à la bande de valence. Ce sont en principe des atomes trivalents (3 électrons de valence), comme In, B, Ga. **Fig. 4(a).**

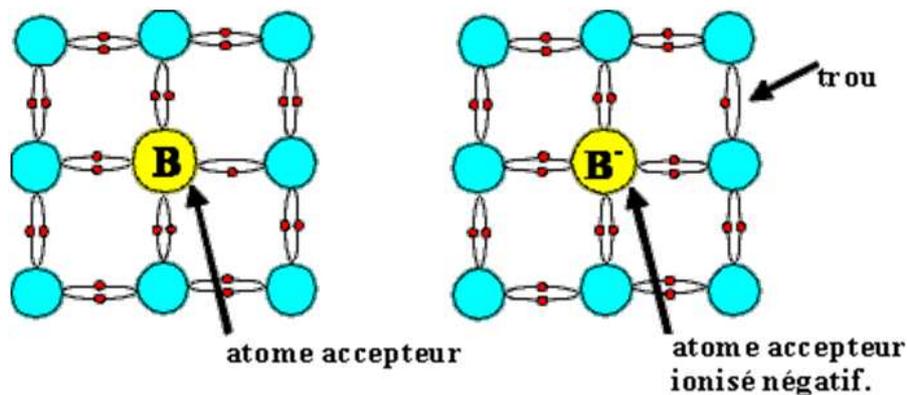


Figure 4 : Exemple de dopage du silicium (a) Dopage de type P

### b. Deuxième cas

Si le niveau d'énergie des impuretés est proche du bas de la bande de conduction, les impuretés peuvent alors s'ioniser positivement, c.à.d. donner un électron à la bande de conduction. Ces impuretés sont dites « atomes donneurs ». Ce sont en principe des atomes pentavalents (ayant 5 électrons de valence) comme Sb, As, P, ou Bi. **Fig. 4(b).**

Ces niveaux voisins des limites de la bande interdite sont parfois appelés « niveaux légers » ou « *shallow level* ».

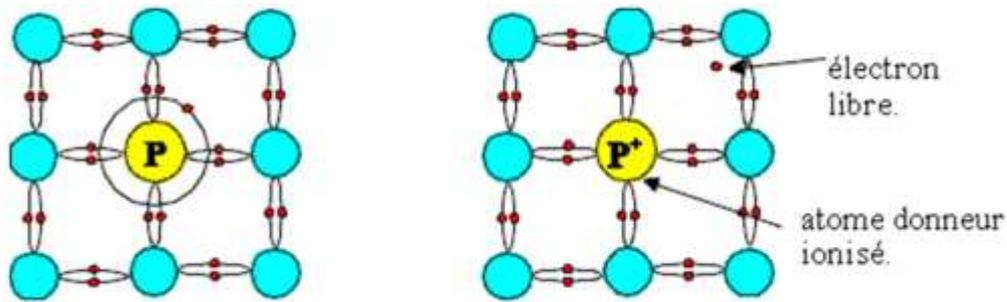


Figure 4 : Exemple de dopage du silicium (b) Dopage de type P

Donc, nous pouvons dire que certains types d'impuretés et de défaut affectent considérablement les propriétés électriques des semi-conducteurs.

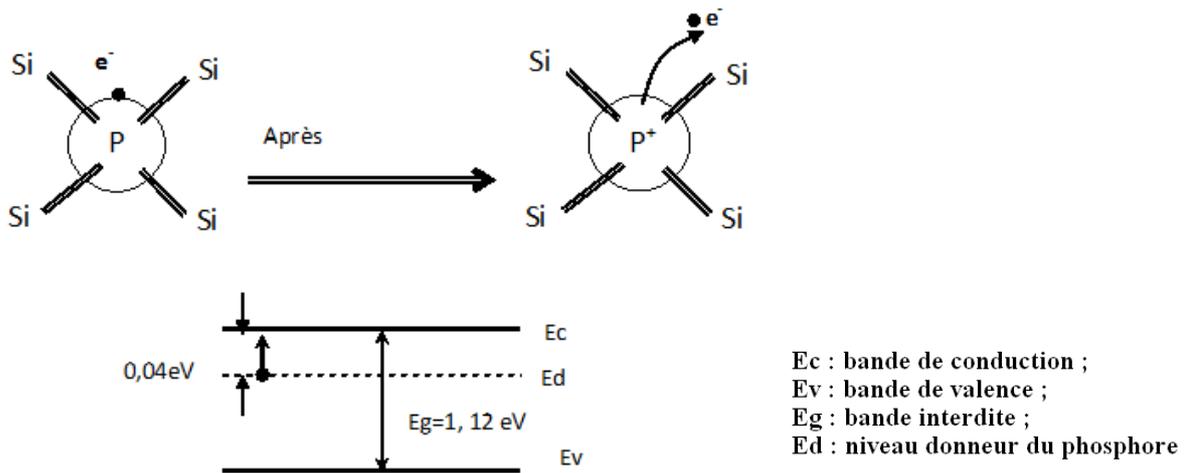
### I.6 Dopage par Transmutation Neutronique du Silicium (DTN)

La technique de dopage par transmutation neutronique du silicium (DTN) est celle qui nous intéresse le plus dans la présente étude. Elle consiste à irradier le (Si) dans le cœur d'un réacteur nucléaire. Ainsi, les isotopes  $^{30}\text{Si}$  du Silicium seront transmutés par la réaction  $(n,\gamma)$  pour donner des noyaux dopants du Phosphore  $^{31}\text{P}$ . Pour beaucoup de réacteur de recherche, l'irradiation de silicium est devenue une source importante de revenu. L'utilisation pratique des réacteurs nucléaires pour transmuter le silicium (Si) au phosphore (P) a commencé dans la moitié des années soixante-dix. Depuis, le silicium irradié a connu une large utilisation surtout dans la fabrication des composants électroniques tels que les thyristors, les diodes et les circuits intégrés etc. [10-12].

Le concept de base du dopage du silicium par la technique DTN à été discuté pour la première fois en 1961 par Tanenbaum Mills. Herman et Herzer [13] indiquent, en 1975, que les échantillons dopés par DTN montrent un dopage d'uniformité meilleure comparée aux autres techniques de dopage. C'est en 1976 que la production de silicium dopé par DTN a commencé à prendre de l'ampleur dans le domaine industriel. Ainsi, Hoas et Schnoller [14] montrent, en 1976, qu'un échantillon de silicium de 500 mm de longueur et de 125 mm de diamètre où même supérieurs à ces dimensions peut être irradié par divers types de réacteurs à neutrons thermiques.

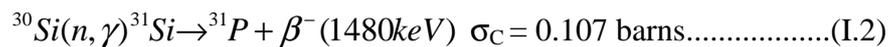
### I.6.1 Principe de la technique DTN

La technique DTN est basée sur la transmutation des noyaux de  $^{30}\text{Si}$  par la capture des neutrons thermiques en  $^{31}\text{Si}$  qui se désintègre par émission de particule bêta en donnant le  $^{31}\text{P}$  avec une demi-vie de 2.62 heures. Lorsqu'un atome de  $^{31}\text{P}$  est substitué dans le réseau du silicium (**Fig. 5**), il y aura un électron de valence en excès après que les quatre liaisons covalentes se soient établies avec les plus proches voisins. On peut admettre que les quatre premiers électrons participent à la bande de valence et l'électron restant sera très faiblement lié au réseau. Il pourra être facilement arraché au phosphore et devenir un électron libre. Cet électron participera à la conduction électrique laissant derrière lui un ion phosphore  $\text{P}^+$  fixe.

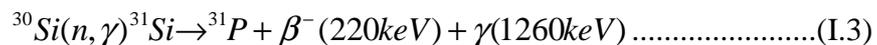


**Figure 5:** Bande d'énergie de silicium dopé.

La réaction principale de transmutation donnant naissance au phosphore ( $^{31}\text{P}$ ) dans la matrice de silicium est:



où bien



$\sigma_C$  est la section efficace de capture.

Sachant que le silicium naturel est composé de trois isotopes qui peuvent être transmutés par la réaction (n, $\gamma$ ) comme suit [15]:

<i>Isotope</i>	<i>Abondance</i>	<i>Réaction</i>	<i>Section efficace de capture</i>
$^{28}\text{Si}$	92.3%	$^{28}\text{Si} (n,\gamma)^{29}\text{Si}$	0.08
$^{29}\text{Si}$	04.4%	$^{29}\text{Si} (n,\gamma)^{30}\text{Si}$	0.29
$^{30}\text{Si}$	<b>03.1%</b>	$^{30}\text{Si} (n,\gamma)^{31}\text{Si}$	<b>0.107</b>

**Tableau 2:** Différents isotopes du silicium.

On remarque que seule la troisième réaction peut produire du  $^{31}\text{P}$  le dopant désiré. Les deux premières réactions ne font qu'augmenter relativement l'abondance du  $^{30}\text{Si}$ . Le but principal de l'irradiation du silicium est d'augmenter le nombre des atomes de phosphore dans la cible afin de diminuer sa résistivité initiale et obtenir une nouvelle résistivité.

### I.6.2 Avantages et inconvénients de la technique DTN-Si

La technique de dopage par transmutation neutronique (DTN) présente des avantages et des inconvénients lesquels peuvent être regroupés comme suit [6, 16] :

- La distribution uniforme du dopant dans la matrice du silicium ;
- La longue portée des neutrons dans la matière ;
- Faible variation axiale et radiale de la résistivité ( $\ll 3\%$ ) ;
- Bonne reproductibilité de la mesure de la résistivité axiale et radiale.

Les inconvénients de la technique DTN-Si :

- Coût d'irradiation;
- La réduction de la durée de vie des porteurs minoritaires;
- Les considérations radioactives.

**I.7 Calcul théorique**

Dans cette partie, nous allons entamer les calculs théoriques qui vont nous permettre la détermination de la résistivité ainsi que la concentration des atomes du phosphore.

**I.7.1 Détermination de la concentration du phosphore <sup>31</sup>P**

La concentration du phosphore <sup>31</sup>P généré par capture neutronique est donnée par [17]:

$$N_P = \int_0^{t_{ir}} \int_0^\infty N_{30} \sigma_{30}(E) \Phi(E, t) dE dt = N_{Si} \sigma_{30} \Phi_{th} t_{ir} \dots \dots \dots (I.4)$$

Le nombre d'isotopes du <sup>30</sup>Si transformés en <sup>31</sup>P peut être calculé facilement par l'équation suivante [17] :

$$N_P = N_{30} \sigma_{30} \Phi_{30} t_{ir} \dots \dots \dots (I.5)$$

Avec  $N_{30} = w \cdot \frac{\xi N_a}{A}$

Où

$N_{30}$  est le nombre d'atomes de l'isotope du <sup>30</sup>Si par cm<sup>3</sup>,

$\sigma_{30}$  est la section efficace de capture neutronique (égale à 0.13 barns),

$\Phi_{th}$  est le flux de neutrons thermiques (n/cm<sup>2</sup>. s),

$t_{ir}$  est le temps d'irradiation (s),

$w$  est l'abondance atomique (égale à 3.09%),

$\xi$  est la densité du Si (égale à 2.33g/cm<sup>3</sup>),

$N_a$  est le nombre d'Avogadro (égale à 6.023×10<sup>23</sup> atomes/mole),

$A$  est la masse atomique (28.06g/mole).

**I.7.2 Détermination de la relation entre la résistivité et la fluence**

Pour le silicium de type n, la résistivité (Ω.cm) est donnée par [17]:

$$\rho = \frac{1}{N_p \mu_e q_e} \dots \dots \dots (I.6)$$

Où,

$N_p$  est la concentration du phosphore  $^{31}\text{P}$  en atomes/cm<sup>3</sup>,

$\mu_e$  est la mobilité de transport des électrons dans la matrice du silicium,

(Égales à 1350 cm<sup>2</sup>/Vs) à 300 °K,

$q_e$  est la charge élémentaire, (égale à  $1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ ),

A partir des deux équations (I.7) et (I.8), on peut obtenir la résistivité du silicium dopé par le phosphore en fonction de la fluence, comme suit :

$$\Phi_{th} t_{ir} = K \left( \frac{1}{\rho_f} - \frac{1}{\rho_i} \right) \dots \dots \dots (I.7)$$

$$K = (N_{30} \sigma_{30} \mu_e q_e) \dots \dots \dots (I.8)$$

Où

$\Phi_{th}$  est le flux de neutrons thermiques (n/cm<sup>2</sup>. s),

$\sigma_{30}$  est la section efficace de capture neutronique du  $^{30}\text{Si}$  en cm<sup>2</sup>,

$\rho_f$  est la résistivité finale de la cible en ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ),

$\rho_i$  est la résistivité initiale en ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ),

$t_{ir}$  est le temps d'irradiation (s),

$K$  est une constante de dopage (égale à  $2.74 \times 10^{19} \text{ n}\Omega/\text{cm}^3$ ).

On obtient la relation entre la fluence neutronique et la résistivité comme suit :

$$\Phi_{th} t_{ir} = 2.74 \times 10^{19} \left( \frac{1}{\rho_f} - \frac{1}{\rho_i} \right) \dots \dots \dots (I.9)$$

### I.7.3 Estimation du temps d'irradiation

Le temps d'irradiation du silicium est fonction du flux neutronique dans la position d'irradiation. La relation suivante donne une bonne estimation de ce temps :

$$t_{ir} = \frac{K}{\Phi_{th}} \left( \frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_f} \right) \dots \dots \dots (I.10)$$

Avec :

$K$  constante d'irradiation (égale à  $2.74 \times 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),

$\Phi_{\text{th}}$  est le flux de neutrons thermiques ( $\text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ),

$\rho_f$  résistivité demandé ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ),

$\rho_i$  résistivité initiale en ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ),

## I.8 Créations des défauts par DTN dans le silicium

Plusieurs mécanismes résultants des irradiations contribuent au déplacement des atomes du silicium de ses positions initiales (position avant irradiation), ces mécanismes sont les suivants :

- ✓ Collision élastiques neutrons rapide- atome du silicium;
- ✓ Les endommagements induits par les fissions gamma;
- ✓ Les collisions entre les neutrons et les particules chargées ( $n, p$ ), ( $n, \alpha$ ), ( $n, \dots$ );
- ✓ Les endommagements induits par les gammas et les betas.

Ces mécanismes conduisent à des modifications importantes au niveau micro et macroscopique de l'échantillon irradié :

- Les déformations microscopiques
  - Diffusion accélérées ;
  - Transformation de phase ;
  - Changement des propriétés mécaniques et physiques.

Ces changements qui peuvent apparaître dans la bande interdite constituent des niveaux profonds et peu profonds (*deep level and shallow level*). Ces derniers ont un effet sur les propriétés de transport des charges électriques, et par conséquent, sur les performances des dispositifs associés.

## I.8.1 Génération des défauts lors de l'irradiation

Les défauts ponctuels peuvent être mobiles à basse température et diffuser à travers le cristal, avant de se recombinaison ou de s'agglomérer en défauts complexes comportant plusieurs lacunes ou interstitiels.

Les défauts de la structure couramment rencontrés dans les cristaux sont les trois types suivants:

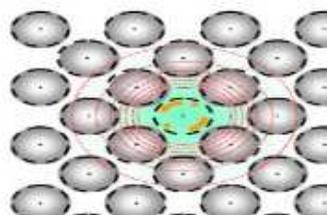
1. Les défauts ponctuels qui sont de l'ordre de grandeur du volume d'un atome;
2. Les défauts linéaires ou dislocations qui sont des perturbations de la structure du cristal situées le long d'une ligne d'atome ou d'une rangée réticulaire;
3. Les défauts bidimensionnels ou défauts plans mettant principalement en jeu des imperfections comme celles situées à l'interface séparant deux cristaux.

## I.8.2 Les différents types de défauts ponctuels

### a. Lacune ponctuelle

La lacune notée  $V$  (pour *Vacancy* en anglais) qui correspond à un atome manquant dans un réseau cristallin parfait (**Fig.6**). La formation d'une lacune engendre quatre liaisons pendantes. Ces liaisons pendantes peuvent former de nouvelles liaisons avec les atomes voisins, entraînant des déplacements atomiques des proches voisins aussi appelés relaxation du cristal.

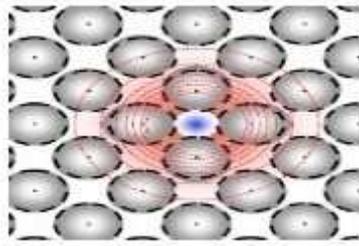
Les lacunes peuvent se déplacer sur une longue distance avant de se recombinaison avec un auto-interstitiel, ou d'être capturés par une impureté [18].



**Figure 6:** Représentation de la lacune ponctuelle.

## b. L'atome interstitiel

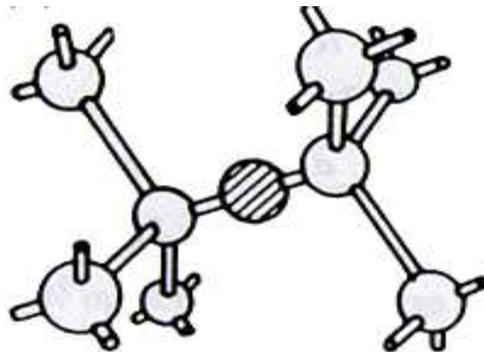
L'atome étranger s'insère dans les espaces vides du réseau (**Fig.7**). La taille de l'atome étranger est en général inférieure à celle de l'atome de réseau.



**Figure 7 :** Représentation d'atome étranger en insertion.

L'atome interstitiel est un atome supplémentaire qui vient s'insérer dans un vide du réseau entre les atomes. Bien qu'un atome puisse se loger dans les interstices d'une structure compacte, lorsqu'il s'agit d'un même atome que ceux du réseau, la distorsion produite est importante. L'énergie nécessaire pour placer un atome en position interstitielle est élevée. Il est impossible, contrairement aux lacunes, de déterminer a priori quels sont les positions stables d'interstitiels dans la maille d'un cristal. Cependant, il est raisonnable de penser que les interstitiels se retrouveront à des sites présentant des symétries élevées où l'énergie électronique sera minimum.

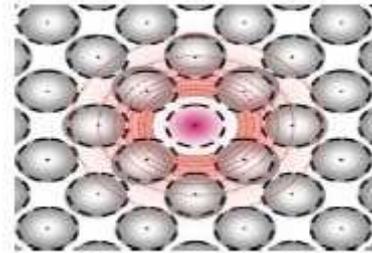
La position la plus simple de l'interstitiel, la position lien centré, est illustrée dans la (**Fig.8**).



**Figure 8:** Structure de l'interstitiel simple.

### c. L'atome de substitution

L'atome de substitution est une impureté en site substitutionnel. Il s'agit d'un atome étranger, prenant la place d'un atome de silicium sur un site du réseau du silicium, (**Fig.9**). La position régulière d'un atome occupée par un atome étranger est en général de même taille que celle de l'atome du réseau.



**Figure 9** : Représentation d'atome étranger en substitution.

Ces deux types de défauts simples sont relativement mobiles et peuvent se combiner pour former d'autres défauts ponctuels tels que la bi-lacune et le di-interstitiel, composés respectivement de deux lacunes et de deux interstitiels liés entre eux.

Ces défauts peuvent par la suite s'agglomérer lors d'un recuit thermique pour former des défauts étendus en 1-dimension (dislocations), 2-dimensions (boucles de dislocations) ou 3-dimensions (cavités, nano bulles), composés de dizaines voire de centaines ou de milliers de lacunes ou d'interstitiels.

### d. Bi-lacune

Une bi-lacune est formée par le retrait de deux atomes voisins dans la maille. La structure géométrique de la bi-lacune est elle aussi influencée par son état de charge et subit des distorsions tout comme la lacune simple (**Fig.10**).

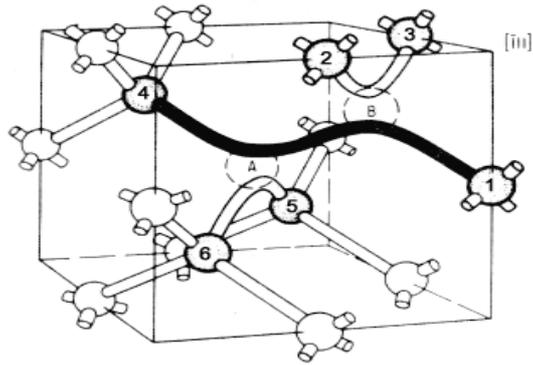


Figure 10: Structure de la bi- lacune dans le silicium.

**01.9 Mécanisme d’interaction des défauts**

Lors de l’irradiation d’un semi-conducteur, plusieurs défauts sont créés (défauts ponctuels et défauts de structure). Ces défauts constituent des centres profonds dans le gap du semi-conducteur. Ces derniers peuvent agir comme des centres de piégeage, de recombinaison de porteurs de charge, ou comme des centres de génération de porteurs de charge.

Sous l’irradiation neutronique, les défauts primaires créés dans le silicium sont le silicium interstitiel  $Si_I$  et les lacunes  $V$ . Ces deux défauts ponctuels sont instables, et ils s’annulent selon la réaction suivante :



Ou :  $Si_I$  : Silicium interstitiel ;

$V$  : lacune ;

$R$  : recombinaison.

Le reste des lacunes et des  $Si_I$  (qui ne sont pas annulées) sont mobiles à température ambiante. Ces lacunes et ces interstitiels peuvent migrer vers les dislocations ou vers les surfaces, comme elles peuvent être capturées par d’autres défauts, constituant ainsi de nouveaux défauts.

Les défauts produits par le dernier processus sont classés en deux groupes : le premier regroupe ceux produits par l'association avec  $Si_I$  et le second ceux produits par l'association avec les lacunes.

### I.9.1 Interaction lacune V- défauts

Les défauts résultant de l'interaction lacune défauts dans le réseau cristallin du silicium sont : Les lacunes ( $V_2$ ), paire lacune oxygène interstitiel VO (dit le centre A) et paire lacune atome de phosphore VP (dit centre E).

- ❖ Les lacunes  $V_2$  sont produites selon la réaction suivante :

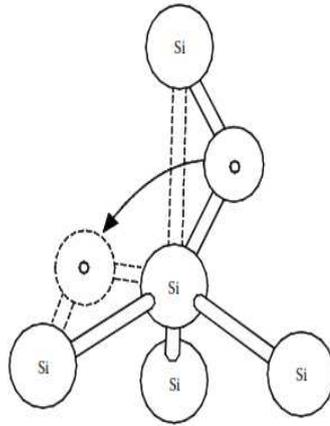


- ❖ Le centre E (VP) est formé par l'association d'une lacune et d'un atome de phosphore P situé dans une position substitutionnelle. Ce défaut est produit selon la réaction suivante :



- ❖ Le centre A (VO) est formé par la capture d'une lacune V par un atome d'oxygène situé dans un site interstitiel  $O_i$  (**Fig.11**) suivant la réaction :





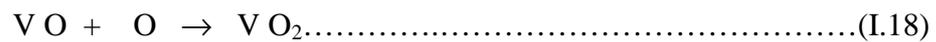
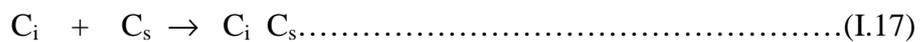
**Figure 11:** Centre A (VO<sub>i</sub>) dans le Silicium.

**I.9.2 Interaction Silicium Interstitiel Si<sub>i</sub>- Défauts**

Le silicium interstitiel peut interagir avec les impuretés situées dans des sites substitutionnels et les ramène à des positions interstitielles, en particulier, l’interaction Si<sub>i</sub> et le carbone substitutionnel :



Les défauts résultants des interactions cités ci-dessus, peuvent interagir avec d’autres impuretés, formant ainsi des défauts complexes plus stables. L’interaction avec l’oxygène interstitiel O<sub>i</sub>, le phosphore substitutionnel P et le carbone substitutionnel C<sub>s</sub> sont les plus appropriées.



## I.10 Les Caractéristiques et les bandes d'absorption de quelques défauts d'irradiation

Lors de l'irradiation du silicium et sous les effets des traitements thermiques, plusieurs défauts sont créés ; à savoir VO, O<sub>i</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>n</sub>O<sub>m</sub>,...etc.

Ces défauts sont caractérisés par leur concentration N<sub>t</sub>, leur niveau énergétique (position dans le gap) et leur section efficace de capture de porteurs de charges,...etc. Plusieurs travaux sont effectués par des chercheurs, dont le but est de caractériser et d'identifier le type de ces défauts ainsi que leurs évolutions avec les conditions expérimentales (flux d'irradiation, temps d'irradiation, température de recuits, temps de recuits,...etc.).

Quelques résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

$E_t - E_c$ [eV]	T recuit [°C]	$E_a$ [eV]	Défauts
-0.18	360	2.27	VO <sub>i</sub>
-0.30	297-347		V <sub>2</sub> O
-0.41	340	1.47	V <sub>2</sub>

**Tableau 3:** Les caractéristiques de quelques défauts d'irradiation dans le silicium [19].

$E_t - E_c$  : position du centre dans le gap du semi-conducteur,

T recuit : la température de l'annulation du défaut,

$E_a$  : l'énergie d'activation du défaut [20].

Dans le tableau 4, nous avons récapitulé les ondes d'absorption (*LVM ; Localised Vibrational Mode*) des défauts VO et V<sub>2</sub>.

Défauts	LVM	Références
VO	827, 828, 829	[21][22][23]
V <sub>2</sub>	1.8 μm	[23]

**Tableau 4 :** LVM des deux centres VO et V<sub>2</sub>.

## Références

- [1] Francis Levy « Physique et technologie des semi-conducteurs » collections, traité des matériaux presses polytechniques et universitaires romandes (1995).
- [2] Y. Quere, « Physique des matériaux » Edition Marketing, Paris (1988).
- [3] C. Kittel, « Introduction à la physique de l'Etat solide », Ed Dunod (1972).
- [4] G. C. Joyce, D. T. J. Hurle and Q.QA. E. Vaughan, « Novel Development of the Weighing Method for Automatic Czocharlski crystal Growth of Semiconductor”, Journal of crystal Growth 132, 1 (1993).
- [5] R. C. Chitick, J.H. Alexander, and H. S. Sterling, J. Electrochem. Soc. 116, 77 (1969).
- [6] S. M. Sze and Kwok K. Ng, “Physics of Semiconductor Devices”, Third Edition, John Wiley and Sons, New York (1981).
- [7] A. S. Grove, “Physics and technology of semiconductors”, Wiley, New-York, (1967).
- [8] Dietze, W., Keller, W., Muhlbauer, A., in: “Cristal, Grown, Proprieties and Applications, Vol. 5“, Springer Verlag, Berlin, p.1 (1981).
- [9] O. S. Andersen, Ph.D .Thesis, “Electrical properties of hydrogen-related defects in crystalline silicon”, (2002).
- [10] P.J. Kervalishvili, G. S Karmumidze, Sh Sh Shavelashvili, G.I. Kalandadze and S.O. Shalamberidze, “Semiconductor sensor for neutrons”, Sensors and Actuators A36, p43-45 (1993).
- [11] T. Maekawat, S. Inoue and A. Usami, Semicond. Sci. technol. 3, 645-653, (1988).
- [12] P.Kaminiski, R. Kozlowiski, E. Nossarzewska-Orlowska, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 186, 152-156, (2002).
- [13] M. Tanenbaum and A. D. Mills, J.Electrochen. Soc. Doi : 10.1149/1.2428036, vol. 108, p.171-176, (1961).
- [14] E. W. Hoas et al., IEEE Trans. On Elec. Devices, Vol.23, N°8, 803, (1976).
- [15] H. Foll, U. Gosele et B. O. Kolbesen.: J. Cryst. Growth 52, 907, (1981).
- [16] W.E. Haas and M. S. Schnoller, “Silicon Doping by Nuclear Transmutation”, Radiochemical Laboratory of Kraftwerk Union AG, Erlangen and Siemens AG, BGE1, 8 Munich 46, FR-Germany, (1975).

