

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique**

**Université de MENTOURI-CONSTANTINE  
Faculté des sciences  
Département de Physique**

N° d'ordre:  
Série:

**THESE**  
**Présentée pour obtenir le diplôme de**  
**DOCTORAT d'ETAT**  
**Spécialité : Energétique**

**Par**

**Boubaker BEN HAOUA**

**THEME**

**ETUDE DE L'INTERFACE Si(n)/ ACIDE  
FLUORHYDRIQUE (HF)**

Devant le jury :

**PRESIDENT : S. AIDA** Professeur à l'Université Mentouri-Cne

**RAPPORTEUR: A. CHARI** Professeur à l'Université Mentouri-Cne

**EXAMINATEUR: A. B. BOUZIDA** Professeur à l'Université de Batna

**A. BOUTARFAYA** Professeur à l'Université M. Khider Biskra

**D. E. MEKKI** Professeur à l'Université de Annaba

**T. KERBECHÉ** Maître de conférences à l'Université de Mentouri-Cne

## RESUME DE THESE

Cette étude, réalisée aux laboratoires des couches minces de l'université Mentouri-Constantine, de physique des solides de Bellevue du CNRS de Meudon et de physique de la Matière Condensée de CNRS-Ecole polytechnique de Palaiseau, est centrée sur l'étude et la caractérisation de l'interface, avant et après chargement en hydrogène, du Silicium de type n faiblement dopé en contact avec l'acide fluorhydrique.

Un résultat marquant de cette étude est l'obtention d'un courant anodique très remarquable à la suite du chargement du silicium par l'hydrogène, par le plasma d'hydrogène ou par voie électrochimique.

L'influence de divers paramètres expérimentaux (temps d'exposition au plasma, temps de chargement électrochimique, concentration en ion fluorure vieillissement de l'électrode de travail) sur les propriétés de l'interface a fait l'objet d'une étude systématique.

Un mécanisme réactionnel a été proposé pour expliquer l'augmentation du courant anodique. Aussi un model a été établi pour décrire les propriétés de la couche du silicium hydrogénée par plasma.

Les propriétés de la couche hydrogénée par voie électrochimique ont été caractérisées par les états de surface produits à la suite du chargement. Les études voltampérométriques et impédancemétrique de ces états de surface indiquent que ces derniers sont à l'origine de l'augmentation du courant anodique et permettent d'assimiler la structure obtenue à la suite du chargement à une structure Schottky, entre le volume et la surface, du semiconducteur (silicium de type n faiblement dopé).

Une inspiration d'un model pour les états de surfaces a été proposée expliquant l'augmentation du courant anodique et interprétant les comportements capacitifs de l'interface.

Les chargements en hydrogène changent les propriétés bloquantes de l'interface en une structure conductrice et améliorent les conditions d'obtention du silicium poreux. Ils donnent aussi lieu à des applications dans la métallisation du silicium.

### Mots clés :

Plasma d'hydrogène  
Silicium Hydrogéné  
Electrochimie  
Courant à l'obscurité  
Capacimétrie  
Impédancemétrie  
Morphologie de surface  
Silicium poreux

## **Abstract**

This work is done in three laboratories, in the one of thin solid films in Mentouri university at Constantine, in the one of Solid physics of CNRS at Bellevue and in the one of Condensed Maters in polytechnic college at Paleseau-France. The aim of this work was focused on the interfacial properties, before and after introducing hydrogen by plasma treatment or by electrochemical way, of the n-type silicon lightly doped in fluoride solution.

As result of this study a considerable anodic dark current after the predict treatments was observed.

The properties of such as interfacial upon several parameters (the period of treatment by plasma or electrochemical one, ion fluoride concentration, tens left of working electrode in the solution) were studied by systematically manner.

An electrochemical reactionary mechanism is proposed to explain the results; in which one of the species created by the plasma accelerates the oxidation of the silicon even at anodic polarisation under dark condition.