- [17] Jon M. Meese "Neutron Transmutation Doping in Semiconductors", University of Missouri Columbia Plenum Press. New York and London, (1978).
- [18] K. El Guermai, " les defaults de la structure cristalline", Rabat, (2012).
- [19] S. Pearton, J.W. Corbett, T.S.Shi, App. Phys A 43, 153-195, (1987).
- [20] M. Moll, H. Feick, E. Fretwurst, G. Lindstrom, C. Schutze, International Conference On Radiation Effects on semiconductors Materials, Detectors and Devices, Italy, March 6-8, (1996).
- [21] C. A. Londos, I. V. Antonova et al, J. Appl. Phys., Vol. 91. N°3 p. 1198-1203, (2002).
- [22] C. A. Londos and L. G. Fytros, J. Appl. Phys., Vol. 89.N°2, p.928-932, (2001).
- [23] N. Osmani, A. Boucenna, A. Cheriet, an IEEE journal, (DOI: 10.1109/WSMEAP.7338, 207, (2015).

## II. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre, les étapes et les conditions expérimentales de préparation des échantillons pour l'irradiation, puis nous décrivons brièvement les diverses techniques mise en œuvre pour leur caractérisation.

### II.1 Procédure expérimentale

#### II.1.1 Description du réacteur ES-SALAM

Le réacteur Es-Salam est un réacteur de recherche polyvalent (Multipurpose) dans lequel on crée et on entretient une réaction en chaîne pour obtenir des flux de neutrons en vue de leur utilisation à des fins d'expérimentation (d'où leur autre appellation : réacteur expérimental) et ce, sans que l'énergie libérée par la fission ne soit récupérée. Son champ d'action est vaste, depuis la recherche fondamentale, la recherche technologique, en passant par des expérimentations dans le domaine de la sûreté, de la production de radio-isotopes à usage médical ou industriel. Il offre un flux de neutron thermique nominal supérieur à  $10^{14}$  n/cm<sup>2</sup>.s pour une puissance maximum de 15 MW. Il constitue, ainsi, l'unique installation en Algérie capable de fournir de tel flux. Il comporte plusieurs canaux d'irradiation verticaux et horizontaux.

#### II.1.2 Description des plaquettes de silicium

Les échantillons de silicium utilisé dans ce travail ont été préparés dans le laboratoire d'applications des couches minces en France ayant les caractéristiques suivantes :

- Elaborées par la technique CZ avec un axe de croissance (100).
- La résistivité initiale est de l'ordre de  $0.5-2 \Omega \cdot cm$
- Leur dimension est  $1cm \times 1cm \times 375 \pm 15\mu m$ .
- Contiennent initialement des atomes de bore avec une concentration de  $\sim 10^{15} cm^{-3}$ .
- Ils contiennent l'oxygène et le carbone avec des concentrations  $10^{18}$  et  $10^{16} cm^{-3}$  respectivement.

### II.1.3 Procédure de nettoyage des pastilles de silicium

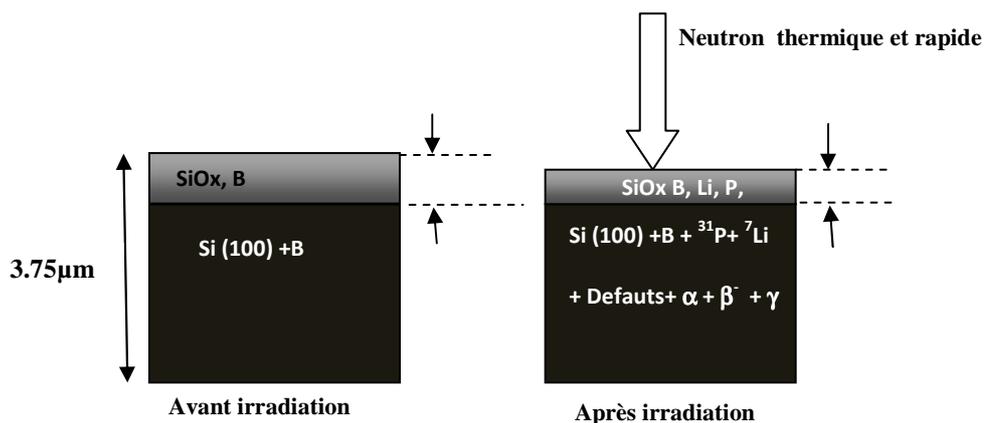
1. Préparé un bécher avec d'acide Fluorhydrique (HF) dilué jusqu'à 10% ;
2. Plongé l'échantillon dans la solution pendant 15sec ;
3. Rincer l'échantillon dans l'eau désionisée ;
4. Sécher l'échantillon avec de l'azote.

### II.1.4 Introduction des pastilles dans le cœur du réacteur

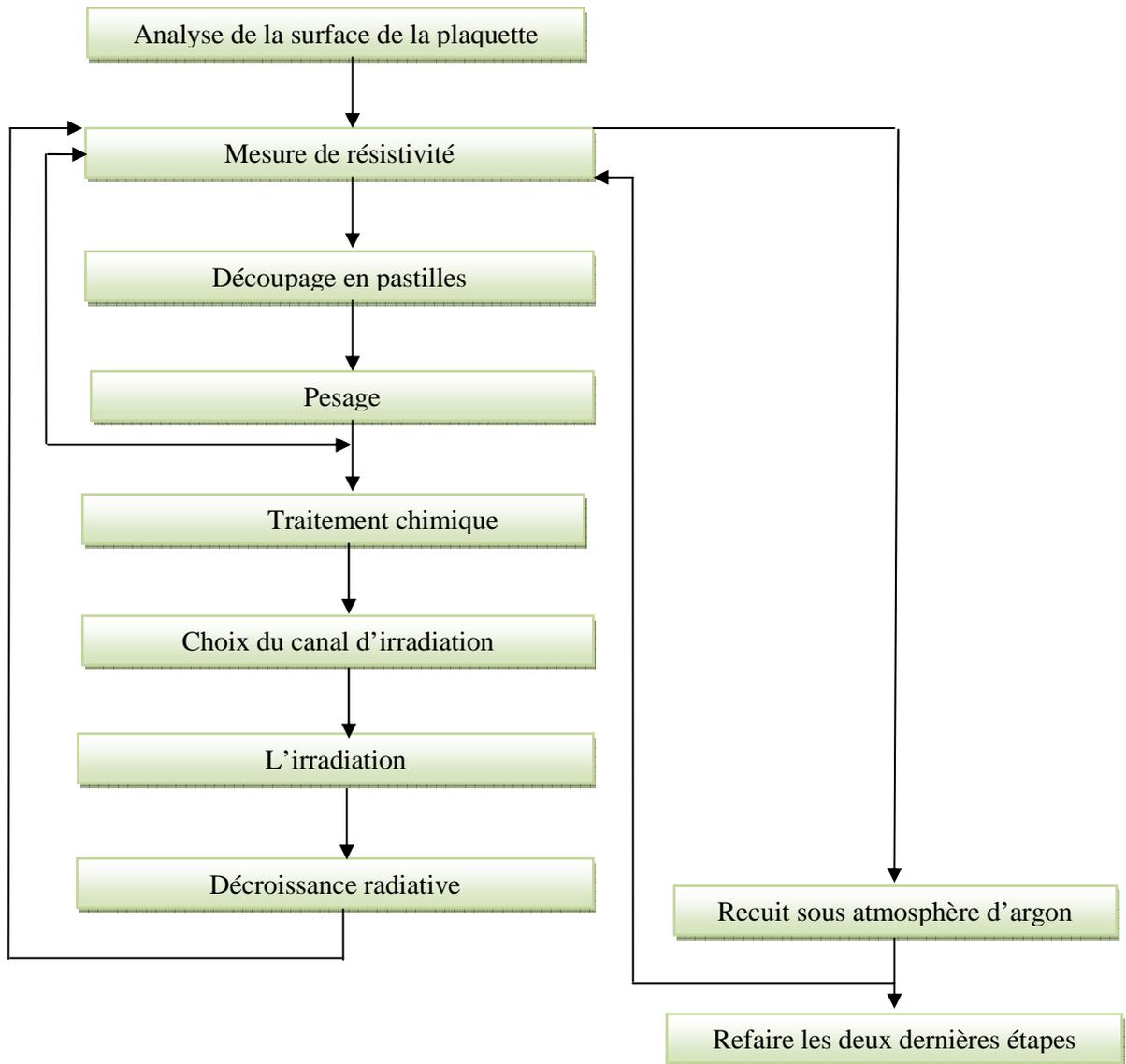
Après le nettoyage des échantillons et le choix des conditions expérimentales, les échantillons sont enveloppés dans du papier aluminium ultra pur pour les protéger de toute contamination avant d'être mis dans des capsules d'irradiation. Nous introduisons la capsule dans le canal d'irradiation, et une fois que le temps d'irradiation est terminé, les échantillons sont transférés dans un canal temporaire pour leurs refroidissements. Cette opération est réalisée par le biais du bras rotatif à partir du top-cabine du réacteur Es-Salam.

Les irradiations sont effectuées à une puissance de 8 MW, et des temps d'irradiation de 3 h, 8 h et 16 h, qui correspondent à une fluence variant entre  $10^{17}$  et  $10^{18} \text{ n/cm}^2$ .

La procédure expérimentale suivie durant la préparation des échantillons pour l'irradiation et rapporté sur le schéma ci-dessous (**Fig.1(a) et (b)**).



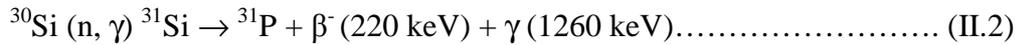
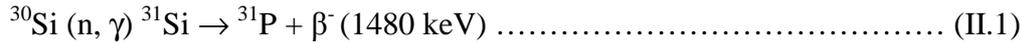
**Figure 1(a) :** Représentation de la procédure d'irradiation du Si type-p.



**Figure1(b) :** Les étapes expérimentales d'irradiation du silicium autour du réacteur Es-salam.

Quand on irradie un échantillon de silicium par un faisceau de neutron thermique, l'objectif principal est d'augmenter le nombre d'atome de phosphore (dopant) dans la cible afin d'obtenir une nouvelle résistivité plus faible.

Les réactions nucléaires obtenues après irradiation du silicium dopé au bore sont comme suit [1, 2-5] :



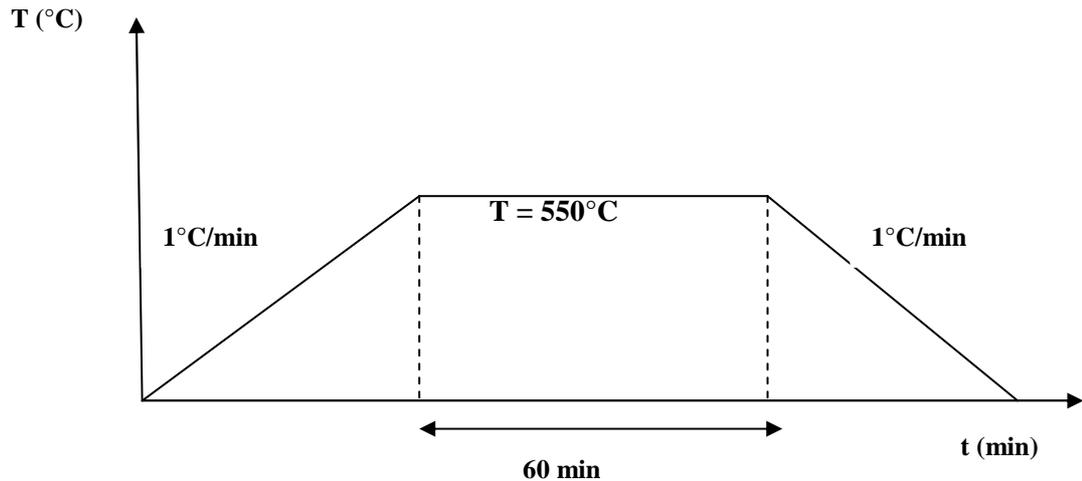
## II.2 Traitement thermique

Après le refroidissement, un recuit thermique est nécessaire afin de rétablir la structure cristalline des échantillons irradiés et améliorer leurs propriétés optoélectrique, et par conséquence celles des dispositifs associés et pour faire, on place les échantillons dans des capsules en quartz sous atmosphère d'Argon dans le but de subir un traitement thermique. Le recuit thermique est effectué, dans un four programmable de type **F6030CM-33-60**. (Voir **Fig.2**).



**Figure 2** : Montage expérimentale du traitement thermique.

La température de chauffage est généralement comprise entre 550°C, 750°C et 950°C. Pour le faire nous disposons d'un four de recuit de type multi- programmable (quatre programmes différents ayant plusieurs paliers). La température augmente progressivement avec une vitesse de 1°C/min jusqu'à T = 550°C puis se stabilise à cette valeur durant 60 minutes, notons que la température descend lentement avec une vitesse moyenne de 1°C/min (**Fig.3**).



**Figure 3:** Cycle thermique du recuit sous atmosphère inerte (Argon).

### II.3. Moyens de caractérisation mis en œuvre

Ce travail a nécessité l'emploi de techniques de caractérisation permettant de déterminer les propriétés électriques et optiques des échantillons de silicium irradiés et traités thermiquement (recuit) afin de cerner les phénomènes liés aux défauts créés. Nous allons, ainsi, rappeler brièvement le principe des techniques utilisées pour les caractérisations structurales, topographiques, optiques et électriques des échantillons. Il s'agit principalement de la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, les techniques de caractérisation de surface comme la Microscopie à Force Atomique (AFM) d'intérêt pour étudier la rugosité et pour voir la topographie de la surface, la spectrophotométrie UV-visible, la spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier FTIR, la Photoluminescence ainsi que la caractérisation des propriétés électriques par la méthode des quatre pointes.

#### II.3.1 La diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation rapide et non destructive destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, l'orientation privilégiée du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité et les défauts dans les cristaux.

Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques pour chaque groupe de plans réticulaires compris dans un échantillon.

Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné.

L'analyse des diagrammes est effectuée en utilisant les fiches JCPDS [6, 7] (*Joint Committee for Powder Diffraction Studies*) de l'*International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Ces fiches listent les positions des pics associés aux différents plans des composés dont la structure est connue (pics observés lors de mesures par DRX).

### II.3.1.1 Principe de la loi de Bragg

Le rayonnement X diffusé élastiquement par un échantillon cristallin présente des interférences constructives dans un nombre très limité de direction. Ce phénomène de diffraction est modélisé par la loi de Bragg [8] :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \cdot \lambda \dots\dots\dots (II.5)$$

Où

$d_{hkl}$  : désigne la distance inter-réticulaire des plans de la famille (hkl) ;

$\theta$  : est l'angle d'incidence pris à partir de la surface des plans (hkl) ;

$\lambda$  : La longueur d'onde des photons diffusés est fixée par la source qui produit les rayons X, généralement une source de cuivre ( $\lambda K\alpha = 0,15403$  nm) ;

n: l'ordre de diffraction.

La méthode généralement utilisée pour la caractérisation par DRX est la prise de mesure  $\theta$ - $2\theta$ , illustrée sur la **Fig 4**. Celle-ci consiste à recueillir au moyen d'un détecteur mobile le faisceau diffracté par un échantillon irradié à l'aide d'un faisceau de rayons X, celui-ci étant localisé à un angle  $\theta$  par rapport à la surface de l'échantillon. Les données recueillies sont présentées selon un diagramme, mettant en relation l'intensité des rayons X mesurée en fonction de l'angle  $2\theta$  entre la source et le détecteur [9].



**Figure 4 :** Diffractomètre X'Pert Pro.

Pour résumer, la diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présents dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentées;
- Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes;
- Intensité des pics : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle.

Nous avons effectué nos expériences au département de matériaux du Centre de Recherche Nucléaire de Birine. Nous avons utilisé un diffractomètre de type Philips X'Pert Pro avec une anode  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ).

## II. 3.2 La Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive d'observation et de caractérisation permettant l'analyse de la composition moléculaire et de la structure du matériau. C'est un phénomène physique de la diffusion de la lumière. Deux cas peuvent se présenter (**Fig 5**):

- ✓ Diffusion élastique ou diffusion Rayleigh : La fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente.
- ✓ Diffusion inélastique ou diffusion Raman: elle correspond à une différence de fréquence entre la lumière incidente et la lumière diffusée, due à un échange d'énergie entre le matériau et le faisceau monochromatique incident. L'ensemble des radiations générées par ce processus constitue le spectre de diffusion Raman du matériau.

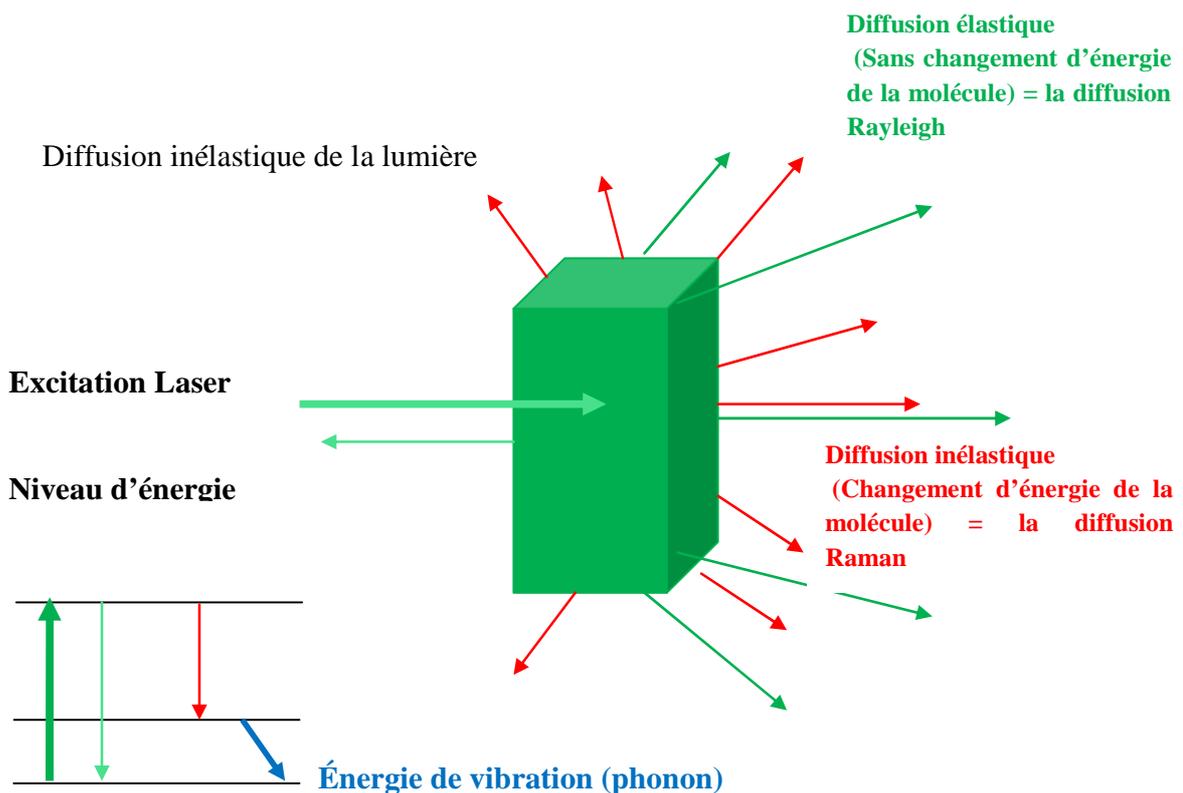
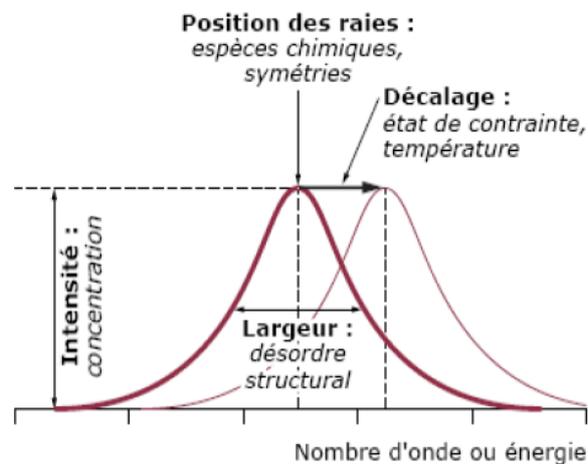


Figure 5 : Principe de la spectroscopie Raman [10].

### II.3.2.1 Principales informations extraites d'un spectre Raman

C'est une technique d'analyse universelle et très pratique ; elle peut être appliquée à tous les milieux (gaz, liquide, solide) et sans préparation préalable particulière. En outre, les renseignements fournis par l'analyse d'un spectre Raman sont nombreuses (**Fig6**) :

- ✓ La position des raies informent sur la nature des phases ou des composés chimiques présentent ;
- ✓ La position à mi-hauteur du pic renseigne sur la structure de l'espèce présente dans le matériau ;
- ✓ La hauteur du pic (intensité) peut fournir des informations sur la concentration de l'espèce ;
- ✓ Le déplacement des pics indique la présence de contraintes mécaniques ou de gradients de température.



**Figure 6** : Informations pouvant être extraites d'un spectre Raman [11].

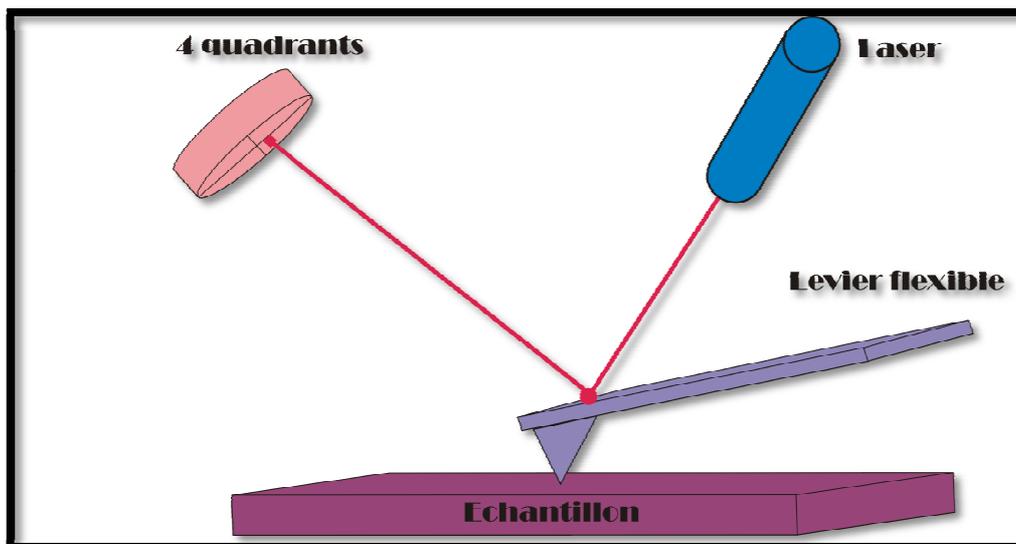
Les analyses de nos échantillons ont été effectuées au niveau de l'Université Montourie Constantine par un spectromètre Raman de type *Renishaw Invia*.

### II.3.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le microscope (AFM) permet de caractériser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle nanométrique. Le principe du microscope (AFM) repose sur la mesure des forces atomiques qui s'exercent entre une pointe d'un levier et la surface de l'échantillon (**Fig.7**).

Ces forces sont très faibles, de  $10^{-12}$  à  $10^{-6}$  N selon le cas, et elles sont de différentes natures : Vander Waals, coulombiennes et autres. Quand le système enregistre un changement dans la force entre la pointe et la surface, une tension est appliquée sur une céramique piézoélectrique, située sous l'échantillon, pour conserver une force constante et mesurer ainsi la topographie de la surface.

Son principe repose sur la mesure des interactions entre le matériau et une pointe microscopique. Un balayage de cette pointe permet alors de cartographier la surface du matériau étudié. [12- 14]



**Figure 7** : principe de fonctionnement d'un AFM.

Les analyses de nos échantillons ont été effectuées au niveau du laboratoire d'optique appliqué de l'Institut d'Optique et de Mécanique de Précision de l'Université Ferhat Abbas-Sétif à l'aide d'un Microscope à Force Atomique (AFM) de type *Pacific Nanotechnology* (**Fig.8**) en mode contact.

Ce microscope est caractérisé par une pointe en silicone de rayon de courbure égale 2 nm et d'un levier en nitrure de silicium dont : la constance de raideur  $K$  égale à 1 N/m, la fréquence de résonance égale à 1 Hz, la longueur  $L = 100 \mu\text{m}$ , la largeur  $w = 20 \mu\text{m}$  et l'épaisseur  $t = 1 \mu\text{m}$ .