Model is developed to give the properties of the plasma hydrogenated layer; Whereas the properties of electrochemical hydrogenated layer were investigated by current-potential and impedance response in which the dark current is attributed to the interfaces states. The structure obtained after the electrochemical hydrogenation was assumed as Schottky diodes between the bulk and the surface of silicon.

Inspiration of model of the states surface is proposed to explain the observed ameliorate anodic current and interpret the interface capacitive behavior.

The hydrogenation of lightly doped n-type silicon can ameliorate the conditions of porous silicon formation and open field to silicon application and growing of metal oxides on it.

### **Key words:**

Porous silicon,  
Plasma hydrogenation,  
Electrochemistry,  
Dark current,  
Capacitance-voltage,  
Electrode impedance,  
Surface morphology.

## ملخص الرسالة

هذه الدراسة التي أنجزت في كل من مخبر الشرائح الرقيقة بجامعة منتوري – قسنطينة و مخبر المواد الصلبة بالمنظر الجميل بمدينة ميدون ومخبر الفيزياء المواد المكثفة بالمعهد المتعدد التقنيات لمدينة باليسو التابعين للمركز الوطني للأبحاث العلمية ( CNRS ) بفرنسا. تمركزت هذه الدراسة لسطح التلامس لمحلول حمض الفليور، قبل وبعد المعالجة بالهدرجة للسليسيوم الضعيف التطعيم.

من أهم النتائج المتحصل عليها هي ظهور تيار كبير عند الاستقطاب العكسي للسليسيوم بعد كلتا المعالجتين بالبلازمة أو الطريقة الكهركيميائية .

كان تأثير الشروط التجريبية ( زمن البلازمة، زمن التعبئة بالطريقة الكهركيميائية، تركيز أيونات الفليور للمحلول وكذلك قدم العينة ) على خصائص سطح التلامس موضع دراسة آلية محددة.

اقترحت آلية تفاعل كهركيميائي عند سطح التلامس لشرح ارتفاع التيار عند الاستقطاب العكسي وكذلك تم إدراج نمط لموصفة منطقة الشريحة المهدرجة بالبلازمة للسليسيوم. إن خصائص الشريحة المهدرجة بالطريقة الكهركيميائية ارتبطت بالحالات السطحية الناجمة عن عملية الهدرجة فكانت الدراسة الفولطامترية والممانعية لهذه الحالات تؤكد سببية هذه الأخيرة في ارتفاع التيار العكسي كما سمحت بمحاكات بنية سطح التلامس بعد المعالجة بالوصلة من نوع شوتكي ( Schottky ) بين حجم وسطح العينة (السليسيوم) .

إن المعالجة بالهدرجين يمكن لها تحسين شروط الحصول على السليسيوم المقعر وكذا إيجاد تطبيقات للترسيب المعادن على السليسيوم .

## الكلمات المفتاحية

بلازمة الهدرجين  
السليسيوم المهدرج  
السليسيوم المقعر  
الكهركيمياء  
تيار الشروط المظلمة  
قياس السعة  
قياس الممانعة  
طبوغرافيا السطح

## REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physico-chimie de l'université Mentouri de Constantine sous la direction de Abdelhamid CHARI, au laboratoire de physique des Solides du CNRS de Meudon-Bellevue au sein de l'équipe de Ouri GOROCHOV et au laboratoire de Physique la Matière Condensée du CNRS-Ecole polytechnique à Palaiseau sous la direction de Jean Noël CHAZAVIEL.

La première partie de cette étude a été menée en collaboration avec T.KERBECH et A.BELAIDI du laboratoire du CNRS de Meudon-Bellevue. L'expérience de T.KHERBECH sur les électrodes de silicium lui a permis de me prodiguer des conseils judicieux sur la manière de poursuivre ce travail.

Jean Noël CHAZAVIEL et Ouri GOROCHOV m'ont accueilli dans les laboratoires et ont veillé à ce que je termine ce travail. En particulier Jean Noël CHAZAVIEL a dirigé le deuxième partie de ce travail de très près; sa totale disponibilité et ses compétences scientifiques m'ont été extrêmement précieuses.

Michel ROUSEAU et Dominique BALUTAUD ont apporté l'aide technique nécessaire à la réalisation de certains des dispositifs expérimentaux utilisés.

Je remercie sincèrement toutes ces personnes d'avoir permis l'aboutissement de ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs Salah AIDA., Tahar KERBECH., Ahmed BOUTARFAYA., Djamel Eddine MEKKI et Aissa Belgacem. BOUZIDA qui ont accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les amis membres des laboratoires de physique qui, de près ou de loin, ont contribué à ce que mon séjour au sein de ces laboratoires soit de plus agréable.

## **CHAPITRE V**

### **COMPORTEMENT DU SILICIUM DE TYPE (n) HYDROGENE PAR PLASMA SOUS ILLUMINATION**

## **CONCLUSION GENERALE**

## SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	1
--------------------	---

### CHAPITRE I

#### RAPPELS THEORIQUES DES PRINCIPES DE L'ELECTROCHEMIE DES SEMICONDUCTEURS

INTRODUCTION .....	5
<b>I.1. JONCTION IDEALE SEMICONDUCTEUR/ELECTROLYTE .....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.1. COTE ELECTROLYTE: .....</b>	<b>7</b>
I.1.1.1. Région de Helmholtz ou couche de Helmholtz.....	7
I.1.1.2. Région de Gouy-Chapman.....	8
<b>I.1.2. COTE DU SEMI-CONDUCTEUR.....</b>	<b>8</b>
<b>I.1.3. Distribution des charges entre la surface et le volume du semi-conducteur.....</b>	<b>10</b>
I.1.3.1 Densité des porteurs majoritaires.....	10
I.1.3.2 Distribution du potentiel à l'interface.....	10
I.1.3.3 Capacité de charge d'espace.....	11
I.1.3.4 Capacité de la jonction.....	14
<b>I.2. TRANSFERT DE CHARGES A LA JONCTION SEMI-CONDUCTEUR /ELECTROLYTE.....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.1 Etablissement de l'équilibre.....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.2 Transfert de charges à l'interface.....</b>	<b>15</b>
I.2.2.1 Cas idéal.....	15
I.2.2.2 Densités de courant des processus cathodiques et anodiques.....	16
I.2.2.2.1-Processus cathodiques.....	17
I.2.2.2.2-Processus anodiques.....	17
I.2.2.3 Mécanisme de transfert direct des charge.....	18
I.2.2.4 Mécanisme de transfert des charge par médiation.....	18
<b>I.3 PRODUCTION DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES A UNE ELECTRODE SEMI-CONDUCTRICE.....</b>	<b>21</b>
<b>I.3.1-Production des réactions électrochimiques à une Electrode semi-conducteur à l'obscurité.....</b>	<b>21</b>



I.3.1.1 Cas d'une électrode métallique.....	21
I.3.1.2 Cas d'une électrode semi-conductrice.....	22
I.3.2-Production des réactions photoélectrochimiques (Electrode semi-conducteur sous éclairnement) .....	25
REFERENCE.....	30

## CHAPITRE II

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATIONS

INTRODUCTION.....	31
II. 1 NOTIONS ET CONCEPTS..	31
II. 1.1 Electrode de travail .....	31
II. 1.2 ) Electrode de Référence .....	32
II. 1.3 ) Contre électrode : .....	33
II. 1.4 ) Cellule électrochimique : .....	33
II. 1.5 POTENTIELSPARTICULIERS.....	34
II. 1.5.1 Le potentiel de repos à l'obscurité.....	34
II. 1.5.2 Le potentiel de bande plate.....	36
II. 2 METHODES DE MESURES ET D'ETUDES.....	37
II. 2.1 ) Le montage à trois électrodes : .....	37
II. 2.2 Voltampérométrie.....	38
II. 2.3 Spectroscopie d'Impédance (Impédance-métrie) .....	38
II.2.4 Préparation des échantillons/ Electrode de travail.....	41
II. 2.5 CHARGEMENT DU SILICIUM PAR L'HYDROGENE.....	42
II. 2.5.1 Chargement du silicium par Plasma d' Hydrogène.....	42
II. 2.5.2 Chargement du silicium par voie électrochimique.....	44
II.2.6 Préparation des Solutions. ....	45
II.2.6.1 Acide fluorhydrique.....	45
II.2.6.2 Composition d'électrolyte.....	45
II.3. BIBLIGRAPHIE DU SILICIUM.....	47
II.3.1 LE SILICIUM DANS LES SOLUTIONS FLUOREES.....	48