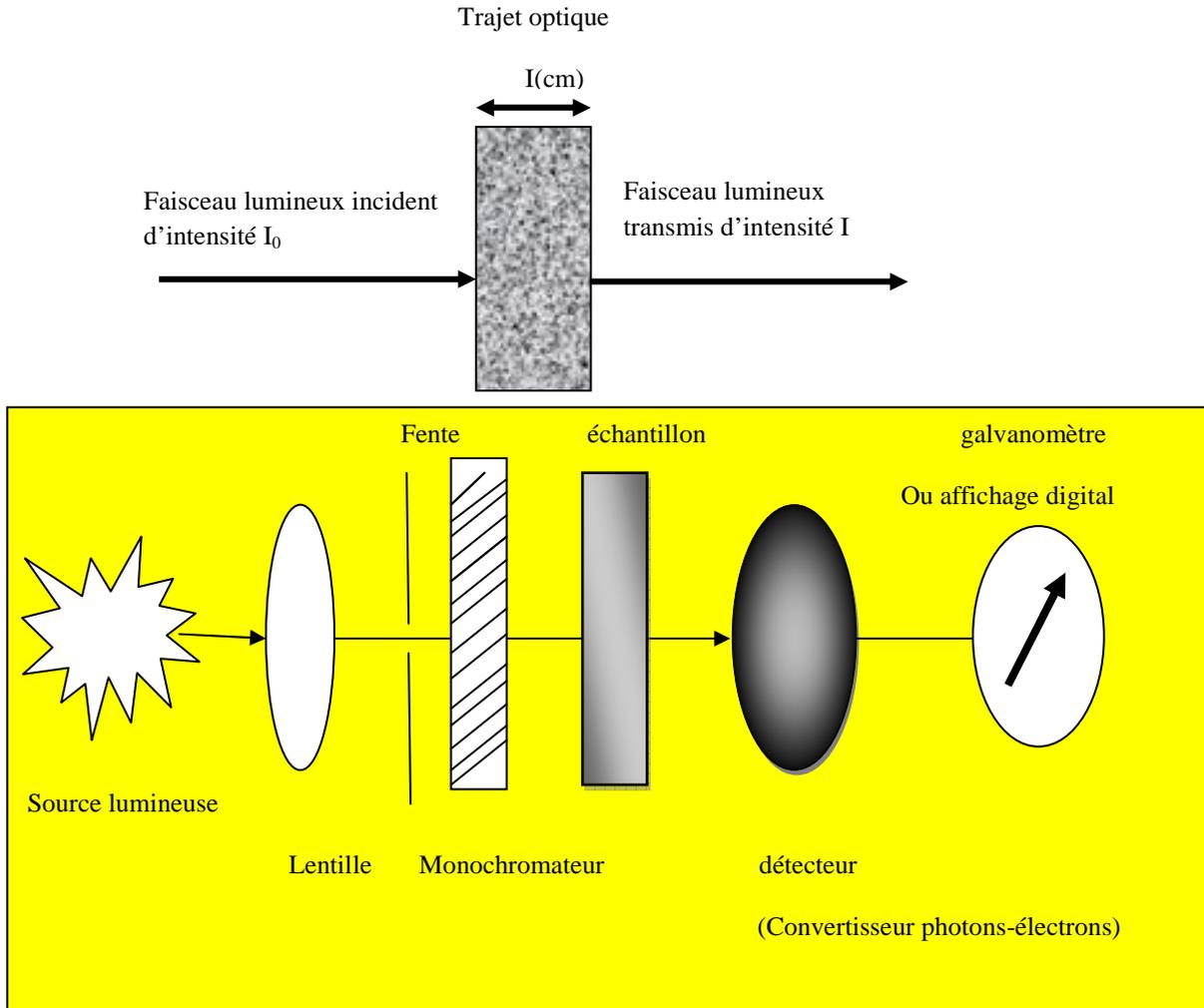
Le traitement des images obtenues a été effectué en utilisant un logiciel dit *Nano-Rul*.



**Figure 8:** Microscope à Force Atomique (AFM) de type *Pacific Nanotechnology*.

### II.3.4 Spectrophotométrie UV-Visibles

La spectrophotométrie ultraviolet-visible repose sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Le mode opératoire d'analyse diffère selon le type de la grandeur de transmittance total ( $T$ ) ou de réflectance totale ( $R$ ) à vouloir mesurer.



**Figure 9** : Principes de fonctionnement du spectromètre.

Pour la transmittance ( $T$ ), l'échantillon est placé entre une source lumineuse et un détecteur et on mesure le rapport entre  $I_0$  (l'intensité du faisceau lumineux incident) et  $I$  (intensité du faisceau lumineux transmis) (**Fig .9**).

Lors de l'absorption du quantum d'énergie, il ya transition électronique depuis l'orbitale moléculaire liante ou non liante remplie vers l'orbitale moléculaire anti-liante non remplie [15-17].

La transmittance en pourcentage peu être déduire selon l'équation suivante :

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} * 100 \dots \dots \dots (II.6)$$

Nous avons effectué nos expériences au niveau du Centre de Recherche Technologique des Semi-conducteurs (CRTSE). Cette analyse a été réalisée par un spectrophotomètre VARIAN type (Carry 500). C'est un instrument à double faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 200 à 3000 nm. La spectroscopie UV-Visible permet ainsi d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral.

### II. 3. 5. La spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie infrarouge (*FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) est basée sur l'existence de modes propres de vibration ou d'élongation de molécules dans l'infrarouge. Dans le domaine de la physique des semi-conducteurs, des impuretés dans un cristal peuvent être considérées comme des pseudo-molécules et présenter également des pics d'absorption dans l'infrarouge.

La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation optique non destructive, son objectif est d'obtenir des informations sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement, le type d'information obtenu dépendra de la sensibilité de l'appareillage et de la nature de l'échantillon (solide, liquide, gaz).

FTIR est une technique de caractérisation qualitative (l'identification des éléments à partir du spectre) et quantitative (elle donne des concentrations moyennes de chaque type d'impuretés dans l'échantillon). Son principe est basé sur la projection d'un faisceau lumineux sur la surface de l'échantillon sous examinaisons, une quantité de cette lumière est absorbée et le reste est transmis [18]. L'intensité de la lumière transmise est mesurée en fonction de la longueur d'onde. La fraction d'absorption est définie par l'absorbance A. cette dernière est donnée par la formule suivante :

$$A = \text{Log} \left( \frac{I}{I_0} \right) \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

Où  $I_0$  et  $I$  sont respectivement l'intensité de la lumière incidente et transmise.

Comme les différentes impuretés absorbent des différentes longueurs d'onde, donc chaque pic du spectre de transmission correspond à un type d'impureté, et la concentration de ces impuretés est déterminée par comparaison de ces pics avec les pics des échantillons à qui les concentrations sont connues. FTIR est une technique très sensible à l'oxygène interstitiel et le carbone substitutionnel. Ainsi dans un cristal de silicium, un atome d'oxygène en position interstitielle est caractérisé par un nombre d'onde de  $1106 \text{ cm}^{-1}$ . Un atome de carbone en position de substitution est caractérisé par un nombre d'onde de  $607 \text{ cm}^{-1}$ . L'existence de pics d'absorption infrarouge à ces nombres d'onde indique la présence d'impureté oxygène ou carbone [19].

### II.3.6 Caractérisation électriques

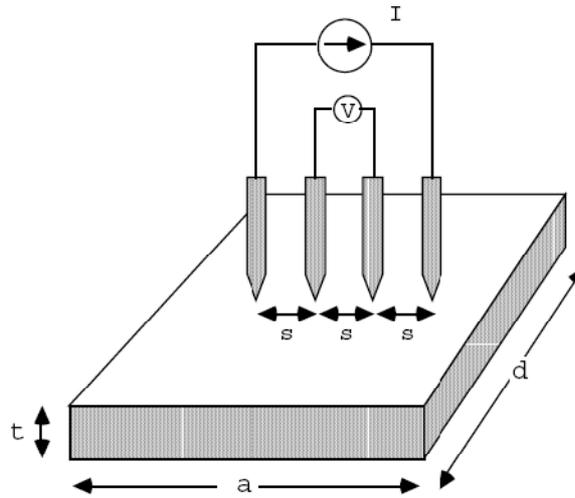
Elles permettent de déterminer la résistivité du matériau, Nous nous limitons, dans notre cas, la technique des quatre pointes pour mesurer la résistivité du silicium avant et après irradiation.

#### II.3.6.1. Méthode des quatre pointes

Une technique de caractérisation fonctionnelle électrique très courante est la mesure de résistivité  $\rho$  d'un échantillon semi-conducteur. Cette mesure s'effectue habituellement à l'aide d'un dispositif quatre pointes tels que celui décrit sur la (Fig. 10). Quatre pointes en tungstène séparées par une distance  $s$  sont placées à la surface de l'échantillon dont on veut déterminer la résistivité [20]. Les deux pointes externes permettent de faire circuler un courant  $I$  alors que l'on mesure entre les deux pointes centrales la différence de potentiel  $V$ . Si l'échantillon a une épaisseur  $t$  telle que  $t \ll s$ , la résistivité de l'échantillon est telle que

$\rho = R_s t$  où  $R_s$  est la résistance carrée (*sheet resistance*) dont l'unité est  $\Omega$ . Dans les conditions géométriques décrites, la résistance carrée s'exprime par :

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} \dots\dots\dots (II.8)$$



**Figure 10:** géométrie d'un montage de mesure de résistivité par quatre points.

### II. 3.7. Méthode de spectres d'émission et d'excitation de la luminescence

On appelle spectre d'émission (ou spectre de luminescence) la variation de l'intensité de l'émission (contenue dans un intervalle unitaire de longueur d'onde) en fonction de la longueur d'onde de cette émission.

Lors de la mesure de ce spectre, la longueur d'onde du rayonnement excitateur doit être fixée. Pour mesurer le spectre d'émission, on commence par fixer la longueur d'onde excitatrice désirée à l'aide du monochromateur d'excitation et on effectue un balayage dans le domaine spectral qui nous intéresse au moyen du monochromateur d'émission et en effectuant un balayage à l'aide du monochromateur d'excitation.

L'appareil utilisé permet de couvrir un domaine spectral large s'étendant de 350 nm à 550 nm le logiciel de fonctionnement de l'appareil permet de régler de nombreuses paramètres intervenant lors des mesures entre autres la vitesse de balayage, la largeur des fenêtres des monochromateurs (2.5, 5, 10 nm) et la tension du photomultiplicateur.

Ce spectromètre est doté d'un accessoire qui nous a permis de mesurer les spectres de luminescence d'échantillons de formes divers (poudre, monocristallin, couche mince). La spectroscopie de luminescence est une autre technique utilisée pour l'étude de nos échantillons avant et après irradiation.

Elle consiste à mesurer principalement les spectres d'excitation et d'émission de luminescence. Ces mesures ont été faites à l'aide du spectromètre de luminescence *Perkin Elmer LS 50 B* (**Fig.11**), piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé *FL WinLab*.

Nous avons effectué nos expériences au département de laser du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).



**Figure 11** : Spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer.

## References

- [1] M. Tanenbaum and A.D. Mills, J. Electrochem. Soc., Vol. 108, p. 171-6. (1961).
- [2] Glenn F. Knoll, "Radiation Detection and Measurement", Third Edition. (2000).
- [3] Taylor, H. J. and M. Goldhaber, Detection of nuclear disintegration in a photographic emulsion. *Nature* 135 (3409): 341. (1935).
- [4] Kitaguchi, H., H. Miyai, S. Izumi, and A. Kaihara, Silicon semiconductor detectors for various nuclear radiations. *IEEE Nucl. Sci. Symp. Med. Imag. Conf. 2*: 828–832. (1995).
- [5] Kitaguchi, H., H. Miyai, S. Izumi, and A. Kaihara, Silicon semiconductor detectors. (1996).
- [6] Standard X-ray Diffraction Powder Patterns C 13.44: 25/sec 18, univ. of arizona (1981).
- [7] Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997): Yeh, C., Lu, Z.W., Froyen, S., Zunger, A., Phys. Rev. B: Condens. Matter, **46**, 10086, (1992).
- [8] C. Kittel, « Introduction à la physique de l'Etat solide », Ed Dunod (1972).
- [9] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction" A Volume in addition Wesley Series in Metallurgy and Materials (1959).
- [10] P. Colomban "Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes, techniques de l'ingénieur, RE 5-2, 04-(2002).
- [11] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature* 121, 501-502(1928).
- [12] <http://fabrice.detrez.free.fr/Doc/AFM.pdf>
- [13] Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Application, G. Haugstad, John Wiley, Inc (2012).
- [14] AFM Express. Guide Pratique pour la Microscopie à Force Atomique-Exploitation du Nanomonde, G. Francius, presses Universitaires de Nancy (2011).
- [15] <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/lafont/spectro/C1.html>.
- [16] Technique expérimental en chimie, Anne Sophie Bernard et al, Dunod, (2012)
- [17] Meyer R. et Denier C. Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet- *Bull. Un. Phys.*, 784, p. 895-908, (1996)
- [18] J. M. Hollas Spectroscopie. Dunod. Paris (2003).

[19] M. Dalibar et L. Servant, Technique de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, p2. 845.

[20] B. G. Yagobi, "Semiconductor materials: an introduction to basic principles", Kluwer Academic-Plenum Publishers, New York p. 17, (2003).

### III. Introduction

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'influence de l'irradiation et de la température de recuit sur les propriétés structurales et topographiques du CZ-Silicium (CZ-Si) dopé par transmutation neutronique.

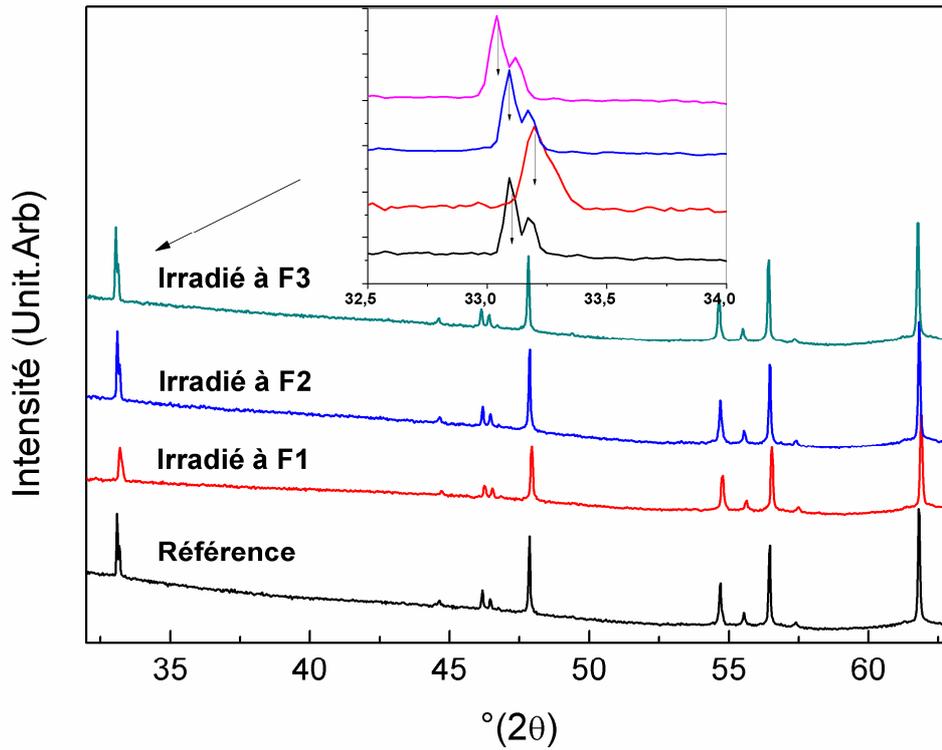
#### III.1 Analyse structurale

##### III.1.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (XRD)

Les **Figs1-5** représentent les spectres XRD des échantillons du (CZ-Si), avant et après irradiation pour différentes fluences neutroniques  $F_1 = 0.74 \times 10^{18}$ ,  $F_2 = 1.98 \times 10^{18}$  et  $F_3 = 1.98 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> et après un traitement thermique à différentes températures (550 °C, 750 °C et 950 °C) respectivement.

Le pic de diffraction (200) du silicium a été choisi pour étudier l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la fluence neutronique et la température de recuit. En effet, la **Fig.1** montre qu'avant irradiation l'échantillon présente un pic (200) intense étroit.

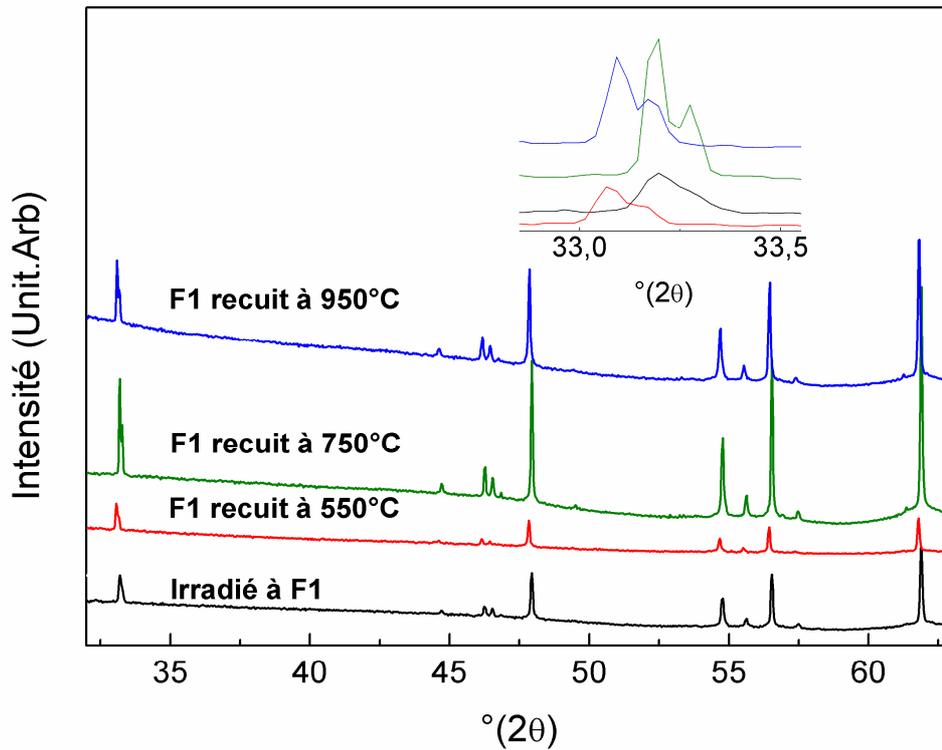
Nous remarquons que l'échantillon irradié pour une fluence  $F_1$  a vu une diminution de l'intensité de son pic de diffraction (200). Après l'augmentation de la fluence neutronique de  $F_2$  à  $F_3$ , le pic a rejoint la position de l'échantillon de référence avant irradiation ( $F = 0$  et pas de recuit). Ainsi, il peut être envisagé que l'augmentation du temps d'irradiation contribue à l'augmentation de la température de l'échantillon in-situ, ce qui a comme effet la restauration de l'état originel de l'échantillon (Chauffage pendant l'irradiation). Mais il est certain que la position et l'intensité du pic (200) est étroitement dépendante de la température de recuit.



**Figure 1 :** Spectre de diffraction des rayons X des échantillons du Si type-p avant et après irradiation à différente fluences neutronique.

En effet, après un recuit à 550 °C de l'échantillon irradié à  $F_1$ , on remarque que l'intensité du pic diminue comparativement à l'échantillon de référence **Fig.2**.

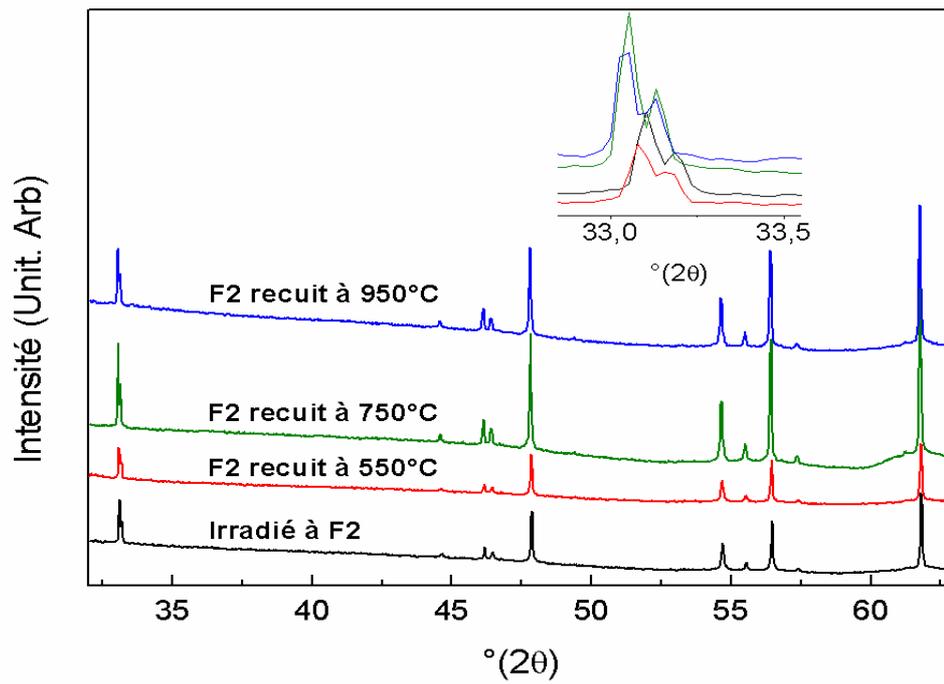
Pour un recuit à 750 °C et 950 °C, l'intensité du pic augmente. De plus, on observe qu'en fonction de la température de recuit, la position de pic de diffraction se décale vers la gauche ou vers la droite autour du pic de l'échantillon de référence.



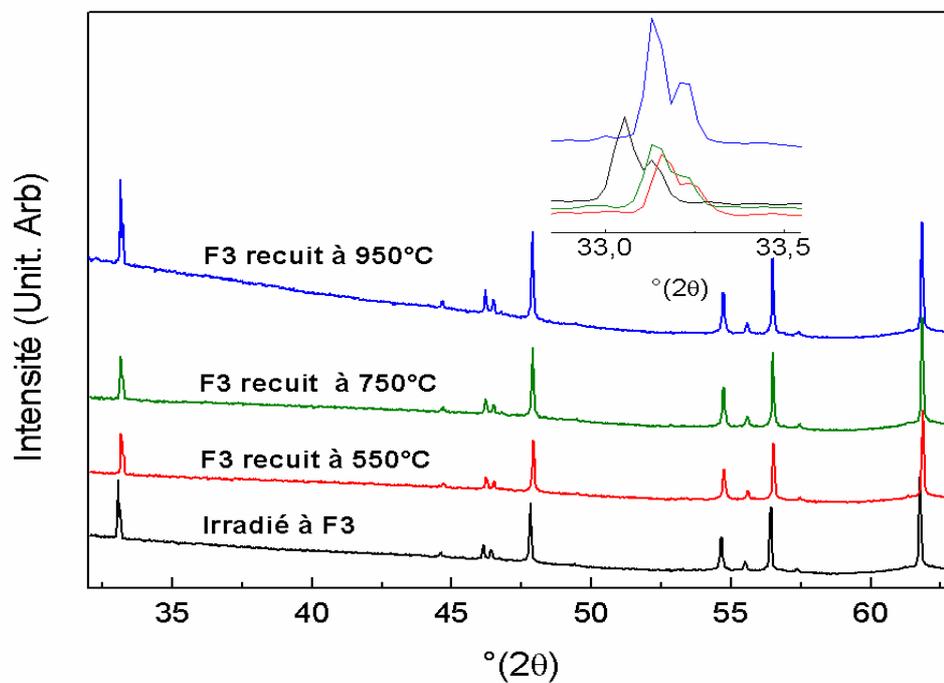
**Figure 2 :** Spectre de diffraction des rayons X des échantillons du Si type-p après irradiation à  $F_1$  et recuit à différente température (550 °C, 750 °C et 950 °C).

Cependant, après irradiation à  $F_2$ , nous observons une augmentation de l'intensité du pic avec un déplacement vers la gauche en fonction de l'augmentation de la température de recuit **Fig.3**.

D'autre part, après un recuit de l'échantillon irradié à  $F_3$ , on note une diminution de l'intensité pour 550 °C et 750 °C et une augmentation pour 950 °C, accompagnée d'un déplacement prononcé vers la droite **Fig.4**.

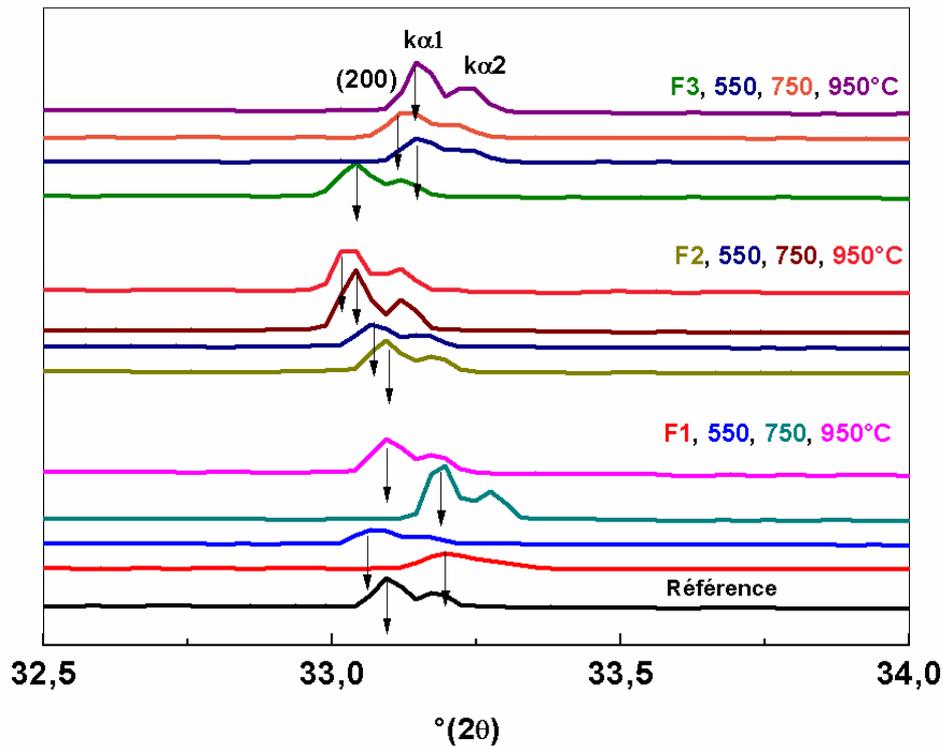


**Figure 3 :** Spectre de diffraction des rayons X des échantillons du Si type-p après irradiation à F<sub>2</sub> et recuit à différente température (550 °C, 750 °C et 950 °C).



**Figure 4 :** Spectre de diffraction des rayons X des échantillons du Si type-p après irradiation à F<sub>3</sub> et recuit à différente température (550 °C, 750 °C et 950 °C).

La Fig.5 illustre les effets des irradiations et des recuits



**Figure 5 :** Spectre de diffraction des rayons X des échantillons du Si type-p avant et après irradiation à différentes fluences et recuits à différentes températures (550 °C, 750 °C et 950 °C).

- Pour la fluence  $F_1$ , nous observons des décalages vers la droite et vers la gauche.
- Pour la fluence  $F_2$ , le décalage est vers la gauche.
- Pour la fluence  $F_3$ , le décalage est vers la droite.

### III.1.1.2 Le paramètre de maille

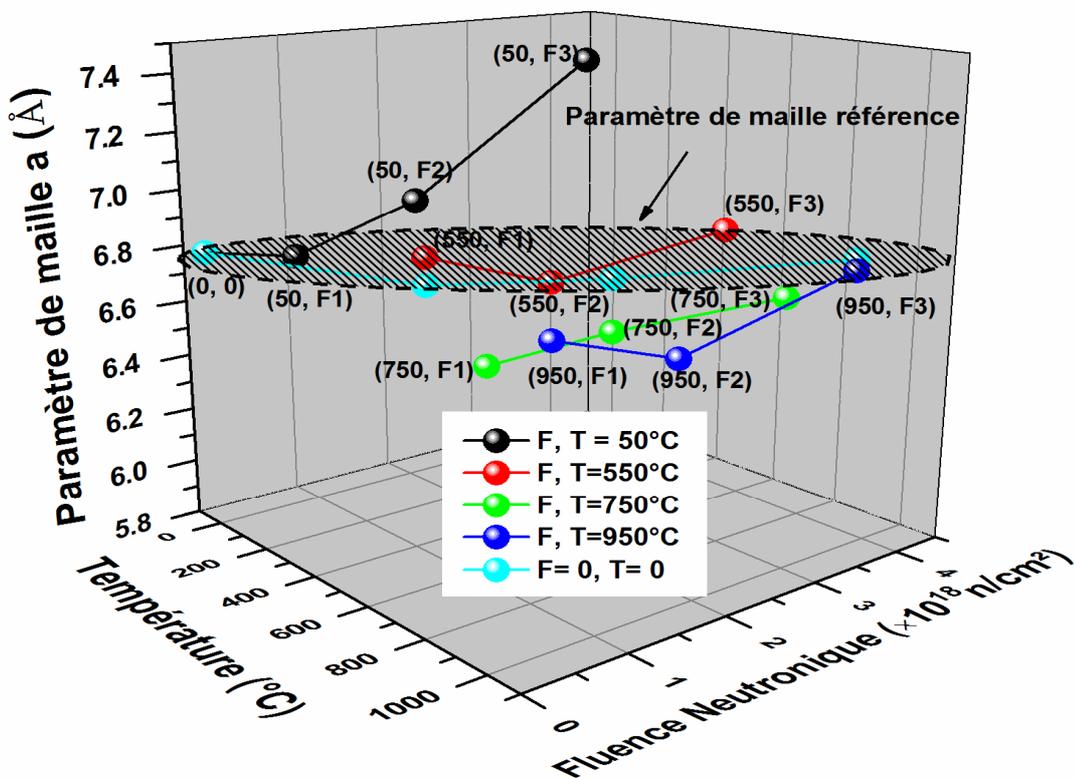
La Fig.6 donne la représentation à 3D de la variation du paramètre de maille du silicium en fonction de la fluence neutronique et de la température de recuit.

On peut remarquer qu'après irradiation, le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la fluence neutronique par rapport à celle de référence. Ce phénomène peut être lié à

l'expansion du réseau, causée par l'augmentation de la concentration des défauts. Nous notons ici que la même observation a été faite par d'autres auteurs [1-3].

Pour les échantillons irradiés aux neutrons et après avoir été traités thermiquement à des différentes températures, on observe (**Fig.6**) que pour la fluence  $F_1$ , le paramètre de maille a été grossièrement modifié de façon comparable à celle de l'échantillon de référence (représenté par un cercle), pour chaque température de recuit utilisée.

Pour  $F_2$  et  $F_3$ , et pour chaque température de recuit, le paramètre de maille a été trouvé plus petit que celui de l'échantillon de référence (en dessous du cercle), lié à la contraction de la maille. On peut penser qu'après la création de défauts le recuit thermique conduit à la guérison des échantillons. A  $F_3$  et  $T = 950$  °C, le paramètre de maille devient égal à celui de l'échantillon de référence, ce qui indique la guérison du matériau.



**Figure 6 :** Représentation à 3D de la variation du paramètre de maille du Si type-p en fonction de la fluence neutronique et la température de recuit.

### III.1.2 Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode très efficace pour observer la présence des agrégats de silicium sous leur forme amorphe ou cristalline. En effet, le spectre Raman du silicium cristallin massif est caractérisé par un pic intense et étroit à  $520\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux modes de phonons transverses optiques (TO) [4].

La variation de l'intensité, de la position et de la largeur de ce pic sont présentées ci-après. A titre d'exemples, nous exposons sur les **Figs. 7(a) et (b)** les spectres Raman des échantillons de CZ-Si irradiés par différentes fluences neutroniques, et recuits à différentes températures pour la fluence  $F_3$ , ainsi que celle de la référence.

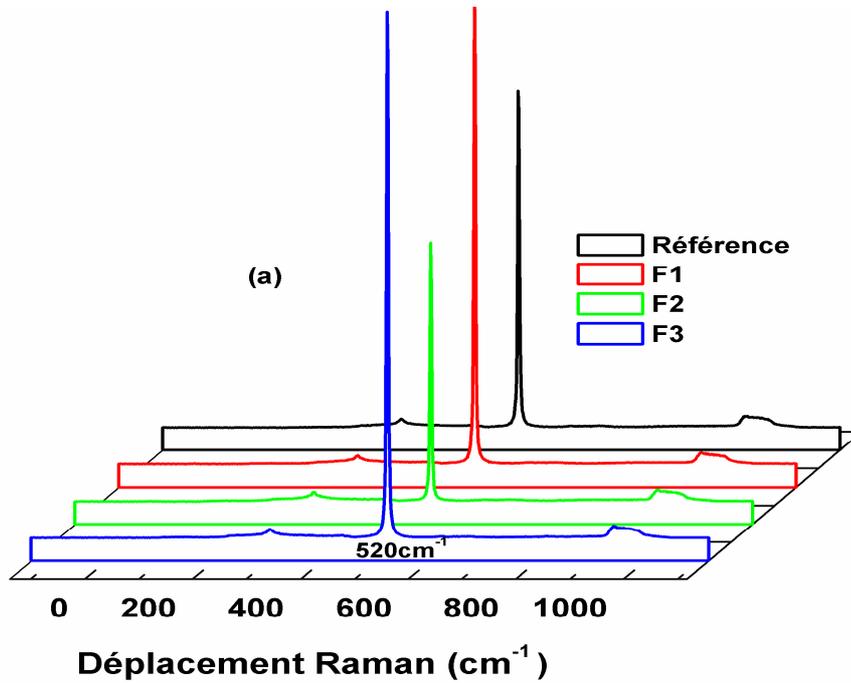
Dans une première observation, il n'y avait pas de changement notable dans la position et la largeur de ce pic avec variation de la fluence neutronique et le traitement thermique. Cependant, l'intensité du pic Raman change.

La représentation 3D de l'évolution de l'intensité du pic  $520\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la fluence neutronique et de la température de recuit est illustrée dans la **Fig. 7 (c)**.

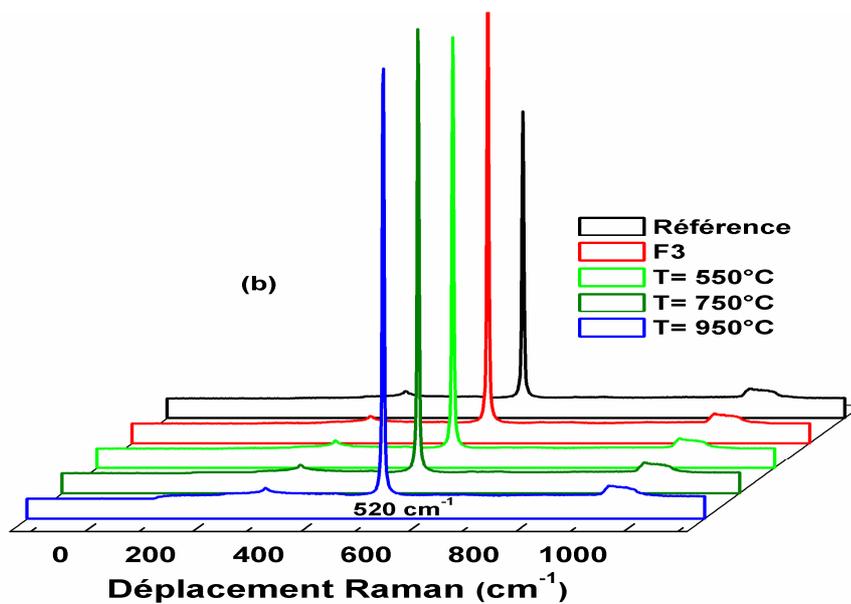
Il apparaît sur cette figure, que sans recuit thermique, l'intensité du pic de l'échantillon de référence ( $F = 0$ ) augmente pour  $F_1$  et diminue pour  $F_2$  en deçà du pic de référence et augmente fortement pour  $F_3$ . Cette observation indique qu'il n'y a pas d'influence systématique de la fluence neutronique sur la cristallinité du silicium, mais qu'en gros, elle augmente de l'échantillon de référence vers l'échantillon irradié par la fluence  $F_3$ , ce qui est en accord avec l'analyse XRD.

Pour la fluence  $F_1$  ainsi que  $F_2$ , on peut voir que l'intensité de pic diminue avec l'augmentation de la température de recuit de  $550\text{ °C}$  à  $950\text{ °C}$  sauf pour l'échantillon irradié à  $F_2$  et recuit à  $950\text{ °C}$ . Pour la fluence  $F_3$ , tous les échantillons présentent une intensité de pic élevée comme indiqué à l'intérieur du cercle de la **Fig.7 (c)**.

L'augmentation de la cristallinité peut être faite en utilisant d'autres fluences neutroniques et températures de recuit [5-8].



**Figure 7(a)** : Spectre Raman des échantillons du Si type-p avant et après irradiation à différentes fluences neutroniques.



**Figure 7(b)**: Spectre Raman des échantillons du Si type-p recuit à différentes températures pour la fluence F<sub>3</sub>.

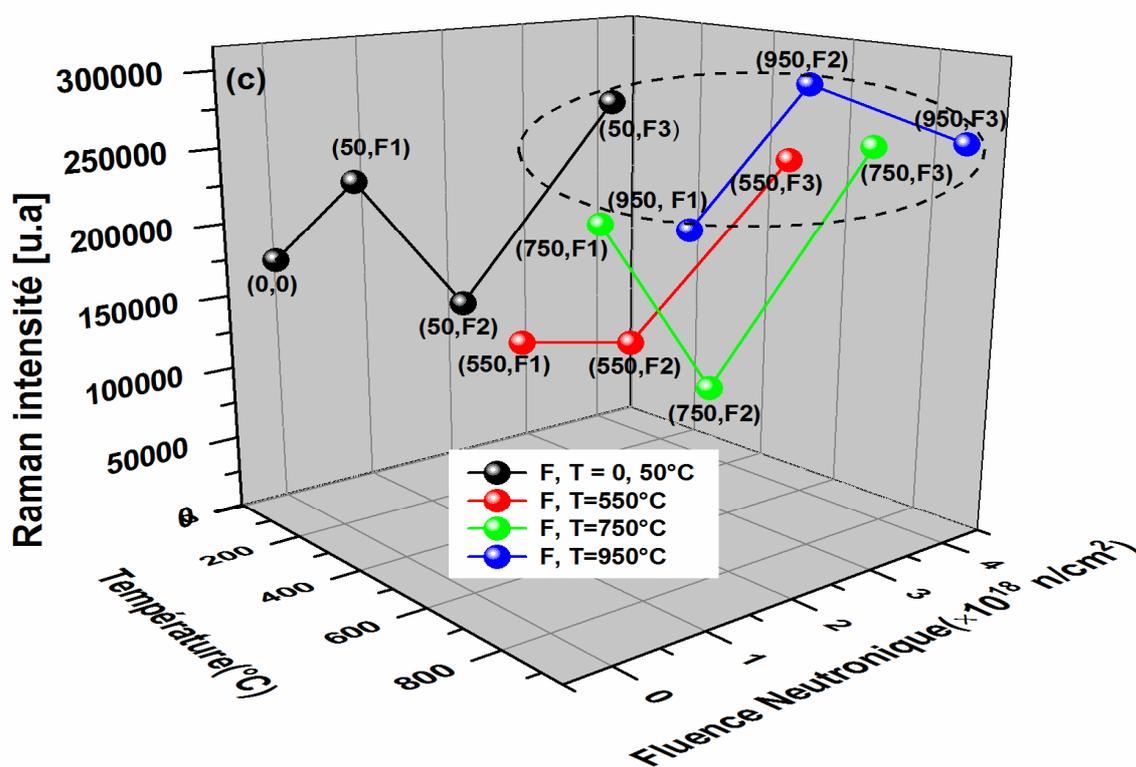


Figure 7(c) : Présentation à 3D de l'évolution de l'intensité du pic ( $520 \text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de la fluence neutronique et la température de recuit.

## III.2 Analyse Topographique

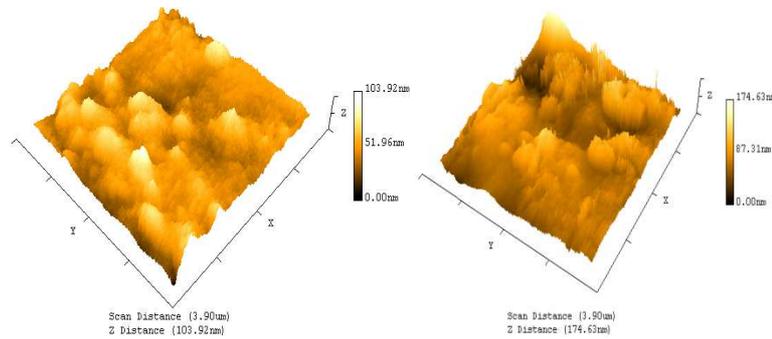
### III.2.1 Analyse par Microscope à Force Atomique (AFM)

Pour étudier la topographie de surface, nous avons utilisé la Microscopie à Force Atomique (AFM) en mode contact.

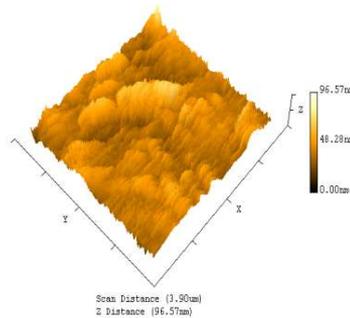
La rugosité de la surface est un paramètre physique important. En effet, nous étudions l'évolution de la rugosité moyenne en fonction de la fluence neutronique et de la température de recuit.

Sur les **Figs. 8 (a), (b) et (c)**, nous présentons comme exemples, les images de topographie de surface AFM en 3D de l'échantillon de référence, celui irradié à  $F_3$  et celui

irradié pour la fluence  $F_3$  et recuit à  $950\text{ }^\circ\text{C}$  respectivement. Les images sont obtenues en exploitant des zones  $0\text{ }\mu\text{m} \times 3.9\text{ }\mu\text{m}$ .



(a) Avant Irradiation (b) Après Irradiation à  $F_3$



(c) Irradié à  $F_3$  et recuit à  $950\text{ }^\circ\text{C}$

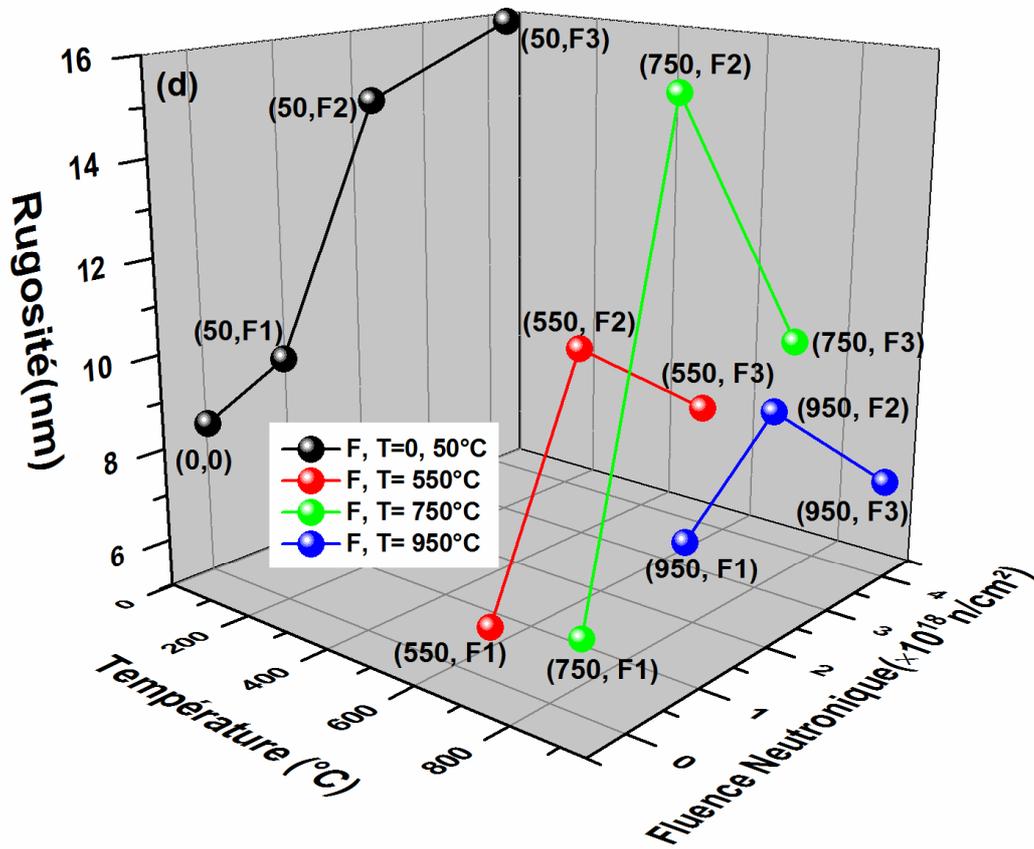
**Figure 8:** Les images de topographie de surface AFM à 3D de l'échantillon référence (a), irradié à  $F_3$  (b) et  $F_3$  recuit à  $950\text{ }^\circ\text{C}$  (c).

Le changement de la topographie est très perceptible. En effet, la variation en 3D de la rugosité moyenne en fonction de la fluence neutronique et la température de recuit est représentée sur la **Fig.8 (d)**.

En première observation, la rugosité moyenne augmente avec l'augmentation de la fluence neutronique [9-11]. On peut bien remarquer que la rugosité diminue avec l'augmentation de la température de recuit, sauf pour la fluence  $F_2$  et pour un recuit à  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , qui reste encore élevés.

Ce phénomène peut être lié au lissage de la surface [11, 12].

De plus, on peut noter que la fluence  $F_2$  présente une rugosité élevée par rapport à celle de  $F_1$  et  $F_3$ .



**Figure 8 :** (d) La variation à 3D de la rugosité moyenne en fonction de la fluence neutronique et la température de recuit.

## References

- [1] Ferguson, I. F, “Lattice contractions associated with the neutron irradiation of self-bonded silicon carbide”, *Philosophical Magazine*, (1967).
- [2] Thomas O. Baldwin, James E. Thomas, and James K. Haldeman, *Journal of Applied Physics* 50, 3748, (1979).
- [3] V. a Makara et al, “X-ray Diffraction Study of the Effect of Neutron Irradiation on the Defect Formation in Silicon Crystals Crown by the Czochralski Method and Annealed at High Temperatures”. *Physics of the Solids State*, Vol 47, No 10 pp 1791- 1795, (2005).
- [4] Liu, Yu; Pan, Ruiqun; Zhang, Xinghong et al, *Physical Review B* 94, 195204, (2016).
- [5] T. Sasaki et al, “UV-VIS Raman Characterization of High Dose Ultra Shallow Implanted Silicon before and after Excessive Annealing”, 20<sup>th</sup> International Conference on Ion Implantation Technology, (2014).
- [6] “Neutron Transmutation Doped Silicon” Edited by par Jens Guldberg J. M. Meese, M. Chandrasekhar et al, pp 120, (1980).
- [7] Yu Liu, Ruiqun Pan et al, “Vacancy defects complexes in silicon: Charges and spin order” *Phys. Rev B* 94, 195204, (2016).
- [8] M. Chandrasekhar, H. R. Chandrasekhar et al, “Raman scattering from amorphous zones in neutron irradiated silicon”. *Solids states communications* Vol 38, Issue 12, Pages 1113-1116, (1981).
- [9] G. Golan, E. Rabinovich et al, “Dislocation structure investigation in neutron irradiated silicon detectors using AFM and micro hardness measurements” *Microelectronics Reliability* 39 1497-1504 (1999).
- [10] E. Rabinovich, G. Golan et al, “Neutron Irradiation Effects on Silicon Detectors Structure, Electrical and Mechanical Characteristics”. RADECS 99 Session D-25, (1997).

[11] G. Golan, E. Rabinovich et al, “Atomic force microscopy investigation of dislocation structures and deformation characteristics in neutron irradiated silicon detectors” 22<sup>nd</sup> International Conference on Microelectronics Proceedings (2000).

[12] Nadjet Osmani, L. Guerbous et A. Boucenna. “Structural, topological, electrical and luminescence properties of CZ-Silicon (CZ-Si) irradiated by neutrons” Applied Physics A Materials Science & Processing 124:709, (2018).

## IV. Introduction

Notre travail porte sur l'incorporation des atomes dopants dans le réseau cristallin du silicium par la technique du Dopage par Transmutation Neutroniques (DTN-Si). Cette technique est basée sur la transmutation des atomes de  $^{31}\text{Si}$  qui se désintègre par émission de la particule bêta et donne le  $^{31}\text{P}$  avec une demi-vie de 2.62 heures. En effet, sur le plan des caractéristiques électriques, le matériau dopé par cette technique présente une homogénéité meilleure que celle des matériaux dopé par les autres techniques conventionnelles telles que la diffusion, l'épitaxie, l'implantation ionique...etc. Nous exposons dans ce qui suit l'ensemble des résultats obtenus relatifs à l'étude de l'effet de l'irradiation neutronique sur les propriétés électriques, optiques et la structure des défauts du cristal du silicium, les mécanismes de formation des défauts d'irradiation ainsi que leurs effets sur les propriétés électriques ne sont pas bien connus et demeurent toujours un sujet d'intérêt scientifique et technologique.

### IV.1. Caractérisation électriques

Dans cette première partie, nous nous sommes intéressés à l'influence de l'irradiation et la température de recuit sur les propriétés électriques du silicium.

#### IV.1.2 Mesure de la résistivité (Effet du temps d'irradiation)

La caractérisation électrique de nos échantillons est basée sur la mesure de la résistivité électrique. Pour cela nous avons utilisé la méthode des quatre pointes. Les pastilles de silicium ont subi un traitement chimique approprié et très minutieux pour éliminer toute contamination de surface. La mesure de la résistivité a été effectuée en utilisant la technique des quatre pointes.

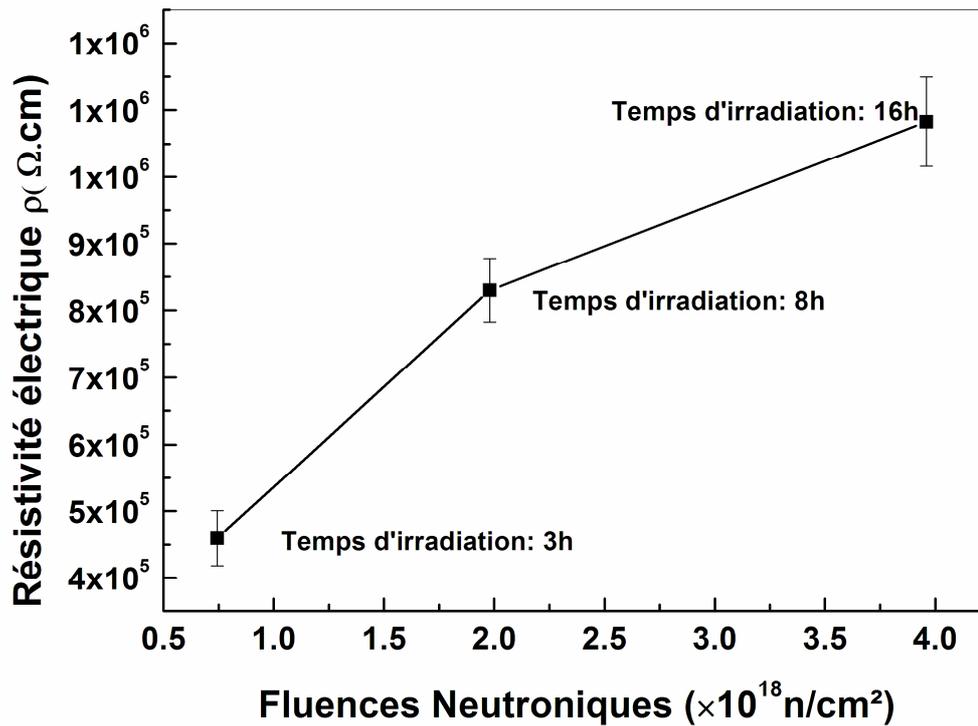
Le **Tableau.1** récapitule les valeurs de la résistivité pour une puissance d'irradiation (8MW) et trois temps d'irradiation différents (3, 8 et 16 heures). La valeur de la résistivité est de l'ordre de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  et qui est en bonne concordance avec la bibliographie [1]. Nous remarquons que la résistivité augmente avec l'augmentation du temps d'irradiation, ceci provient probablement de la création des atomes de Soufre, l'Aluminium et le Magnésium avec la prolongation du temps d'irradiation. Donc, nous pouvons dire que pour des puissances fixes, les valeurs minimales de la résistivité correspondent à de faibles temps d'irradiation.

Puissance (MW)	8		
Temps (heurs)	3	8	16
Résistivité ( $\Omega \text{ cm}$ )	$(4.594 \pm 0.412) \times 10^5$	$(8.300 \pm 0.476) \times 10^5$	$(10.825 \pm 0.660) \times 10^5$

**Tableau .1** : La résistivité en fonction du temps d'irradiation.

#### IV.1.3 Evolution de la résistivité en fonction de la fluence neutronique

La **Fig.1** représente l'évolution de la résistivité en fonction de la fluence neutronique. Juste après irradiation, la résistivité mesurée est de l'ordre de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Cette augmentation notable de la résistivité est une conséquence directe des endommagements créés par l'irradiation. Ces endommagements se présentent principalement sous forme de déplacement des atomes de silicium de leurs sites substitutionnels. L'augmentation remarquable de la résistivité est due à la création de défauts au sein du réseau cristallin des pastilles. Ces défauts sont les résultats de collisions entre les neutrons rapides et les atomes du silicium, et les reculs causés par l'émission  $\gamma$  et  $\beta$ . Les reculs rendent les atomes de phosphore en position interstitiels et deviennent, ainsi, électriquement inactifs.



**Figure1** : Évolution de la résistivité en fonction de la fluence neutronique.

Ces défauts introduisent en effet des niveaux dans la bande interdite qui piègent les électrons libres. Et par conséquent, la mobilité des porteurs libres et leur durée de vie seront réduites. Pour remédier à ce problème, un recuit des échantillons après irradiation à des températures suffisamment élevées s'avère être très utile au démantèlement de ces types de défauts.