II.3.1	Dissolution du silicium.....	48
II.3.2	Mécanismes de dissolution du silicium de type n.....	52
II.3.2.1	Dissolution du silicium de type n à l'obscurité.....	52
II.3.2.2	Dissolution du silicium de type n sous éclaircissement.....	53
II.3.2.3	Aspect du silicium poreux de type n.....	54
II.4	LE PROCESSUS D' ELECTROPOLISSAGE ET ASPECT DE L'OXYDE DE SILICIUM.....	55
II.5	CONCLUSIO.....	56
	REFERENCES.....	57

### CHAPITRE III

COMPORTEMENT DE Si(n) HYDROGENE PAR PLASMA A L'OBSCURITE.	
INTRODUCTION	.....60
III.1 ) Caractéristique I(V) dans le noir sans traitement par plasma:	.....62
III.2 Effet de plasma sur le caractéristique courant-tension I(V) et la capacité différentielle C(V)	.....63
III.2.1) Effet de plasma sur le caractéristique courant-tension I(V).	.....63
III.2.2 ) Effet de plasma sur la capacité différentielle C(V).	.....68
III.2.1) Effet de plasma sur le potentiel de bande plate ( $V_{fb}$ ).	.....69
III.3) DISCUSSION	.....71
III.3.1) Caractéristique courant-tension I(V)	.....71
III.2.2 ) Capacité différentielle C(V).	.....76
III.4 )Conclusion:	.....79
REFERENCES.	.....81

### CHAPITRE IV

#### COMPORTEMENT A L'OBSCURITE DE SILICIUM DE TYPE (n) HYDROGENE PAR CHARGEMENT ELECTROCHIMIQUE.

INTRODUCTION.....	83
IV.1 ETUDE PAR VOLTAMÉTRIE DU Si(n)CHARGÉ ÉLECTROCHIMIQUEMENT EN HYDROGÈNE :	.....85

IV.1.1	Caractéristique $J(V)$ dans le noir sans chargement électrochimique en hydrogène : .....	85
IV.1.2	Effet du chargement électrochimique en hydrogène sur le caractéristique $J(V)$ dans le noir du Si(n): .....	86
IV.1.3)	Effet de la concentration en fluorure sur le caractéristique $J(V)$ dans le noir du Si (n) chargé électrochimique en hydrogène :.....	88
IV.1.4)	Effet de temps de vieillissement sur le caractéristique $J(V)$ dans le noir du Si(n) chargé électrochimiquement en hydrogène :.....	90
IV.2	Etude par Impédance-mètre du Si(n)chargé Electrochimiquement en Hydrogène :.....	94
IV.3	DISCUSSION.....	107
IV.3.1	Transfert direct des électrons.....	109
IV.3.2	Transfert direct des électrons via l'états d'interface.....	111
IV.4	CONCLUSION.....	113
	REFERENCE.....	115

## CHAPITRE V

### COMPORTEMENT DU SILICIUM DE TYPE (n) HYDROGENE PAR PLASMA SOUS ILLUMINATION

INTRODUCTION.....	116
V.1)COMPORTEMENT DU Si(n) SANS HYDROGENE SOUS ILLUMINATION.....	116
V.1.1 ) Effet de l'intensité lumineuse sur les caractéristique $J(V)$ .....	116
V.1.2 ) Effet de l'imposition du potentiel d'électrode sur les caractéristiques $J(V)$ .....	118
V.2 ) COMPORTEMENT DU Si(n) HYDROGENE SOUS ILLUMINATION .....	119
V.2.1 ) Effet de plasma d'hydrogène sur les caractéristiques $J(V)$ .....	119
V.2.2 ) Effet du temps de plasma d'hydrogène sur les caractéristique $J(V)$ .....	120
V.3) DISCUSSION.....	122
V.4) CONCLUSION.....	125
REFERECES.....	127
CONCLUSION GENERALE.....	128
Annexe.....	132

## INTRDUCTION

L'importance d'un substrat propre fut l'objet de l'industrie de fabrication des dispositifs microélectroniques; le recours à de bonnes conditions de préparation d'un tel dispositif à partir des semi-conducteurs date depuis la découverte de la jonction.