#### IV.1.4 Evolution de la résistivité en fonction de la température de recuit

Les échantillons irradiés, ont subis un recuit thermique à des températures variant de 50 à 950 °C. La **Fig. 2** représente respectivement les évolutions de la résistivité en fonction de la température de recuit pour les trois fluences envisagées.

On constate que la résistivité diminue avec l'augmentation de la température de recuit ; pour des fluences de ( $F_1$ )  $0.74 \times 10^{18}$ , ( $F_2$ )  $1.98 \times 10^{18}$ , ( $F_3$ )  $3.96 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> et une température de recuit qui varie entre 50 °C et 950 °C, la résistivité varie de  $10.825 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  à  $2.092 \Omega \cdot \text{cm}$ . Cette diminution est due à l'élimination des défauts créés par l'irradiation ; i.e. la diminution de la résistivité provient de la diminution de la densité des centres profonds [2, 3-6].

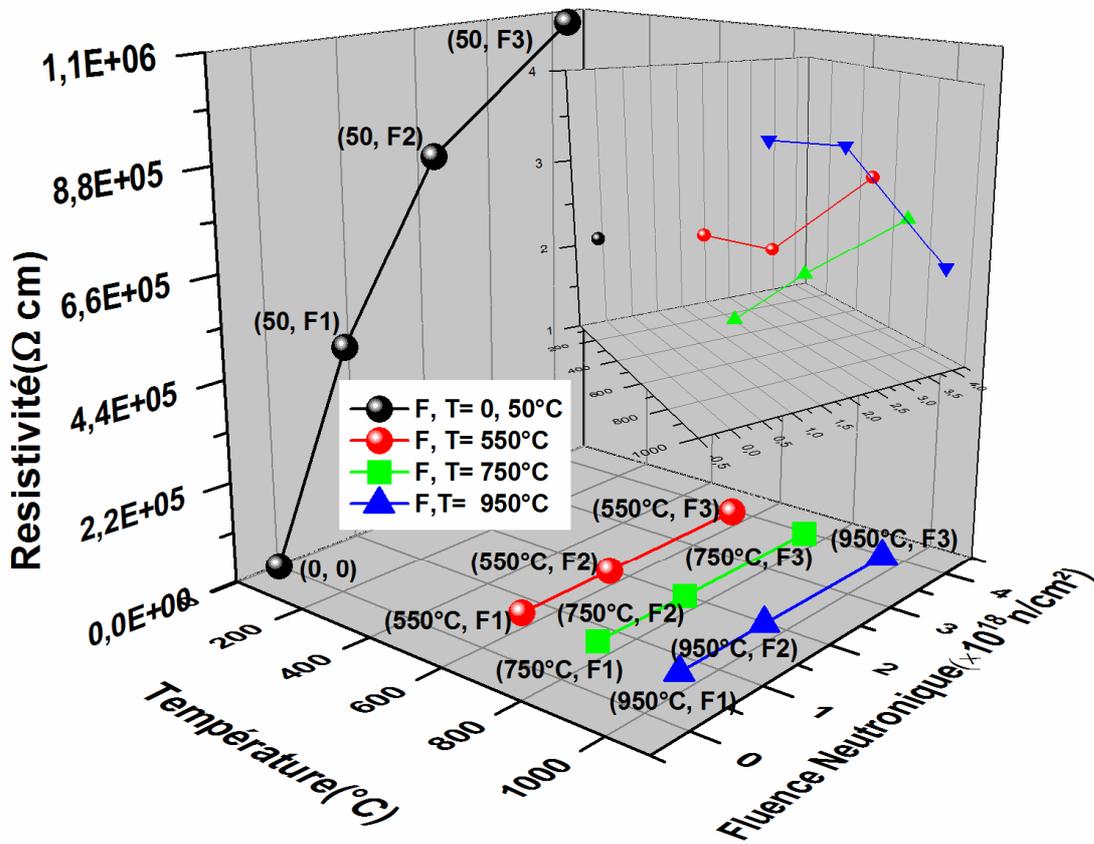


Figure 2 : Evolution de la résistivité en fonction de la fluence et la température de recuit.

So nous nous basions sur le modèle Kinchin-Pease [7] pour estimer le taux de déplacement produit dans le silicium, les résultats de calcul montrent que pour une fluence  $F_3$  le taux de déplacement est de l'ordre  $5.54 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . La variation de la résistivité électrique en fonction de la fluence est différente pour divers traitement thermiques.

Pour la température de recuit à 550 °C, la résistivité des échantillons diminue d'abord lorsque la fluence augmente de  $F_1$  à  $F_2$ , puis augmente pour la fluence  $F_3$  la plus élevée. À 750 °C, la résistivité augmente avec l'augmentation de la fluence neutronique. Par contre, à 950 °C, la résistivité diminue de façon monotone de  $(3,635 \pm 0,654)$  à  $(3,507 \pm 0,593)$  et décroît à  $(2,092 \pm 0,441)$  Ω.cm, lorsque les valeurs de fluence augmentent de  $F_1$ , à  $F_2$  et jusqu'à  $F_3$  respectivement.

La fluence neutronique  $F_3$  prévoit une plus grande concentration de phosphore de  $6,65 \times 10^{14}$  cm<sup>-3</sup> équivalant à une résistivité finale d'environ 2,09 Ω.cm après un traitement thermique à 950 °C. Le silicium monocristallin dopé par une méthode similaire à notre procédure peut être utilisé dans les domaines de l'électronique et de la photovoltaïque comme indique le **Tableau 2**.

Gamme de Résistivité (Ω. cm)	Applications
0.5 -25	Tuning diodes. Cellules solaires Transistors de puissance
25-40	HF Transistors.
40-100	Diodes à Avalanche.
100-1000	Diodes de puissance
100-4000	Détecteurs

**Tableau 2** : Résistivité du Si en fonction du domaine d'application.

D'après nos résultats, il est facilement vérifiable que les atomes de phosphore se sont déplacés vers des sites de substitution au fur et à mesure que la température de recuit augmente. De ce fait, il est observé qu'à plus haute température, la résistivité diminue progressivement en fonction de la fluence des neutrons. Ce dernier résultat peut s'expliquer par la contribution de la conductivité électrique du phosphore dopé par transmutation et les atomes de lithium (la transmutation neutronique du bore en lithium).

Pour une température de recuit élevée, la plus faible valeur de résistivité a été observée expérimentalement avec l'augmentation de l'irradiation neutronique. Un échantillon CZ-Si dopé au bore ayant une valeur de résistivité initiale ( $2 \Omega \cdot \text{cm}$ ) a la même résistivité finale après irradiation et recuit à haute température, qu'un échantillon FZ-Si dopé au phosphore avec une valeur de résistivité initiale de  $100 \Omega \cdot \text{cm}$ . Ceci en comparant nos résultats avec ceux rapportés dans [8]. En effet, le comportement de la résistivité induite par la fluence neutronique est indépendant de la valeur de la résistivité initiale du matériau et le type de conduction du silicium. Nous notons ici que H.J. Stein et al [9] ont trouvé un résultat similaire mais après irradiation neutronique.

## IV. 2 Caractérisation par la spectroscopie (FTIR)

### IV.2.1 Défauts introduits par irradiation neutronique

Lors de l'irradiation d'un matériau par un faisceau neutronique, les neutrons entrent en collision avec les atomes qui constituent le réseau cristallin de la matière irradiée. Ces collisions causent le déplacement des atomes de leurs positions substitutionnelles à des positions interstitielles et par conséquent causant la création de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels) [10].

A température ambiante ( $TA$ ), ces défauts sont mobiles et diffusent à travers le cristal avant de se recombiner ou de s'agglomérer en défauts complexes comportant plusieurs lacunes et interstitiels tel que : Centre A (atome d'oxygène associé à une lacune V), centre E, (atomes du phosphore associé à une lacune), bilacunes  $V_2$ ,  $V_2O$ ,  $VO_2$ ,  $V_nO_m$  ( $n, m > 2$ ), Ci – Cs, ...etc.

Dans cette section, nous avons étudié l'influence de l'irradiation et la température de recuit sur les propriétés optiques du silicium irradié. Nous nous sommes intéressés à l'absorbance du centre A,  $V_2O_2$ , bi-lacune, bord d'absorption (*near-edge absorption band*) et les bi-lacunes associées par un ou plusieurs impuretés de lithium.

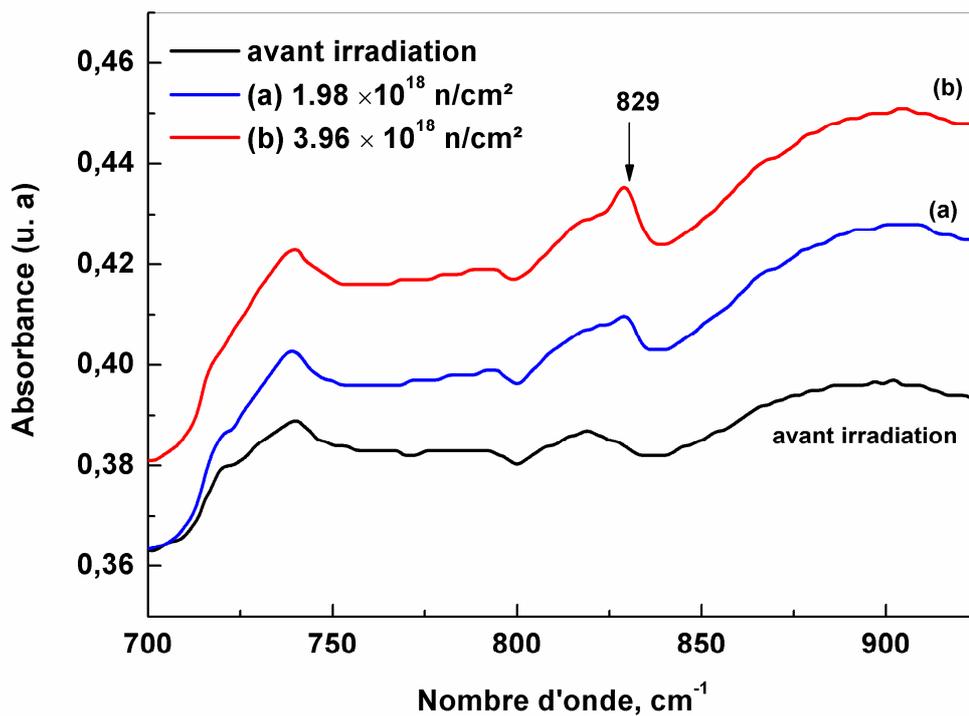
### IV.2.1.1 Identification du centre VO (829cm<sup>-1</sup>)

La Fig. 3 montre le spectre FTIR dans la gamme 700 à 950 cm<sup>-1</sup> pour le CZ-Silicium irradié à deux fluences. Après irradiation un pic prononcé apparaît à 829 cm<sup>-1</sup>, correspondant au centre A, son intensité augmente avec l'augmentation de la fluence neutronique.

De cette figure, nous constatons que l'absorbance du centre A augmente de 0.408 à 0.436. Cette augmentation est due au mécanisme d'association lacune-oxygène (centre A) selon la réaction suivante :



Pour la fluence la plus élevée, la majorité des lacunes créées par irradiation conduisent à la formation du centre A [11].

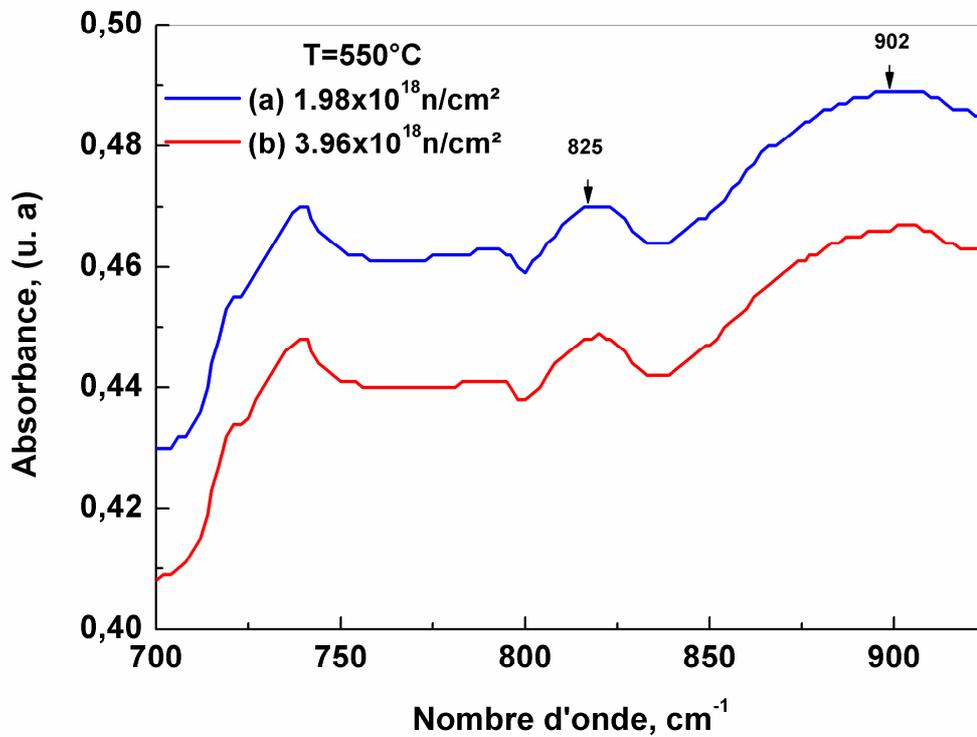


**Figure 3 :** Centre A avant et après irradiation à deux fluences neutronique.

Après un recuit à 550° C, nous constatons la disparation du centre A selon les réactions suivantes:



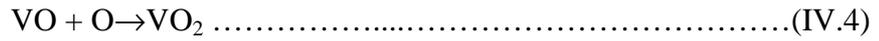
Ainsi, on a trouvé qu'il existe clairement un épaulement prononcé à environ  $825 \text{ cm}^{-1}$ . Nous suggérons que ce pic est attribué au centre  $\text{V}_2\text{O}_2$ . La disparition du centre A est accompagnée par l'émergence du centre  $\text{V}_2\text{O}_2$  (**Fig.4**).



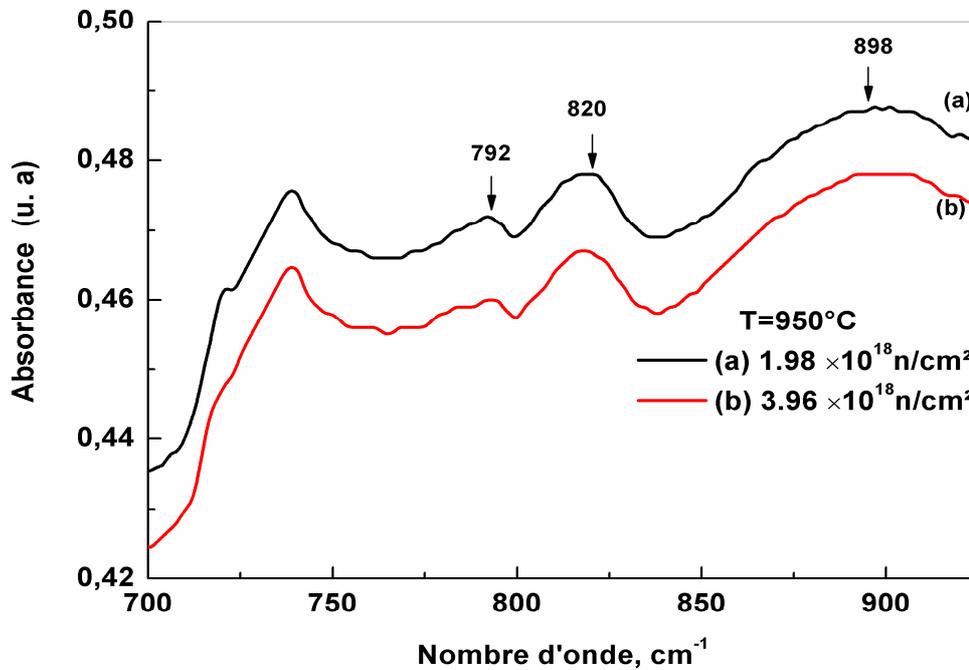
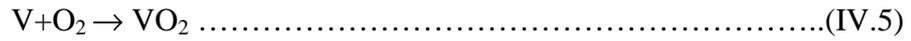
**Figure 4:** Centre  $\text{V}_2\text{O}_2$  pour deux fluence à  $T= 550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### IV.2.1.2 Identification du centre $\text{VO}_2$

Pour une température de recuit égale à  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , on remarque que l'absorbance de centre  $\text{V}_2\text{O}_2$  disparaît d'une part, et d'autre part l'apparition du centre  $\text{VO}_2$  selon le mécanisme suivant :



D'après ce mécanisme, la création du centre VO<sub>2</sub> est accompagnée par la diminution des centres VO et O, Donc on peut dire qu'il ya un second mécanisme (comme les suivants) qui participe dans la création de ce défauts :



**Figure 5 :** Centre VO<sub>2</sub> pour deux fluence neutronique à T = 950 °C.

Cette disparition probablement provient de la participation des atomes d'oxygène dans la formation d'autres défauts complexes telque VO<sub>2</sub>, VO<sub>3</sub>,V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, [12, 13] .

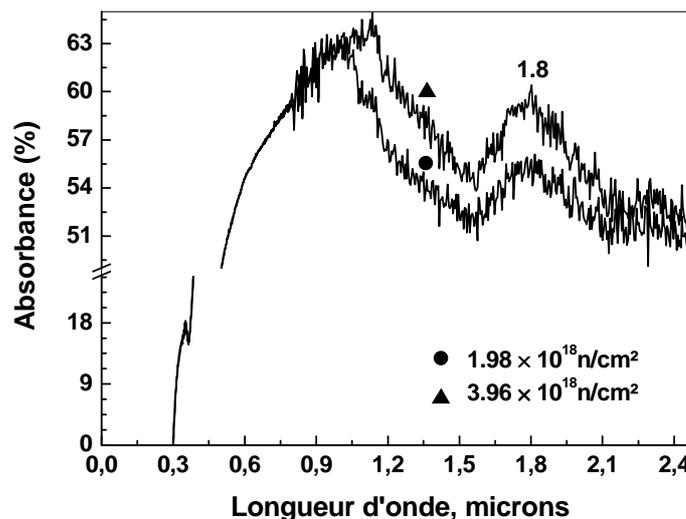
Shuai Yang [14] supposé que ces défauts soient l'origine de la formation de V<sub>4</sub>, un traitement thermique est nécessaire pour éliminer les défauts complexes.

### IV.3 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

#### IV.3.1 Bi-lacune et le bord d'absorption

Nous avons rapporté sur la **Fig.6** la bi-lacune pour deux fluences neutroniques. Nous constatons que la bi-lacune (1,8  $\mu\text{m}$ ) est clairement évidente après irradiation et qu'elle atteint une valeur d'environ 69% de son intensité maximale. On remarque, aussi, que la concentration de la bi-lacune augmente fortement avec l'augmentation de la fluence neutronique et est accompagnée par le bord d'absorption [15].

Pour la bande supplémentaire qui se trouve à des longueurs d'onde courtes, moins de 1  $\mu\text{m}$ , l'effet d'irradiation peut être décrit en termes de déplacement apparent du bord d'absorption vers l'énergie la plus faible. Le décalage du bord d'absorption peut être bien dû à l'introduction des défauts.

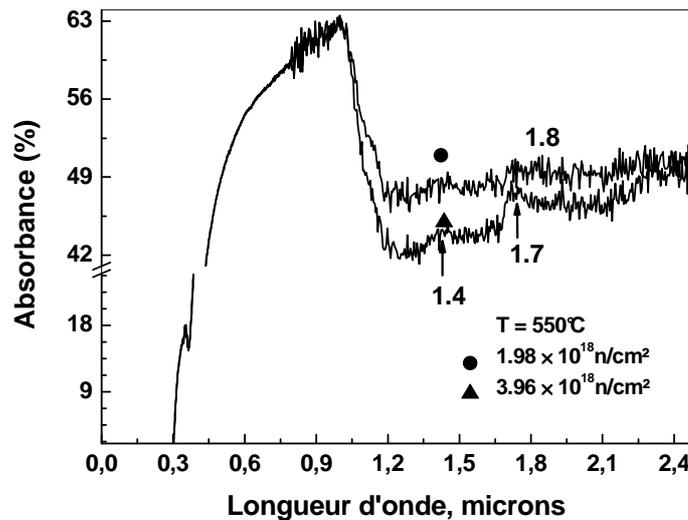


**Figure 6** : La bi-lacune après irradiation à deux fluences  $1.98 \times 10^{18}$  (●) et  $3.96 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> (▲).

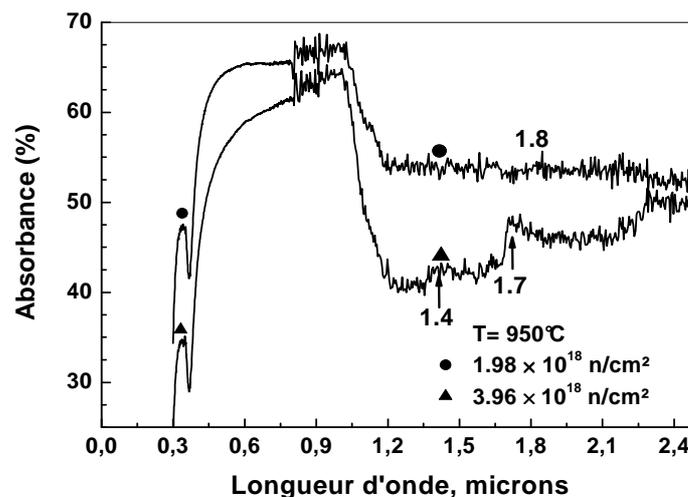
Les spectres d'absorption illustrent quelques aspects importants après un traitement thermique à différentes températures, les résultats sont montrés dans les **Figs.7-8**.

Après l'annulation complète de la bi-lacune [16-19], il y avait toujours une petite quantité du bord d'absorption restante qui est légèrement réduite après le recuit.

En effet, le pic de 1.8  $\mu\text{m}$  disparaît complètement et de nouvelles bandes à 1.4 et 1.7  $\mu\text{m}$  apparaissent, il est, donc, raisonnable de supposer que ces deux bandes peuvent être dues à des complexes comprenant un ou plusieurs impureté de lithium qui sont piégés par la bi-lacune [20]. L'existence de ces bandes confirme la transmutation neutronique du bore en lithium.



**Figure 7 :** Spectre d'absorption du Si type-p après irradiation à deux fluences  $1.98 \times 10^{18}$  (●),  $3.96 \times 10^{18}$   $\text{n/cm}^2$  (▲) et recuit à  $550^\circ\text{C}$ .



**Figure 8 :** Spectre d'absorption du Si type-p après irradiation à deux fluences  $1.98 \times 10^{18}$  (●),  $3.96 \times 10^{18}$   $\text{n/cm}^2$  (▲) et recuit à  $950^\circ\text{C}$ .

## IV.4 Analyse par Photoluminescence

L'étude des propriétés de la luminescence du Si type-p irradié pour différentes fluences neutroniques et recuit à différentes températures par spectroscopie de photoluminescence a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de la luminescence Perkin Elmer LS50.

### IV.4.1 L'effet de la fluence neutronique et de la température de recuit

Les spectres d'émission de luminescence avant et après irradiation à différentes fluences ont été obtenus dans les mêmes conditions d'excitation dans l'intervalle de 359 -550 nm par une lampe de Xénon.

La **Fig.9** montre les spectres de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde. Nous montrons sur les **Figs.9 (a) et (b)** les spectres d'émission, à température ambiante, pour différentes fluences et températures de recuit. Il convient de noter que tous les spectres d'émission présentent une bande structurée très large allant de 350 nm à 550 nm.

Les intensités d'émission des bandes dépendent fortement de deux paramètres : l'irradiation neutronique (fluence) et la température de recuit. On peut penser que ces bandes d'émission sont d'origines d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_x$ ) et les impuretés à l'intérieur.

On sait que les différents oxydes de silicium ( $\text{SiO}_x$ ) sous différentes formes ont des pics d'énergie de luminescence différents allant de 1,9 à 4,3 eV [21, 22].

Jin et al [23] ont observé une forte émission bleu-vert située autour de 500 nm et Wu et al. [24] ont rapporté une forte émission bleue à 435 nm et l'émission de lumière ultraviolette et bleue à 350 nm, 420 nm et 465 nm ont également été observées. Ces différentes positions de bande d'énergie ont été assignées à: la bande 415 nm à deux centres de paire singulier coordonnés au silicium [25] et la bande à 460 nm d'absence d'oxygène neutre.

De plus, selon Meng et al [26] les défauts sont dus à une déficience en oxygène dans les produits obtenus et ces déficits en oxygène dans le  $\text{SiO}_x$  peuvent expliquer l'émission bleu-vert à 500 nm.

Par conséquent, la diminution des lacunes d'oxygène conduit à une augmentation de l'intensité des émissions vertes.

Les défauts déficitaires en oxygène dans les échantillons de SiO<sub>2</sub> avec différents défauts et impuretés peuvent donner lieu à des bandes d'émission UV [27].

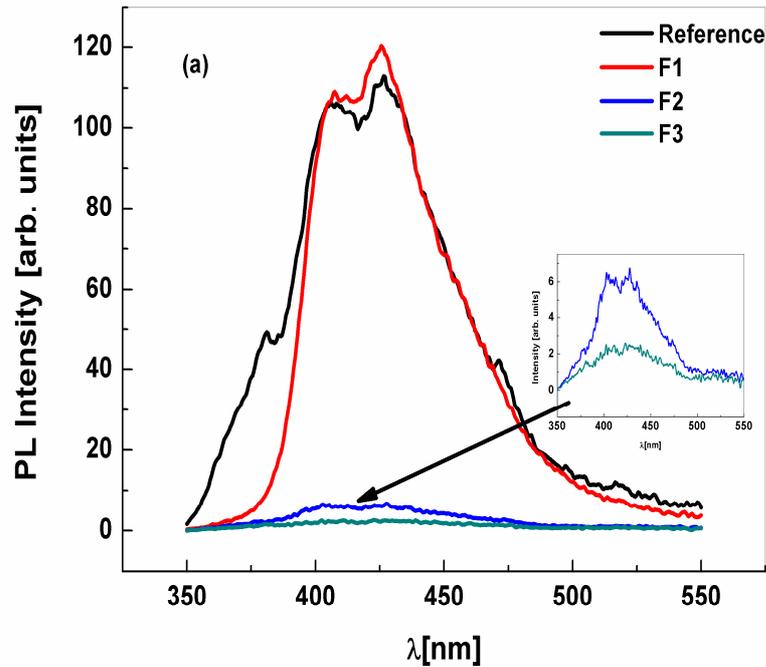


Figure 9 (a) : Spectre d'émission du Si type-p avant et après irradiation à différentes fluences.

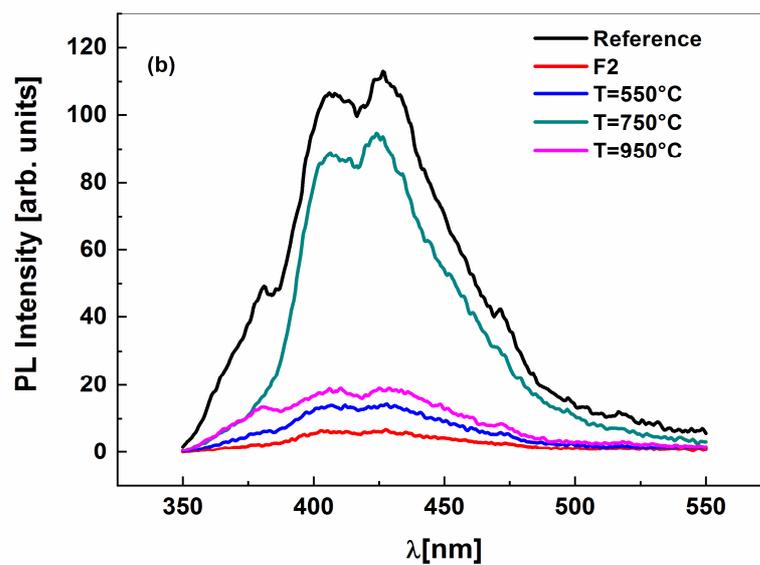
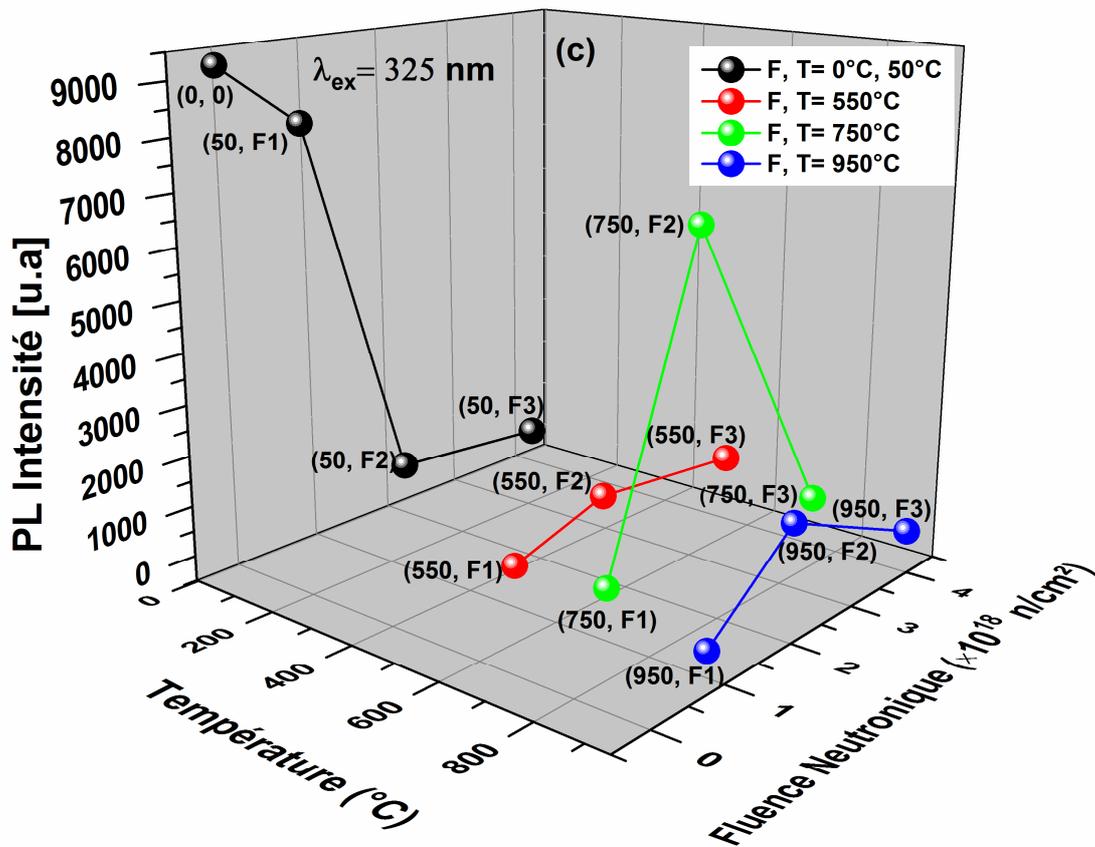


Figure 9 (b): Spectre d'émission du Si type-p irradié à F<sub>2</sub> et recuit à 950 °C.

Pour mieux étudier l'influence des deux paramètres sur l'intensité des émissions de PL prises à mesure que les airs sous les spectres sont calculés et tracés en fonction de la fluence des neutrons et la température de recuit. Sur la **Fig .9 (c)**, nous présentons le tracé à 3D de la variation d'intensité PL en fonction de la fluence des neutrons et de la température de recuit. A partir de cette figure, on peut observer que l'augmentation de la fluence des neutrons, sans recuit de l'intensité PL, diminue fortement. Ce phénomène peut être lié à la diminution des défauts déficients en oxygène dans la matrice de  $\text{SiO}_x$ , provoquée par l'augmentation de la température in-situ qui est générée par l'augmentation de la fluence. En outre, l'augmentation de la température de recuit diminue également l'intensité PL pour la même raison. Il est important de noter que l'échantillon irradié à la fluence  $F_2$  et recuit à  $750\text{ }^\circ\text{C}$  présente une intensité PL élevée, en accord avec l'analyse topologique [28].



**Figure 9 (c)** : Spectre d'émission du Si type-p, plot à 3D de la variation de l'intensité PL en fonction de la fluence neutronique et la température de recuit.

## References

- [1] B. Jayant Baliga “General Electric Company Schenectady, Neutron Transmutation Doping of semiconductor Materials, edited by Robert D. Larrbee. (1982).
- [2] N. Osmani, A. Boucenna, A. Cheriet, DOI: 10.1109/WSMEAP.7338207, an IEEE journal. (2015).
- [3] R.M. Fleming, C.H. Seager, D.V. Lang, P.J. Cooper, E. Bielejec, and J.M. Campbell, J. Appl. Phys. 102, 043711, (2007).
- [4] A.C. Joita, S.V. Nistor, Materials Science in Semiconductor Processing, Volume 83, p1-11, (2018).
- [5] D.N. Aliprantisa, G. Antonaras, T. Angeletos, E.N. Sgourou, A. Chroneos, C.A. Londos, Materials Science in Semiconductor Processing 75, 283–287, (2018).
- [6] R.M. Fleming, C.H. Seager, D.V. Lang, P.J. Cooper, E. Bielejec, and J.M. Campbell, J. Appl. Phys. 102, 043711, (2007).
- [7] J.M. Meese, Journal of Nuclear Materials, 07/08, (1982).
- [8] M. Abbaci, O. Meglali, A. Saim, N. Osmani, N. Doghmane, Nucl Instr and Meth. B 251 167,(2006).
- [9] H. J. Stein and R. Gereth, Journal of Applied Physics 39, (1968).
- [10] R. T. Young et al, J. Appl. Phys. 49 (9); Doi: 10.1063/1.325548, (1978).
- [11] L. J. Cheng and J. Lori, ”Temperature dependence of production rate of divacancy and near edge absorption in Si by fission neutrons” Appl. Phys. Lett. 16 324 (1970).
- [12] W. Jung and G S Newell,” Spin-1 Centers in Neutron-Irradiated Silicon ” Phys. Rev. 132 648 (1963).
- [13] Y. H. Lee and J. W. Corbett,” EPR Studies in Neutron-Irradiated Silicon: A Negative Charge State of a Non planar Five-Vacancy Cluster ( $V_5^-$ )”, Phys. Rev. B 8 2810, (1973).

- [14] Shuai Yang, Yangxian Li, Qiaoyun Ma, Heyan Liu, Qiuyan Heyan , Liu, Qiuyan Hao, Yongzhang Li, Shengli Niu, Hongtao Li, “Positron annihilation spectroscopy studies of fast neutron irradiation Czochralski, silicon” *Journal of Crystal Growth* 276 43, (2005).
- [15] R. C. Newman and D H J Totteredell, “An optical study of defects in silicon irradiated with fast neutrons”, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 8 3944 (1975).
- [16] C. E. BARNES, “Absorption measurements in neutron irradiation silicon”, *Radiat. Effects* 8 221 (1971).
- [17] P. Kaminski, R. Kozlowski, E. Nossarzewska- Orłowska, “Formation of electrically active defects in neutron irradiated silicon”, *Nucl. Instr. and Meth. B* 186 152,(2002).
- [18] V. Eremin, A. Ivanov, E. Verbitskaya, Z. Li, S.U. Pandey, ”Analysis of Divacancy Related Traps Induced by Proton, Neutron and Gamma Radiation in High Resistivity Silicon Detectors” *Nucl. Instr. and Meth. A* 426 120, (1999).
- [19] L. J. Cheng and J. Lori, ”Characteristics of Neutron Damage in Silicon” *Phys. Rev.* 171 856, (1968).
- [20] R. C. Young, J. W. Westhead, and J. C. Corelli, *J. Appl. Phys.* 40, 271 (1969).
- [21] Shikuan Yang, Weizhou Li, Bingqiang Cao, Haibo Zeng, and Weiping Cai *J. Phys. Chem. C*, 115, 21056–2106 (2011).
- [22] Wei, Q., Meng, G.W., An, X.H., Hao, Y.F. and Zhang, L.D., “Synthesis and photoluminescence of aligned straight silica nanowires on silicon substrate”, *Solid State Communications*, Vol., 138, Issue 7, 325-330, 0038-1098 , (2006).
- [23] Jin, L., Wang, J.B., Cao, G.Y. and Choy, W.C.H., ” Fabrication and characterization of amorphous silica nanostructures”, *Physics Letters A*, Vol., 372, Issue 25, 4622-4626, 0375-9601. 2008).

- [24] Wu, X.C., Song, W.H., Wang, K.Y., Hu, T., Zhao, B. Sun, Y.P. and Du, J.J., "Preparation and photoluminescence properties of amorphous silica nanowires", Chemical Physics Letters, Vol., 336, pp 53-56, 0009-2614. (2001).
- [25] Itoh, C., Suzuki, T. and Itoh, N., "Luminescence and defect formation in undensified and densified amorphous SiO<sub>2</sub>", Physical Review B, Vol., 41, 3794-3799, 1098-0121,(1989).
- [26] Meng, G.W., Peng, X.S. Wang, Y.W., Wang, C.Z., Wang, X.F. and Zhang, L.D., Synthesis and photoluminescence of aligned SiO<sub>x</sub> nanowire arrays, Applied Physics A: Materials Science & Processing, Vol., 76, No. 1, 119-121,(2003).
- [27] P. K. Giri, S. Bhattacharyya, R. Kesavamoorthy, B. K. Panigrahi, and K. G. M. Nair , Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol.9, 1–7,(2009).
- [28] Nadjat Osmani, L. Guerbous et A. Boucenna, "Structural, topological, electrical and luminescence properties of CZ-Silicon (CZ-Si) irradiated by neutrons " Applied Physics A Materials Science & Processing 124:709 (2018).

## Conclusion Générale et perspectives

Effet des irradiations neutroniques sur les propriétés structurales, électriques et optiques été étudiée sur le silicium dopé au bore, élaboré par la technique CZ et ayant une résistivité initiale de  $2\Omega$  cm. L'irradiation a été opérée dans l'un des canaux du réacteur de recherche Es-Salam par des neutrons rapides et à différentes fluences neutroniques. Les échantillons ainsi irradiés, ont subit un traitement thermique sous atmosphère d'Argon à 550 °C, 750 °C et 950 °C.

Nos résultats montrent bien que l'expansion du paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la fluence neutronique qui est à l'origine de l'augmentation de la concentration de défaut dans la matrice de silicium. Après recuit, une contraction du paramètre de maille mais de faible grandeur par rapport au paramètre de maille de l'échantillon de référence à été observé.

Les défauts créés par irradiation neutronique sont traitables par un recuit thermique adéquat. Une augmentation de l'irradiation neutronique induit une augmentation de la rugosité moyenne qui diminue sous l'influence de l'augmentation de la température de recuit. Ce phénomène peut être lié au lissage de la surface.

La caractérisation optique montre que l'irradiation de silicium par des neutrons augmente la concentration de certains défauts. En effet, les positions des pics d'absorption sur les spectres (FTIR), nous a renseigné sur les types de défauts et leurs amplitudes nous a informé sur la concentration de ces défauts. L'augmentation de la fluence neutronique fournis le défaut centre A (VO) dont le pic est situé à la position  $829\text{ cm}^{-1}$ . Dans ce contexte, nous avons constaté que la concentration de la bi-lacune augmente considérablement avec l'augmentation de la fluence neutronique rendant le pic du centre A détectable dans le spectre juste après irradiation. Ces défauts disparaissent à une température de recuit de la bi-lacune et une séquence de nouveaux défauts est alors produite à une température de 550°C. Cette dernière correspond à celle de la disparition du bord d'absorption. Cela implique en outre que

le bord d'absorption est dû à la lumière induite par ionisation ou excitation de la bi-lacune. L'augmentation de la fluence neutronique induit la diminution des défauts déficitaires en oxygène dans la matrice SiO<sub>x</sub> et réduit fortement l'intensité PL ce qui est en accord avec l'analyse topographique.

Les résultats électriques montrent que la résistivité diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Néanmoins, la résistivité électrique présente la plus faible valeur à 950 °C. À la température de 950 °C, la fluence neutronique  $F_3$  a fourni une concentration de phosphore d'environ  $6,65 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  donnant lieu à une valeur de la résistivité mesurée 2,09 Ω.cm. De ce fait, la valeur de résistivité que nous avons mesurée est conforme à celle exigée par l'industrie et la technologie des cellules photovoltaïques, des transistors pour l'électronique de puissance, des diodes, et autres composants comme il a été montré sur le tableau 2 du chapitre IV.

Comme perspectives, nous envisagerons d'utiliser d'autres fluences neutroniques disponibles au niveau du réacteur Es-Salam afin d'améliorer d'avantage la résistivité électrique sous traitement thermique

## Résumé

La majorité des composants électroniques dans le marché mondial sont à base de silicium. Il est très utilisé dans la fabrication des composants électroniques de puissance (Diodes, Thyristors) ainsi que dans les applications photovoltaïques.

La technique du dopage par transmutation neutronique (NTD) est la plus sollicitée pour le dopage du silicium. Lors de son irradiation par les neutrons plusieurs types de défauts sont créés. Ces défauts introduisent, dans le gap, des centres profonds et peu profonds, et influent sur les propriétés électriques et optiques du semi-conducteur. Ils entraînent la dégradation des performances des dispositifs associés.

L'amélioration de ces performances nécessite une étude approfondie des défauts, à savoir les mécanismes de leurs générations et d'annulations, leurs structures électroniques, et leurs caractérisations (leurs concentrations, leurs sections efficaces de capture des porteurs de charge, la température d'annulation, ...). Malgré le nombre important des travaux de recherche menés dans ce cadre, l'étude des défauts dans les semi-conducteurs reste toujours un sujet d'intérêt scientifique et technologique.

Ce travail concerne plus particulièrement l'étude de l'effet des défauts d'irradiation neutronique sur les propriétés optoélectriques des échantillons de silicium dopés par transmutation neutronique. Pour réaliser cette étude nous avons irradié deux types d'échantillons de silicium, un de type n et l'autre de type p à différentes fluences.

La caractérisation des échantillons irradiés, que nous avons réalisé, est basée sur l'identification des défauts d'irradiation neutronique leur évolution avec la fluence d'irradiation, la température d'irradiation, la température de recuit et le temps de recuit. Les techniques utilisées sont : la Diffraction des rayons X, la FTIR (*Fourier Transforme Infrared spectroscopy*), la mesure de la conductivité électrique et la Photoluminescence (PL).

**Mots clé :** Silicium ; Défauts ; fluences neutronique ; traitement thermique ; propriétés électrique ; propriétés optique.

## **Abstract**

The majority of electronic components in the international market are silicon-based. It is widely used in the manufacture of power electronic components (rectifiers, diodes, Thyristors) as well as in photovoltaic applications. Neutron transmutation doping (NTD) is the most widely used technique for doping silicon.

During its irradiation by neutrons several types of defects are created. These defects introduce deep and shallow centers into the gap and influence the electrical and optical properties of the semiconductor. They lead to the degradation of the performance of the associated devices.

Improving these performances requires a thorough study of the defects, namely the mechanisms of their generation and cancellation, their electronic structures, and their characterizations (their concentrations, their effective sections for capturing charge carriers, the temperature of annealing...). Despite the significant amount of research carried out in this area, the study of defects in semiconductors remains a subject of scientific and technological interest.

This work concerns more particularly the study of the effect of neutron irradiation defects on the optoelectrical properties of neutron transmutation-doped silicon samples. To carry out this study we irradiated two types of silicon samples, one n-type and the other p-type, with different fluences. The characterization of irradiated samples, which we have performed, is based on the identification of neutron irradiation defects and their evolution with irradiation fluence, irradiation temperature, the temperature and time annealing.

The techniques used are: X-ray diffraction, FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy), electrical conductivity measurement, Photoluminescence (PL).

## **Key words**

Silicon; Defects; Neutron fluence; Heat treatments; Electrical properties; Optical properties.

## ملخص

غالبية المكونات الإلكترونية في السوق الدولية تعتمد على السليكون . ويستخدم على نطاق واسع في تصنيع المكونات (الثنائيات، الترانزستور) و كذلك في التطبيقات الضوئية . إضافة الشوائب للسليكون عن طريق الإستحالة النترونية هو الأسلوب الأكثر إستخداما . خلال تشعيها بالنيترونات يتم إنشاء عدة أنواع من العيوب . هذه العيوب تدخل المراكز العميقة والسطحية في الفجوة وتؤثر على الخواص الكهربائية والبصرية لأشباه الموصلات . إنها تؤدي إلى تدهور أداء الأجهزة المرتبطة بها . يتطلب تحسين هذه العروض دراسة شاملة للعيوب، وتحديد آليات توليدها وإغائها وخصائصها (تركيزها، أقامها الفعالة لإلتقاط ناقلات الشحنة ودرجة حرارة التلدين ٠٠٠ ) . على الرغم من الكم الهائل من الأبحاث التي أجريت في هذا المجال، فإن دراسة العيوب في أشباه الموصلات تظل موضع إهتمام علمي وتكنولوجي . ويتعلق هذا العمل بشكل خاص بدراسة تأثير عيوب التشيع النتروني على الخواص الكهروضوئية لعينات السليكون المحولة بالنيترونات . لتنفيذ هذه الدراسة، قمنا بإشعاع نوعين من عينات السليكون، نوع p، نوع n مع تيارات نترونية مختلفة . ويستند توصيف العينات المشعة، التي أجريناها على تحديد عيوب التشيع النتروني وتطورها مع التشيع النتروني ، درجة الحرارة والوقت . التقنيات المستخدمة هي إنكسار الأشعة السينية، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، قياس التوصيل الكهربائي، الضوئية .

### الكلمات المفتاحية :

السليكون؛ عيوب؛ نيوترون؛ العلاجات الحرارية؛ الخصائص الكهربائية؛ الخواص البصرية.



# Structural, topological, electrical and luminescence properties of CZ-silicon (CZ-Si) irradiated by neutrons

Nadjet Osmani<sup>1,2</sup> · L. Guerbous<sup>3</sup> · A. Boucenna<sup>2</sup>

Received: 20 July 2018 / Accepted: 19 September 2018  
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

## Abstract

In this paper, the changes in the XRD, Raman, AFM, the substrate resistivity and Photoluminescence of the p-type CZ-silicon samples are studied before and after the high fluences of 1 MeV equivalent neutrons. After irradiation, the samples are annealed at different temperatures in Ar atmosphere. It was found that the lattice parameter increases with increase of neutron fluence, related to the increment of the defect content. Also, the increasing of the crystallinity was caused by the fluence and the annealing temperature. It was found that the roughness increases with the increase of the neutron fluence and decreases with increasing of the annealing temperature and assigned to the degree of material smoothing. The electrical studies show that, with high annealing temperature, the lowest value of the resistivity was experimentally observed with the increase of the neutron irradiation. Therefore, the phosphorus and lithium atoms could be useful as a donor in CZ-Si. It was shown that increasing of the neutron fluence, the PL intensity decreases with decreasing of oxygen defects in SiO<sub>x</sub>.

## 1 Introduction

The neutron transmutation doping (NTD) technique has been demonstrated to be excellent in the controllability and homogeneity of phosphorus doping of silicon. Therefore, the majority silicon utilized in the new fabrication of high power devices have been NTD Si samples [1]. The damage produced by high neutron fluence was examined too on metals and different semiconductors [2–5]. The physical change in the neutron-irradiated silicon was observed to be influenced by the type of defects and their distribution in the bulk material [3, 6]. On the other hand, there is still an important lack of knowledge concerning the structure defects produced by neutrons irradiation with the silicon lattice. Although these defects have been studied for more than two decades, many electrically active defects have not been identified. Irradiation with fast (~ 1 MeV) neutrons results in more substantial damage of silicon lattice due to cascades of

displacements. The later introduce defect clusters composed of high densities of multi-vacancies and multi-interstitials [7, 8]. However, the correlation between the defect states and other electrical properties is not necessary clear. Therefore, the study of the electrical properties on the impurities in initial materials is helpful in identified the characteristics of residual radiation damage in NTD Si at low and high temperature. Therefore, the investigation of the defects role in electronic devices is of great actuality, especially using modern techniques like atomic force microscopy (AFM). The main goal of this study is to assess the structural defects of silicon, generated by neutron irradiation using different characterization techniques. In fact, essential information was achieved using topography techniques, electrical and luminescence of neutron irradiation and annealed p-type CZ-Si.

## 2 Experimental procedure

### 2.1 Samples irradiation

Throughout this work, we will use samples of 1 cm<sup>2</sup> surface which have been cut from a 375 μm thick boron p-type CZ-Si (100) specimen (with electrical resistivity ~ 2 Ω cm). Their initial oxygen and carbon concentrations were smaller than 10<sup>18</sup> and 10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup>, respectively.

✉ Nadjet Osmani  
osmaninadjet@yahoo.fr

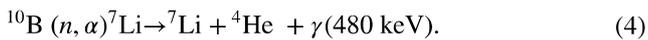
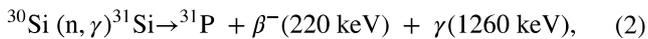
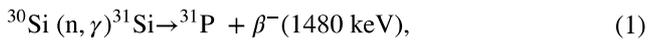
<sup>1</sup> Nuclear Research Center of Birine, BP 180,  
Ain Oussera 17200, Djelfa, Algeria

<sup>2</sup> Department of Physics, Faculty of Science, University  
of Setif, Sétif, Algeria

<sup>3</sup> Laser Department, Nuclear Research Center of Algiers  
CRNA, 02 Bd. Frantz Fanon, BP 399, Alger, Algeria

The concentrations of interstitial oxygen and substitutional carbon were monitored by IR spectroscopy measuring the absorption bands at 1107 and 605/cm, respectively as described in Ref. [6]. The samples were irradiated with 1 MeV neutrons at a temperature of 50 °C in the heavy water moderator of the Es-Salam research reactor under neutron fluences of:  $0.74 \times 10^{18}$  (F1),  $1.98 \times 10^{18}$  (F2) and  $3.96 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> (F3). The neutron energy spectrum of the reactor has been previously described in [9]. The procedure of neutron irradiation was schematically presented in Fig. 1.

The nuclear reactions under neutron radiation of p-type CZ-Si are [10–14]:



The nuclear reactions (1, 2) are based on the capture of thermal neutron by <sup>30</sup>Si during the reaction [<sup>30</sup>Si (n,γ) <sup>31</sup>Si] to create phosphorus. In reactions (3, 4), it was observed that the lithium appeared by fission of boron. Note that the <sup>10</sup>B atoms, having a high cross section for the absorption of thermal neutrons, then undergo <sup>10</sup>B (n,α) <sup>7</sup>Li reactions, whereby the thermal neutron captured by the <sup>10</sup>B atom excites the <sup>10</sup>B to an unstable <sup>11</sup>B state. To study the effect of heat treatments, isochronal annealing in the 550–950 °C range was carried out in a quartz tube furnace with an Argon atmosphere for 1 h duration and an increasing rate of (1°/min). Following annealing, all the wafers were treated with acid to eliminate the oxide formed at the surface and washed with de-ionized water continually.

## 2.2 Characterization

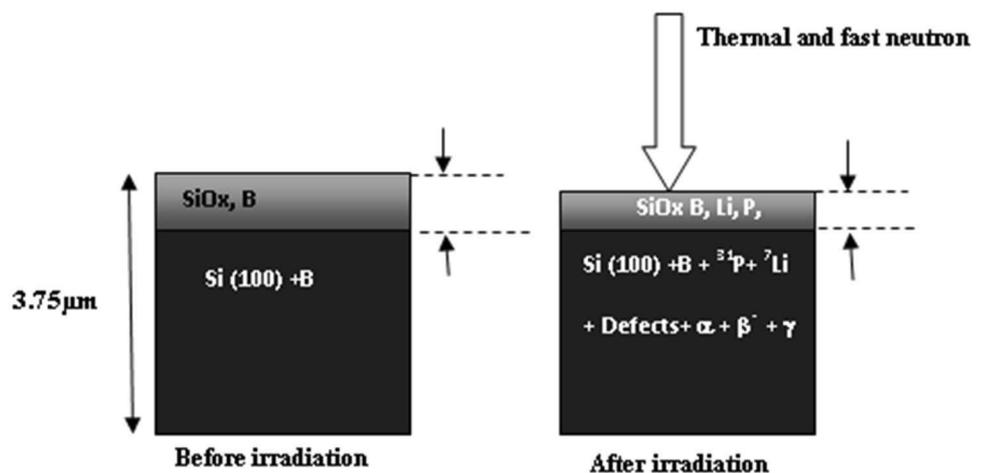
The influence on the structure form was checked using X-ray diffraction patterns obtained by: (X'PERT PRO MPD Philips) diffractometer, (30 kV and 40 kV, using, in the 2θ mode, step size of 0.026°, step time 2079 s) with CuKα radiation at a wavelength λ equal to 1.54056 Å. Raman spectra were performed at room temperature using (Reinishaw-invia) Raman Microscope with a laser source of 633 nm. The surface topography of the p-type CZ-Si was observed using Pacific Nanotechnology, Atomic Force Microscope (AFM) in contact mode. The electrical properties of the samples have been investigated at room temperature using a Jandel Universal four-point probe. The latter consists of four probes arranged linearly in a straight line at equal distance from each other. A current is passed through the two probes and the potential drop V across the middle two probes is measured to determine the sample resistivity. The room temperature steady photoluminescence spectra were carried out using Perkin-Elmer (LS-50B) luminescence spectrometer with pulsed Xe lamp excitation at room temperature as described in [15].

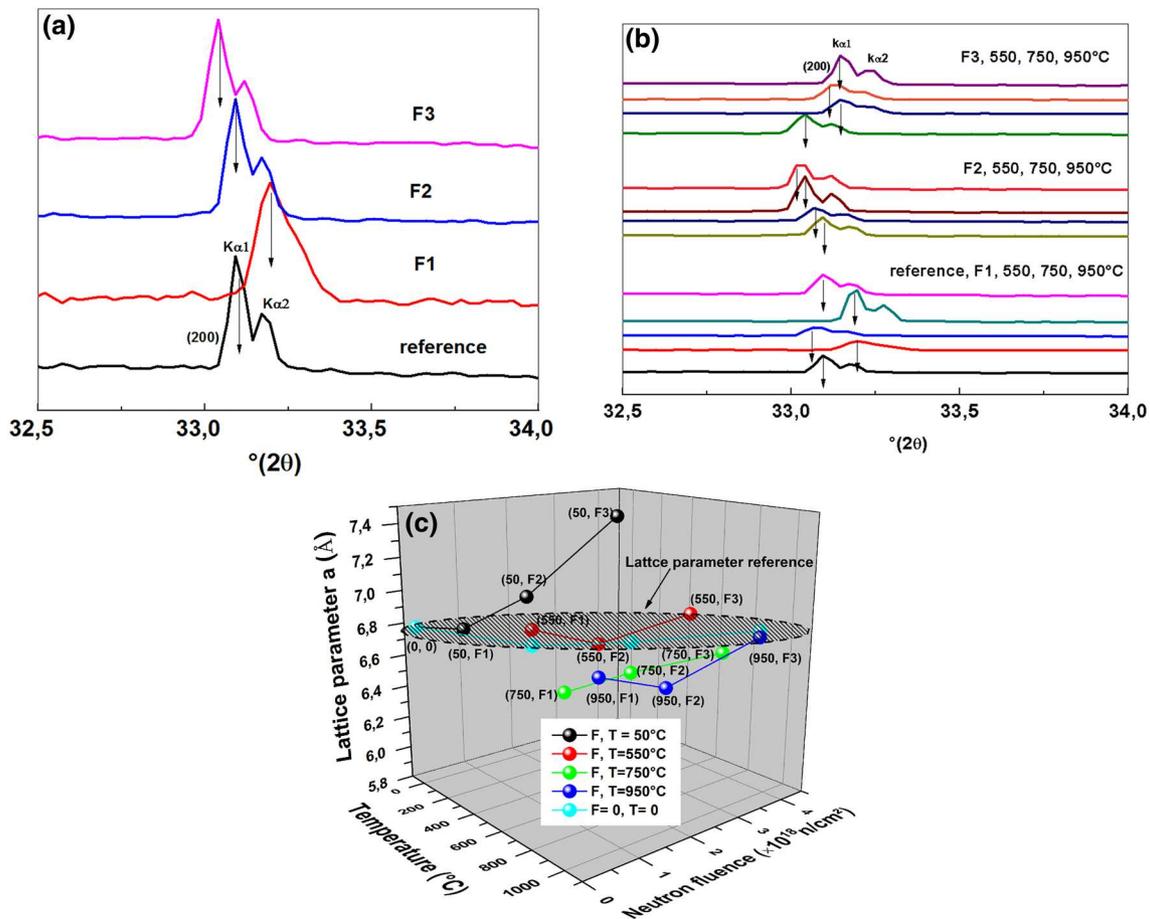
## 3 Results and discussion

### 3.1 XRD analysis

Figure 2a, b shows the XRD patterns of p-type CZ-Si samples, before and after irradiations by different neutron fluences and as well as after being annealed, respectively. The (200) diffraction peak of silicon was chosen to investigate the evolution of structural parameters as a function of neutron fluence and annealing temperature. Indeed, before irradiation, one can observe that samples present (200) intense narrow peak. We notice that the irradiating of the sample at

**Fig. 1** Schematic representation of boron-doped Cz-Si samples neutron irradiation process





**Fig. 2** The XRD patterns of boron-doped Cz-Si samples, **a** before and after irradiations by different neutron fluences, **b** after irradiations by different neutron fluences and after isochronal annealing at 550 °C,

750 °C, 950 °C and **c** 3D representation of silicon lattice parameters variation in function of neutron fluence and annealing temperature

F1 fluence induces decreasing in (200) intensity peak. After the increasing of the neutron fluence from F2 to F3, the peak join the reference (before irradiation  $F=0$  and no annealing) sample position. One can think that increasing of irradiation time can increases the in-situ sample temperature, which can heal it and may be the origin of this restoration. It is important to note that the (200) peak position and intensity exhibits and strong dependence on the annealing temperature without systematically evolution. In fact, after irradiation at F1 without annealing and with annealing at 550 °C, we remark that the peak intensity decreases compared to the sample reference. In addition, with the annealing at 750 °C and 950 °C, the peak intensity increases. Furthermore, it is observed that the diffraction peak position shifts to left and right making zigzags like phenomenon compared to that of the reference sample position depending on firing temperature.

However, after irradiation at F2, we observe an increase in the peak intensity and a shifting of position to the left with increasing of the annealing temperature.

On the other hand, after irradiation at F3 and annealing, we note that there is decreasing in the intensity for 550 °C and 750 °C and increases for 950 °C, accompanied by a rough shift to the right.

Figure 2c gives the 3D representation of silicon lattice parameters variation as function of neutron fluence and annealing temperature. One can see that without annealing, the lattice parameter increases with increasing of the neutron fluence compared to that of reference. This phenomenon is due to the increases of defect concentration which lead the expansion of lattice. Same observation has been made by previous studies [16, 17].

For neutron-irradiated samples and after that being annealed at different temperature, one can observe from Fig. 2c that for F1 fluence, the lattice parameter was roughly modified comparable with that sample reference parameter; represented by circle, for each used annealing temperature. For F2 and F3, and for every annealing temperature, the lattice parameter was found to be smaller than that of sample reference (below the circle), related to the contraction of

the lattice. One can think that after creation of defects the annealing of samples leads to the healing of the samples. At F3 and  $T=950\text{ }^{\circ}\text{C}$  the lattice parameter becomes equal to that of the reference, indicating the healing of material.

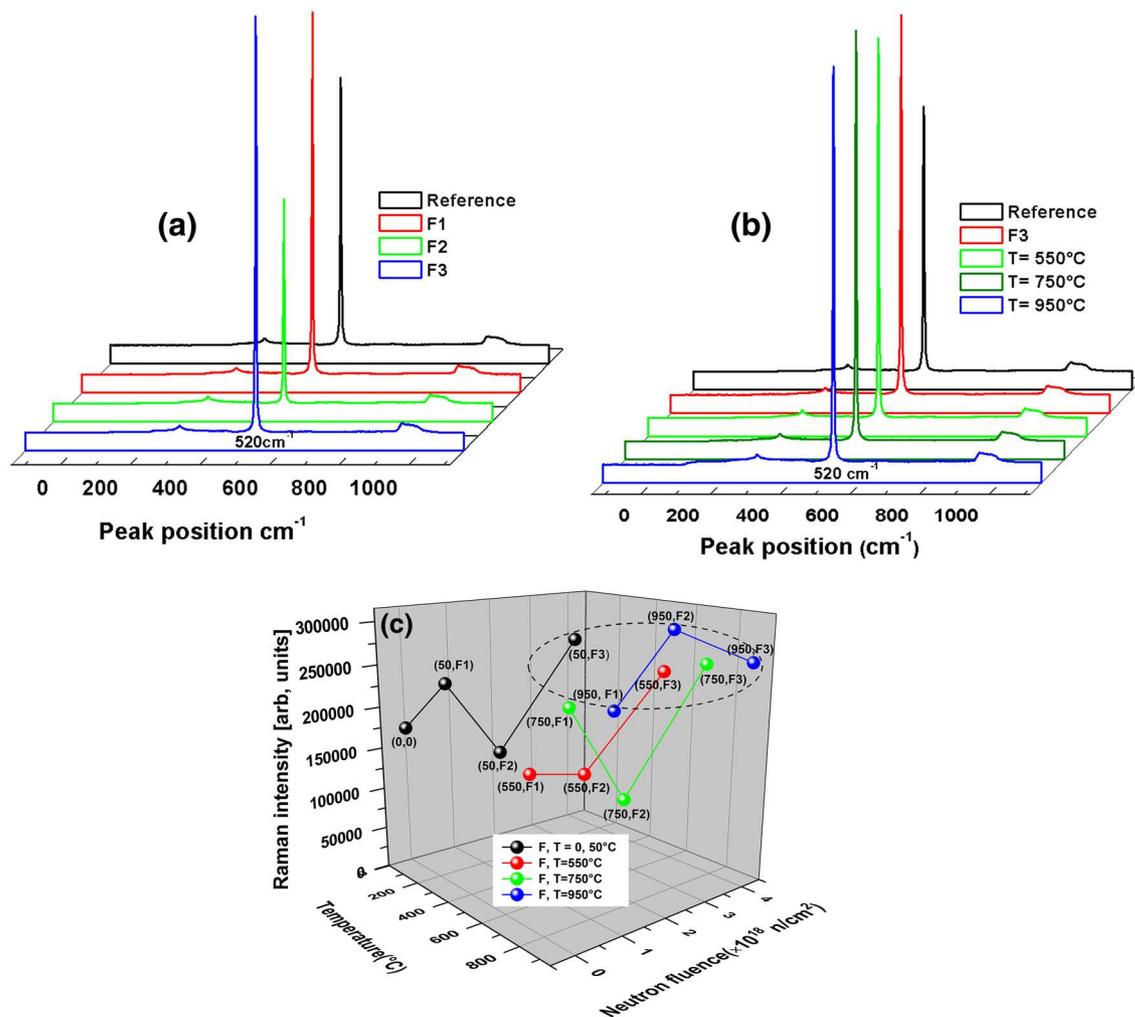
### 3.2 Raman analysis

Raman spectroscopy is a very sensitive technique to observe the presence of silicon clusters in amorphous or crystalline form. In fact, the massive crystalline silicon Raman spectrum is characterized by intense and narrow peaking at  $520/\text{cm}$  [18], which correspond to the modes of optical transverse phonons (TO). The variation of the intensity, position and width of this characteristic peak will be followed. As examples, we present in Fig. 3a, b the Raman spectra of p-type CZ-Si samples for different neutron fluence, without annealing and different annealing temperature for the fluence F3, as well as that of the reference. It is clear that there

is no noticeable change in position and width of this peak with varying the neutron fluence and annealing temperature, otherwise, the Raman peak intensity change.

The 3D representation of the peak intensity evolution as function of neutron fluence and firing temperature are shown in Fig. 3c. As shown from the figure, without annealing temperature, the intensity increases from the reference ( $F=0$ ) to F1 and decreases for F2, down of the reference, then it increases strongly for F3. These observations indicate that there is no systematic influence of the neutron fluence on the crystallinity of the silicon, but roughly, it increases from the reference sample to F3, which is in agreement with XRD analysis.

For the fluence F1 as well as F2, one can see that the peak intensity decreases with increasing the annealing temperature from  $550$  to  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  except for F2 anneals at  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ . For the fluence F3, all samples present high peak intensity as shown in the circle inside in Fig. 3c. The increasing of



**Fig. 3** Raman spectra of boron-doped Cz-Si samples, **a** for different neutron fluence, without annealing, **b** different annealing temperature and **c** the 3D representation of the peak intensity evolution as a function of neutron fluence and firing temperature

the crystallinity can be made using either the fluence and annealing temperature.

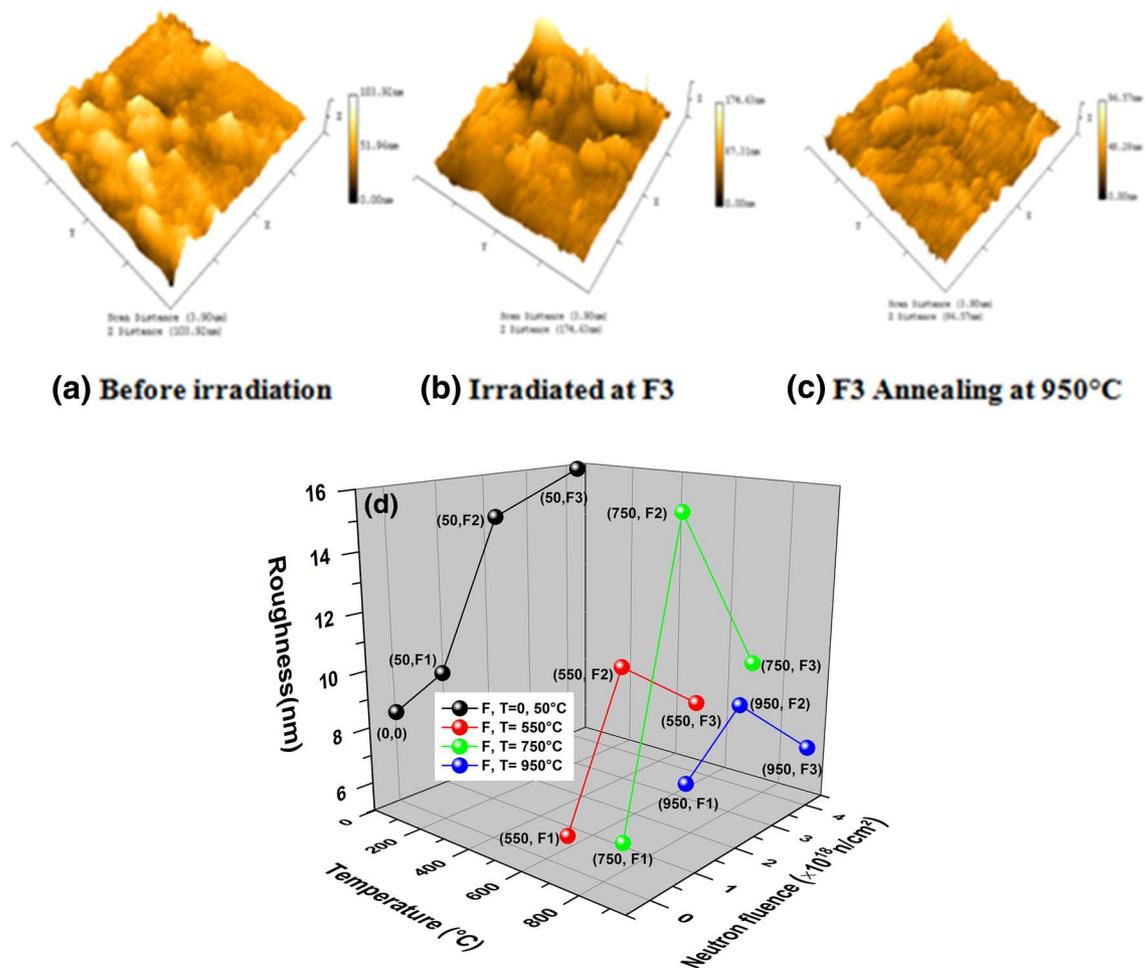
### 3.3 Topography

To investigate the surface topography, the use of the atomic force microscopy (AFM) is very useful. In fact, we study the evolution of the average roughness as function of neutron irradiation fluence and annealing temperature. In Fig. 4a–c we present as examples, the 3D (AFM) surface topography images of the reference, for F3 and F3 annealed at 950 °C. The change in the topography is very noticeable. Indeed, in Fig. 4d the 3D variation of the average roughness with changing neutron fluence and annealing temperature is exhibited. As first observation, the average roughness increases with the increase of the neutron fluence. One can observe roughly that annealing at different temperature decreases the roughness parameter, except for the fluence F2 and annealing at 750 °C, which still remain high. This

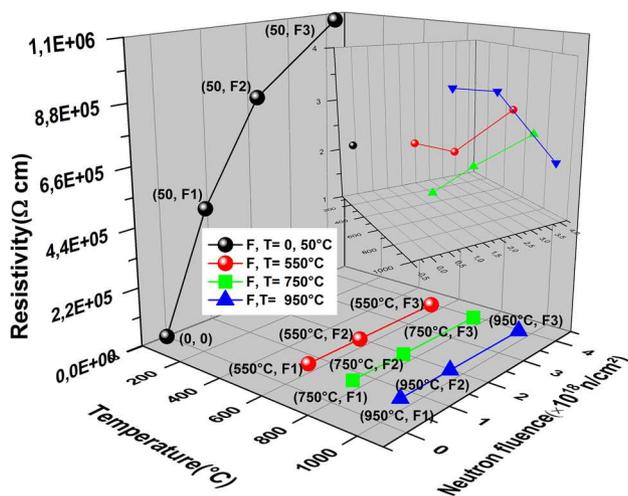
phenomenon can be related to the surface material smoothing. Furthermore, one can note that the fluence F2 present a high roughness compared to that of F1 and F3.

### 3.4 Resistivity

As a complementary monitoring method, it was interesting to determine the resistivity of the samples. In Fig. 5, we display a 3D plot of the resistivity evolution when the fluence and the annealing temperature change. It is found that the resistivity of the silicon samples increases after the neutron irradiation. Indeed, after irradiation, the samples exhibit a great resistivity variation:  $(4.594 \pm 0.412) \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ ,  $(8.300 \pm 0.476) \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  and  $(10.825 \pm 0.660) \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  under the neutron fluence F1, F2, and F3, respectively. The centers induced within the gap by irradiation trap the charge carriers and then increase the resistivity of the samples. This implies that the concentration of free carriers decreases because of the formation of irradiation defects. However,



**Fig. 4** 3D AFM surface topography images of **a** boron-doped Cz-Si reference, **b** for different neutron fluence and **c** for F3 annealed at 950 °C, **d** the 3D variation of the average roughness with changing the neutron fluence and annealing temperature



**Fig. 5** 3D plots of the electrical resistivity of boron-doped Cz-Si as function of neutron fluences and annealing temperature

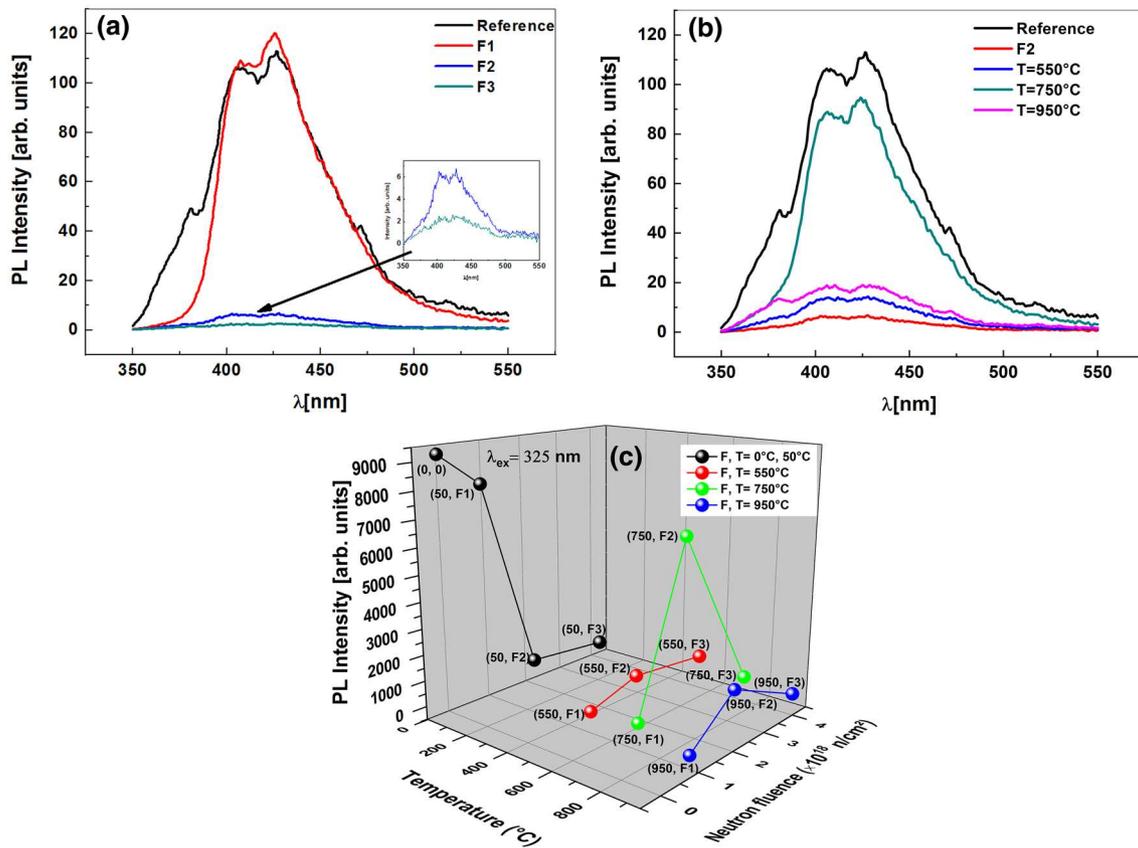
these damages are the results of silicon atom displacements from their normal lattice positions. These displacements are essentially due to elastic collisions carried out by the fast neutrons on the silicon atoms and to atomic recoils caused by the emission of  $\gamma$ -rays. The concentration of displacement was approximated to be about  $5.54 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  by a simple Kinchin–Pease model at F3 fluence [19]. The recoils produce phosphorus atoms in interstitial positions which become, electrically inactive. Also, as can be seen from Fig. 5, the electrical resistivity values decrease with rising heat treatments indicating that the most lattice damages were eliminated [20–23]. The variation of the electrical resistivity with neutron fluence values is different for the three annealing temperatures. For the annealing temperature at 550 °C, the samples resistivity first decreases as the fluence increases from F1 to F2 and then increases for the higher fluence at F3. At 750 °C, it increases with increasing neutron fluence. Meanwhile, at 950 °C, the resistivity monotonously decreases from  $(3.635 \pm 0.654)$  to  $(3.507 \pm 0.593)$  and down to  $(2.092 \pm 0.441)$   $\Omega$  cm, when the fluence values increase from F1, to F2 and up to F3, respectively. The neutron fluence F3 provided more phosphorus concentration of  $6.65 \times 10^{14}/\text{cm}^3$  equivalent to a final resistivity of around 2.09  $\Omega$  cm after heat treatments at 950 °C. It is clearly seen that the phosphorus atoms are displaced in substitutional sites as the temperature annealing increases. From this fact, it is suggested that at higher annealing temperature the resistivity gradually decreases as function neutron fluence, this result can be explained by the contribution to the electrical conductivity of the transmutation-doped phosphorus and the lithium atoms. For higher annealing temperature, the lowest value of resistivity was experimentally observed with the increase of neutron irradiation. A boron-doped p-type CZ-Si with starting resistivity value (2  $\Omega$  cm) has the same final

resistivity as that of phosphorus-doped n-type FZ-Si with starting resistivity value of (100  $\Omega$  cm). Comparing these results with those reported in a previous work [24]. Indeed, the behavior of the resistivity induced by neutron fluence is independent to the starting material resistivity value and the conduction type of silicon. We note here that Stein et al. [25] have found a similar result but after neutron irradiation.

### 3.5 Photoluminescence spectroscopy

Figure 6a, b shows the room temperature emission spectra namely for different neutron fluence and F2 with annealing temperature. It should be noted that all emission spectra present a very broad structured band ranged from 350 to 550 nm. The bands emissions intensities highly depend on the two parameters such as neutron fluence and annealing temperature. One can think that these emissions bands originate from oxide silicone ( $\text{SiO}_x$ ) and the defects impurities insides. It is known that the various oxide silicone ( $\text{SiO}_x$ ) in different forms have different luminescence energy peaks extended from 1.9 to 4.3 eV [26, 27]. Jin et al. [28] have observed a strong blue–green emission situated around about 500 nm and Wu et al. [29] reported a strong blue emission at 435 nm and the ultraviolet and blue light emission at 350 nm, 420 nm and 465 nm could also be observed. These different energy bands positions have been assigned to: band 415 nm to twofold coordinated silicon lone-pair centers [30] band at 460 nm neutral oxygen vacancy. Furthermore, according to Meng et al. [31], the defects are due to oxygen deficiency in the obtained products and these oxygen deficiencies in  $\text{SiO}_x$  can explain the blue–green emission at 500 nm. Consequently, the decrease of oxygen vacancies leads to increasing of the intensity of the green emissions. The oxygen deficient defects in  $\text{SiO}_2$  samples with different defect and impurity can give rise to UV emission bands [32]. For better investigate the influence of the two parameters on the PL emission intensity, taken as the airs under spectra, are calculated and plotted against with neutron fluence and the annealing temperature.

In Fig. 6c, we present 3D plot of the PL intensity variation as function of neutron fluence and annealing temperature. From this figure, one can observe that increasing of the fluence, without annealing operation, the PL intensity decreases drastically. This phenomenon can be related to the decreasing of oxygen deficient defects in  $\text{SiO}_x$  matrix, caused by the increasing of sample temperature, during irradiation, which is generated by the increasing of the fluence. Furthermore, increasing of the annealing temperature decreases also the PL intensity for the same raison. It is important to note that sample irradiated at F2 fluence and annealed at 750 °C presents high PL intensity, which is in agreement with topography analysis.



**Fig. 6** Room temperature emission spectra of boron-doped Cz-Si for **a** reference and for different neutron fluence **b** for F2 and F2 annealed at 950 °C, **c** 3D plot of the PL intensity variation in function of neutron fluence and annealing temperature

## 4 Conclusion

In the present study, we have pointed out the defects induced by fast neutron irradiation, with high different fluence of the p-type CZ-Si material subjected to subsequent thermal annealing. We mentioned that the expansion of lattice parameter with increasing of neutron fluence is related to the increase of the concentration defect in silicon matrix. After annealing, the lattice parameter contraction was observed but was smaller than that of reference sample. We showed that defects created by the neutron irradiation, were healed using the annealing operation of the samples. In addition, the increasing of neutron irradiation induces an increase in average roughness, which decreases under the influence of the increasing of annealing temperature. This phenomenon can be related to the degree of surface material smoothing. The electrical studies show that both high annealing temperature and high neutron fluence present the lowest value of resistivity in the p-type CZ-Si, connected to the topology material. Furthermore, the phosphorus and lithium atoms could be useful as a donor in NTD p-type CZ-Si. Finally, it was also showed that the increasing of the neutron fluence, before annealing, decreases the oxygen deficient defects in

SiO<sub>x</sub> matrix and consequently decreases strongly the PL intensity, which is in agreement with topography analysis.

**Acknowledgements** One of authors wishes to thank: A. Sari from CRNB, for XRD analysis, M. Moughari from CRNB, for annealing assistance and A. Cheriet from CRTSE for fruitful discussion.

## References

1. H. Herzer, F.G. Vieweg-Cutberlet: Neutron Transmutation Doping of Semiconductor Materials. In: Larrabee R.D. (ed) (New York: Plenum) p 151 (1984)
2. N. Croitoru, R. Dahan, P.G. Rancoita, M. Rattaggi, G. Rossi, A. Seidman: Nucl Instrum Methods B **124**, 542 (1997)
3. B.G. Svensson, J.L. Lindstrom: J. Appl. Phys. **72**(12), 5616 (1992)
4. B.G. Svensson, M. Willander: J. Appl. Phys. **51**(16), 225 (1987)
5. N. Croitoru et al: Study of Radiation (Neutron,  $\gamma$ -Ray, and Carbon-Iron) Effects on npn Bipolar Transistors. Papcomos submitted to world scientific, January 02
6. C.A. Londos, D.N. Aliprantis, G. Antonaras, M.S. Potsidi, T. Angeletos: J. Appl. Phys. **145**702 123 (2018)
7. K. Gill, G. Hall, B. MacEvoy: J. Appl. Phys **82**, 126 (1997)
8. N.E. Grant, V.P. Markevich, J. Mullins, A.R. Peaker, F. Rougieux, D. Macdonald: Phys. Status Sol. Rapid Res. Lett. (2016)
9. Y. Wang, Z. Li, H. Tian: In: Proceedings of IAEA Technical Committee Meeting on Strategies to Enhance Utilization of

- Multipurpose Research Reactors, ASRR-V, Taejon, Korea, p. 853 (1996)
10. M. Tanenbaum, A.D. Mills: *J. Electrochem. Soc.* **108**, 171–176 (1961)
  11. G.F. Knoll: *Radiation Detection and Measurement*, Third edn (2000)
  12. H.J. Taylor, M. Goldhaber: Detection of nuclear disintegration in a photographic emulsion. *Nature* **135**(3409), 341 (1935)
  13. H. Kitaguchi, H. Miyai, S. Izumi, A. Kaihara: Silicon semiconductor detectors for various nuclear radiations. *IEEE Nucl. Sci. Symp. Med. Imaging Conf.* 2:828–832 (1995)
  14. H. Kitaguchi, H. Miyai, S. Izumi, A. Kaihara: Silicon semiconductor detectors (1996)
  15. L. Guerbous, M. Seraiche, O. Krachni: *J. Lumin.* **134**, 165–173 (2013)
  16. I.F. Ferguson: Lattice contractions associated with the neutron irradiation of self-bonded silicon carbide. *Philos. Mag.* **16**, 635 (1967)
  17. T.O. Baldwin, J.E. Thomas, J.K. Haldeman: *J. Appl. Phys.* **50**, 37–48 (1979)
  18. Y. Liu, R. Pan, X. Zhang, J. Han, Q. Yuan, Y. Tian, Y. Yuan, F. Liu, Y. Wang, A.T. N'Diaye, E. Arenholz, X. Chen, Y. Sun, B. Song, S. Zhou: *Phys. Rev. B* **94**, 195–204 (2016)
  19. J.M. Meese: *J. Nucl. Mater.* 07/08 (1982)
  20. N. Osmani, A. Boucenna, A. Cheriet: *IEEE J* (2015). <https://doi.org/10.1109/WSMEAP.7338207>
  21. R.M. Fleming, C.H. Seager, D.V. Lang, P.J. Cooper, E. Bielejec, J.M. Campbell: *J. Appl. Phys.* **102**, 043711 (2007)
  22. A.C. Joita, S.V. Nistor: *Mater. Sci. Semicond. Process.* **83**, 1–11 (2018)
  23. D.N. Aliprantisa, G. Antonaras, T. Angeletos, E.N. Sgourou, A. Chronos, C.A. Londos: *Mater. Sci. Semicond. Process.* **75**, 283–287 (2018)
  24. M. Abbaci, O. Meglali, A. Saim, N. Osmani, N. Doghmane: *Nucl. Instrum. Methods B* **251**, 167 (2006)
  25. H.J. Stein, R. Gereth: *J. Appl. Phys.* **39**, 2890 (1968)
  26. S. Yang, W. Li, B. Cao, H. Zeng, W. Cai: *J. Phys. Chem. C* **115**, 21056–22106 (2011)
  27. Q. Wei, G.W. Meng, X.H. An, Y.F. Hao, L.D. Zhang: *Solid State Commun.* **138**(7), 325–330 (2006)
  28. L. Jin, J.B. Wang, G.Y. Cao, W.C.H. Choy: *Phys. Lett. A* **372**(25), 4622–4626 (2008)
  29. X.C. Wu, W.H. Song, K.Y. Wang, T. Hu, B. Zhao, Y.P. Sun, J.J. Du: *Chem. Phys. Lett.* **336**, 53–56, (2001)
  30. C. Itoh, T. Suzuki, N. Itoh: *Phys. Rev. B* **41**, 3794–3799 (1989)
  31. G.W. Meng, X.S. Peng, Y.W. Wang, C.Z. Wang, X.F. Wang, L.D. Zhang: *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **76**(1), 119–121 (2003)
  32. P.K. Giri, S. Bhattacharyya, R. Kesavamoorthy, B.K. Panigrahi, K.G.M. Nair: *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 1–7 (2009)

# Neutron irradiation and annealing temperature effects of CZ- Silicon

OSMANI Nadjat<sup>1,2</sup>

BOUCENNA Ahmed<sup>2</sup>

CHERIET Abdelhak<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Research Nuclear Center of Birnie  
CRNB PO Box 180 Ain Oussera, Algeria  
[osmaninadjat@yahoo.fr](mailto:osmaninadjat@yahoo.fr)

<sup>2</sup> Department of Physics  
Faculty of science, University of Setif, Algeria  
[aboucenna@yahoo.com](mailto:aboucenna@yahoo.com)

<sup>3</sup> Research Center for Semiconductor Technology Energetic  
2 Bd Frantz Fanon, Box 140,7 Merveilles 16000, Algeria  
[cherietabhak@yahoo.fr](mailto:cherietabhak@yahoo.fr)

**Abstract**— In the present work, we have irradiated p-type CZ-silicon at two different neutron fluences,  $1.98 \times 10^{18}$  and  $3.96 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup>. The optical properties and irradiation damage have been investigated using Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) and UV-VIS spectrophotometer technique at room temperature. The results show that the density of the vacancy-oxygen complex VO center ( $830 \text{ cm}^{-1}$ ) increases with increasing neutron fluence. Further, the creation of the divacancy defect ( $1.8 \mu\text{m}$ ) concentration and the near edge absorption was formed after irradiation. The results from annealing indicate that near-edge absorption, VO defects disappear at  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . However, another band around  $825 \text{ cm}^{-1}$  was formed at the same temperature. The near-edge absorption and the band of  $1.8 \mu\text{m}$  have not been detected at  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , and new bands near  $1.4$  and  $1.7 \mu\text{m}$  appeared. It is reasonable to assume that the two bands may be due to the divacancy consisting one or more lithium impurity atoms. The existence of these bands confirms that the transmutation of the boron to the lithium atoms can be attained in the neutron fluences available at the reactor Es Salem. It was concluded that the cluster defects induced by the neutron irradiation can be attributed to the vacancy-rich region which reordered after annealing treatment.

**Keywords**— Neutron fluence; silicon; defects; FTIR

## I. INTRODUCTION

The understanding of the changes in the defect structure of the silicon lattice induced by neutron irradiation is of great importance for manufacturing devices operating in irradiation environments. Further development of irradiation-resistant solar cells for space applications and particle detectors for high-energy physics experiments requires a deeper knowledge of the properties and generation mechanisms of irradiation-induced point defects [1]. During silicon irradiation with high neutron fluence, lattice atoms are displaced [2, 3]. In the dense displacement regions, divacancies and clusters are created. A migration of the defects takes place after the primary generation of silicon interstitial (I) and vacancies (V) in the crystal lattice [4]. Cheng and Lori [5] have shown that, in silicon there is a large divacancy concentration after neutron irradiation. The atomic configuration of divacancy is simply two vacant lattice sites at nearest neighbor positions. These defects create deep and shallow levels in the semiconductor band

gap, and have an influence on the electrical properties such as the charge carrier mobility of silicon materials and Si based devices [6]. Oxygen is a very common and important impurity in silicon materials. In as-grown crystal, it is mainly present in the form of an electrically inactive interstitial defect ( $\text{O}_i$ ), where it binds with two neighboring Si atoms [7]. However, in irradiated crystals the mobile vacancy can be trapped at the  $\text{O}_i$  atom to form VO pairs, the so-called A center with a well established infrared (IR) signal  $\approx 830 \text{ cm}^{-1}$  [8, 9]. After annealing, the VO defect associates with an oxygen atom to form the  $\text{VO}_2$  defect, with a lattice vacancy to form the  $\text{V}_2\text{O}$  defect or even with another VO defect to form the  $\text{V}_2\text{O}_2$  complex. It may also dissociate or be destructed by self-interstitial atoms. Obviously, the contribution of all these reactions in the VO annealing is not the same [10, 11]. In neutron irradiated CZ-Si, the two reactions  $\text{VO} + \text{O}_i \rightarrow \text{VO}_2$  and  $\text{VO} + \text{Si}_i \rightarrow \text{O}_i$  are considered [11] as the most important ones involved in the annealing process of the VO defect.

In the present work, the optical properties and irradiation damage in the irradiated silicon samples have been investigated using FTIR spectroscopy and UV-VIS-NIR spectrophotometer. The concentration of the VO,  $\text{V}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_i$ , the creation of the divacancy, the edge absorption and the divacancy associated to one or more lithium impurity atoms were studied as a function of annealing temperature in varied neutron fluence CZ-Si.

## EXPERIMENTAL DETAILS

This study is performed on boron doped CZ-silicon single crystal ( $\rho \approx 2 \Omega\text{cm}$ ), having  $1 \text{ cm}^2$  in surface area and  $375 \mu\text{m}$  in thickness with (100) crystal growth orientation. The oxygen and carbon concentrations were less than  $10^{17}$  and  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , respectively. These samples were irradiated at  $1.98 \times 10^{18}$  and  $3.96 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> neutron fluences in  $\text{D}_2\text{O}$  moderator region of Es-Salam Multipurpose Heavy Water Research Reactor (MHWRR) and isochronal annealing under argon atmosphere up to  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ . The neutron energy distribution of our (MHWRR) reactor has been presented previously in [12].

The optical properties and irradiation damage in our samples have been investigated using the Thermo Nicolet Nexus Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) and

the UV-VIS-NIR spectrophotometer techniques at room temperature (RT).

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### III.1 FTIR measurements

It is known that the irradiation temperature is the main factor that determines the type of irradiation defects [13]. When the irradiation temperature is low (less than 170 °C), the main vacancy type defects are the V, V<sub>2</sub> and V<sub>4</sub> [14]. In this experiment, the irradiation temperature is 50 °C, so the main defects are V and V<sub>2</sub>. The vacancy–oxygen complex is one of the dominant defects in CZ-Si after irradiation with fast neutron [14]. Fig. 1 shows the FTIR spectrum in the 700 to 950 cm<sup>-1</sup> range for the neutron-irradiated CZ silicon before thermal annealing. A pronounced peak appears at 830 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the A center, and its intensity increases with increasing neutron fluence. For the higher fluences, the majority of vacancies created by irradiation lead to the formation of A centre [15].

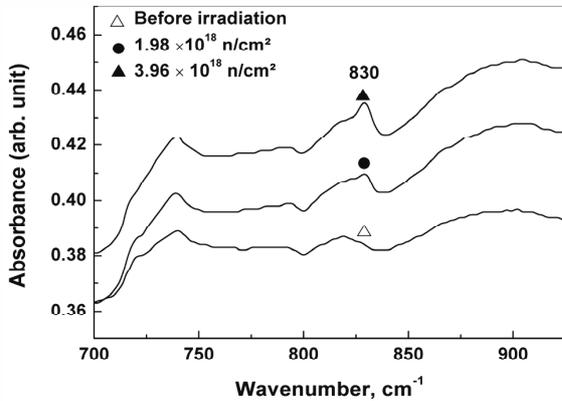


Fig. 1 Absorption spectra of p type CZ-Silicon before irradiation ( $\Delta$ ) and after neutron irradiation at  $1.98 \times 10^{18}$  ( $\bullet$ ) and  $3.96 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> ( $\blacktriangle$ ).

Fig. 2 shows the FTIR absorption spectrum, after annealing of samples at 550 °C, for two neutron fluencies  $1.98 \times 10^{18}$  and  $3.96 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup>.

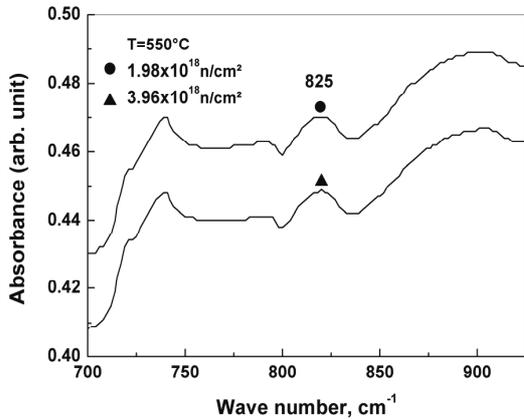


Fig. 2 Absorption spectra of p type CZ-Silicon irradiated at  $1.98 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> ( $\bullet$ ) and  $3.96 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> ( $\blacktriangle$ ) and after annealing at 550 °C.

As can be seen in Fig. 2 the multi-vacancy defect appears with the disappearing of 830 cm<sup>-1</sup> (VO). Shuai Yang supposed that the complex defects such as V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, and V<sub>2</sub>O are the origin of the V<sub>4</sub> formation, and annealing at a temperature ranging between 500 and 600 °C was necessary to remove the divacancy defect [16]. After annealing at 550 °C, it has been found that there is a clearly pronounced increase at about 825 cm<sup>-1</sup>. We suggest that this peak is attributed to the V<sub>2</sub>O<sub>2</sub> center. With the increase in the neutron fluence, the vacancy will abound in the silicon. It is known that the vacancies are easy to combine with Oi to form VO, so the intensity of Oi will decrease. The results are in agreement with the ones reported by [17]. Moreover, it is found from our experiment that the resistivity of silicon wafers increased after neutron irradiation. This implies that the free carrier concentration decreased because the formation of defect. These experimental results can be explained as follows. After irradiation, lattice atoms are displaced and a lot of irradiated defects such as Frenkel lattice defects including silicon self-interstitials and vacancies are created in the irradiated silicon. The vacancies can diffuse and trap impurities such as interstitial oxygen then form the A center.

#### III.2 UV-VIS Spectrophotometry

Absorption spectra illustrating some important aspects of the results are shown in Fig. 3.

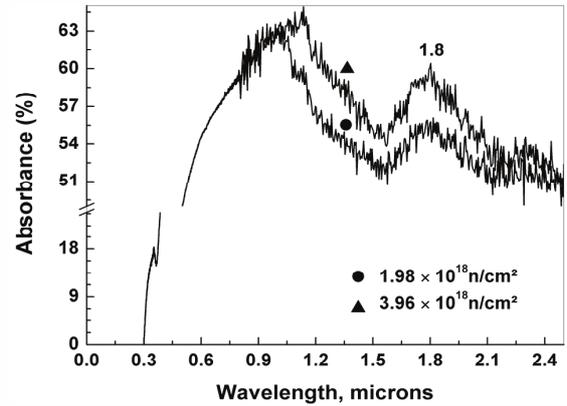


Fig. 3 The IR absorption spectrum of p-type CZ-Silicon after irradiation at  $1.98 \times 10^{18}$  ( $\bullet$ ) and  $3.96 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> ( $\blacktriangle$ ).

The 1.8  $\mu$ m band is clearly evident after the irradiation has reached a value of about 59 % of its maximum intensity. It is found that the divacancy concentration dramatically increases with increasing of neutron fluence and is accompanied by the near-edge absorption. The near-edge absorption is due to the modification of the absorption edge caused by the presence of defects. Fan and Ramadas [18] suggested that the complexes are clusters of vacancies, interstitials, and impurity atoms which locally destroy some

of the lattice periodicity thereby creating a continuum of allowed energy states in the forbidden gap. For the additional band which is found at short wavelengths (less than 1  $\mu\text{m}$ ), the irradiation effect may be described in terms of an apparent shift of the absorption edge towards the lower energy. The shift may well be caused by a modification of the absorption edge due to the introduction of defects. The results are in agreement with the ones reported by Fan and Ramadas [18].

Figs. 4-6 show fragments of absorption spectra for two neutron fluences of CZ-Si, after annealing at 550, 750 and 950  $^{\circ}\text{C}$ , respectively. Following heating, there was always a small amount of the near-edge absorption remaining after the complete annealing of the divacancies [19, 23] This remaining clusters were slightly reduced after annealing. From our results, the 1.8 $\mu\text{m}$  peak completely disappears and a new band near 1.4 and 1.7 $\mu\text{m}$  appears. It is therefore reasonable to assume that the two bands may be due to complexes consisting one or more lithium atoms, which are trapped by a divacancy. Based on the FTIR and UV-VIS results, the decrease of the concentration defect centers like ( $\text{V}_2\text{O}_2$ ,  $\text{V}_2$ , and near-edge absorption) while annealing silicon irradiated at high fluences was observed. We conclude that fewer concentration defect types are produced by extension of irradiation time. However, the existence of these bands (1.4 and 1.7  $\mu\text{m}$ ) confirms that the transmutation of the boron to the lithium can be attained (the boron-10 isotope is transmuted by the thermal neutrons to form helium and lithium according to the following equation)

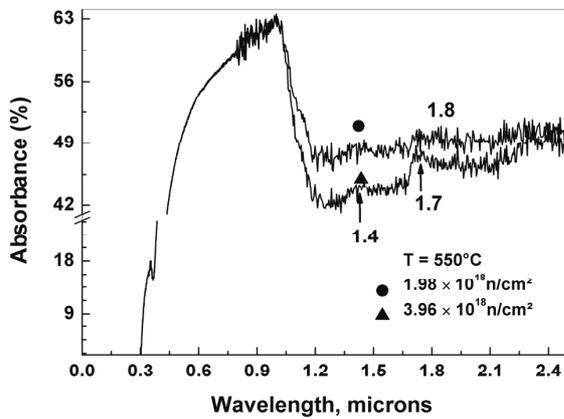
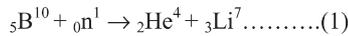


Fig. 4. The IR absorption spectrum of p-type CZ-Silicon irradiated at  $1.98 \times 10^{18}$  (●) and  $3.96 \times 10^{18}$   $\text{n/cm}^2$  (▲) and after annealing at 550  $^{\circ}\text{C}$ .

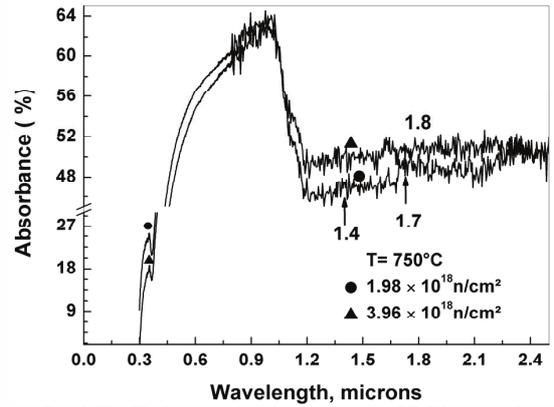


Fig. 5. The IR absorption spectrum of p-type CZ-Silicon irradiated at  $1.98 \times 10^{18}$  (●) and  $3.96 \times 10^{18}$   $\text{n/cm}^2$  (▲) and after annealing at 750  $^{\circ}\text{C}$ .

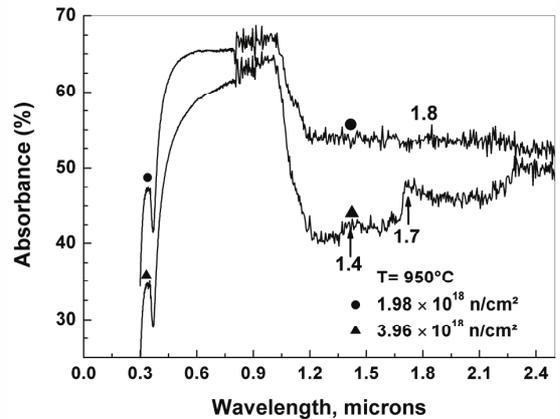


Fig. 6. The IR absorption spectrum of p-type CZ-Silicon irradiated at  $1.98 \times 10^{18}$  (●) and  $3.96 \times 10^{18}$   $\text{n/cm}^2$  (▲) and after annealing at 950  $^{\circ}\text{C}$ .

#### IV. CONCLUSION

In the present study, we have shown that the neutron irradiation of CZ-Silicon increases the concentration of some defects. It was found that the divacancy concentration dramatically increases with the increase of the neutron fluence. The A center The A center peak appears in the FTIR spectra just after the irradiation. However, these defects disappear at an annealing temperature of the divacancy and a sequence of new defects is then produced up to a temperature of 550  $^{\circ}\text{C}$ . This temperature corresponds to that at which the edge absorption disappears. This further implies that the edge absorption is due to light-induced ionization or excitation of the divacancy. After heat treatment, the disappearance of the A center and divacancies lead to the creation of complex defects which are  $\text{V}_2\text{O}_2$  and the formation of the divacancy associated to one or more lithium impurity atoms. The transmutation of the boron to the lithium can be accomplished in the Es Salem reactor irradiation positions. From the results of FTIR and UV-VIS technical's, it is clearly seen the same behavior of the decrease of the

concentration defect centers like ( $V_2O_2$ ,  $V_2$ , and near-edge absorption) while the annealing of silicon irradiated at high fluences. From these results, the correlation of these observations with the two techniques reported here should be very useful for understanding the nature of defects.

#### ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledges the technical support of A. Sari, M. Moughari, M. Salhi, all group of NTD laboratory, M.S.Aida, S.A. Amzert, all operators of reactor Es-Salam and CRTSE for FTIR measurements

#### REFERENCES

- [1] P. Kaminski, R. Kozłowski, E. Nossarzewska-Orłowska, "Formation of electrically active defects in neutron irradiated silicon", Nucl. Instr. and Meth. B 186 (2002) 152.
- [2] M. Levalois, P. Marie, "Damage induced in semiconductors by swift heavy ion irradiation", Nucl. Instr. Meth. B 156 (1999) 64.
- [3] M. Kuhnke, E. Fretwurt, G. Lindstroem, "Defect generation in crystalline silicon irradiated with high energy particles", Nucl. Instr. and Meth. B 186 (2002) 144.
- [4] V. Eremin, A. Ivanov, E. Verbitskaya, Z. Li, S.U. Pandey, "Analysis of Divacancy Related Traps Induced by Proton, Neutron and Gamma Radiation in High Resistivity Silicon Detectors" Nucl. Instr. and Meth. A 426 (1999) 120.
- [5] L. J. Cheng and J. Lori, "Characteristics of Neutron Damage in Silicon" Phys. Rev. 171 (1968) 856
- [6] T. Maekawa, S. Inoue, M. Aiura, A. Usami, "The effect of radiation damage on carrier mobility in neutron-transmutation-doped silicon" Semicond. Sci. Technol. 3 (1988) 77.
- [7] J. L. Lindstrom, L.I. Murin, T. Hallberg, V. P. Markevich, B.G. Svensson, M. Kleverman, J. Hermansson, "Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperature" Nucl. Instr. and Meth. B 186 (2002) 121.
- [8] J. Corbett, R. Watkins, G.D. Ghrenko, and R. McDonald, "Defects in Irradiated Silicon. II. Infrared Absorption of the Si A Center", Phys. Rev. 121 (1961) 1015.
- [9] J. Corbett, R. Watkins, and R. McDonald, "New Oxygen Infrared Bands in Annealed Irradiated Silicon", Phys. Rev. A 135 (1964) 1381.
- [10] C. A. Londos, G.D. Antonaras, M.S. Potsidi, A. Misiuk, "the influence of thermal treatments under hydrostatic pressure prior to irradiation on the annealing characteristics of the VO defect in Si" Materials Science and Engineering B 159-160 (2009) 122.
- [11] C. A. Londos, N.V. Sarlis, L.G. Fytros, in R. (Ed), "Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon", kluwer Academic Publisher, (1996) p. 477.
- [12] Y. Wang, Z. Li, H. Tian, in: Proceedings of IAEA Technical Committee Meeting on Strategies to Enhance Utilization of Multipurpose Research Reactors, ASRR-V, Taejon, Korea, 1996, p. 853.
- [13] S.E. Donnelly, V.M. Vishnyakov, R.C. Birtcher, G. Carter, Nucl. Instrum. Meth. B 175-177 (2001) 132
- [14] LI Y X, JU Y L, LIU C C, XU Y S, Wang HM, "Inhibition of neutron irradiation on oxidation stacking faults on the surface of Si wafers", J Crystal Growth, 160 (3-4) (1996) 250.
- [15] M. Abbaci, O. Meglali, A. Saim, N. Osmani, N. Doghmane, "The effect of neutron irradiation defects on electrical resistivity in FZ-silicon samples irradiated at Es-Salam research reactor", Nucl Instr and Meth. B 251 (2006) 167.
- [16] Shuai Yang, Yangxian Li, Qiaoyun Ma, Heyan Liu, Qiuyan Heyan Liu, Qiuyan Hao, Yongzhang Li, Shengli Niu, Hongtao Li, "Positron annihilation spectroscopy studies of fast neutron irradiation Czochralski silicon" Journal of Crystal Growth 276 (2005) 43.
- [17] Shuai Yang, Yangxian Li, Qiaoyun Ma, Lili Liu, Xuewen Xu, Pingjuan Niu, Yongzhang Li, Shengli Niu, Hongtao Li, "Infrared absorption spectrum studies of the VO defect in fast – neutron – irradiated Czochralski silicon" Journal of Crystal Growth 280 (2005) 60.
- [18] H. Y. Fan and A. K. Ramdas, "infrared Absorption and Photoconductivity in Irradiated Silicon" J. Appl. Phys. 30 (1959) 1127.
- [19] L. J. Cheng and J. Lori, "Temperature dependence of production rate of divacancy and near edge absorption in Si by fission neutrons" Appl. Phys. Lett. 16 (1970) 324.
- [20] W. Jung and G S Newell, " Spin-1 Centers in Neutron-Irradiated Silicon " Phys. Rev. 132 (1963) 648.
- [21] Y. H. Lee and J. W. Corbett, " EPR Studies in Neutron-Irradiated Silicon: A Negative Charge State of a Nonplanar Five-Vacancy Cluster ( $V_5^-$ )", Phys. Rev. B 8 (1973) 2810.
- [22] R. C. Newman and D H J Totterdell, "An optical study of defects in silicon irradiated with fast neutrons", J. Phys. C: Solid State Phys. 8 (1975) 3944.
- [23] C. E. BARNES, "Absorption measurements in neutron irradiation silicon", radiat. Effects 8 (1971) 221.