Parmi tous les semi-conducteurs, le silicium fut choisi dans ce but. Ce dernier en contact avec un milieu *HF* est largement utilisé dans la technologie de la microélectronique depuis les années cinquante. Du fait que les fluorures permettent d'obtenir des surfaces exemptes d'oxydes et régulières, son importance s'est limitée à la préparation des surfaces de ces composants. Un intérêt scientifique est apporté à ce sujet après la découverte d'une facile élaboration des surfaces poreuses dont les tailles des pores s'étalent du nanomètre à quelques micromètres.

Cet intérêt qui a été accordé aux études du silicium poreux découle des propriétés intéressantes de ce dernier qui peuvent être exploiter dans différents domaines d'application. Il est utilisé notamment pour la fabrication des composants électroniques et des nanostructures uniques.

Le but de ce travail de thèse est d'étudier le silicium de type n en milieu fluorure. C'est pour essayer d'apporter des éléments de réponses à la dissolution anodique, dans l'obscurité, du silicium de type (n) dans le milieu *HF* aqueux que nous avons volontiers préféré travailler en ajoutant des additifs dans le substrat toute en gardant le milieu fluorure sans additifs comme il est décrit dans la partie expérimentale. Nous avons entrepris la présente étude du domaine quasi inexploré qui en l'occurrence l'ajout de l'hydrogène dans le substrat et non pas dans la solution, par deux méthodes différentes, qui sont l'hydrogénation par plasma et le chargement électrochimique.

La prédiction quantitative des modifications en fonction des caractéristiques des systèmes chimique mis en jeu, est effectuée dans le cas où l'on pourrait appliquer les relations d'équilibres (électrochimique et chimique), c'est à dire dans le cas où toutes les réactions seraient rapides (par rapport à la diffusion des espèces impliquées).

On abordera dans ce travail de thèse dans le premier chapitre les principes et les bases théoriques de l'électrochimie des semi-conducteurs. Les propriétés d'une jonction semi-conductrice/électrolyte idéale en l'absence de phénomènes d'adsorption spécifique,

d'états de surface ou de charges supplémentaires, provoqués ou non. Notre étude sera ensuite, dans une deuxième partie de ce chapitre, étendue à l'existence de tous ces facteurs, notamment les états de surface qui, dans une large mesure, influencent les paramètres de la jonction. Une étude de la jonction sous éclairage ainsi que les modes de production des réactions chimiques au sein de l'électrolyte et à la surface du substrat fera l'objet de la dernière partie.

La présente étude a entrepris un domaine quasi inexploré qui en l'occurrence l'ajout de l'hydrogène dans le substrat et non pas dans la solution, par deux méthodes différentes, qui sont l'hydrogénation par plasma et le chargement électrochimique.

L'objectif du deuxième chapitre est de donner en première partie les définitions de base sur les instruments utilisés dans ce travail sous forme de notions et concepts et parfois sous une représentation schématique des outils. Dans une seconde partie on donnera une description soit des techniques de caractérisations soit des techniques de chargement de l'hydrogène dans le silicium.

Les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail consistent à étudier les réponses de l'interface silicium/solution  $HF$ , après avoir effectué des traitements de surface et de volume (chargement en Hydrogène) du substrat qui est le silicium de type n faiblement dopé. La cellule à trois électrodes permettra, outre de suivre l'évolution de l'interface avant et après le chargement par le plasma d'hydrogène, de faire aussi le chargement du silicium par voie électrochimique.

Pour suivre les comportements de la jonction, nous utiliserons les méthodes de caractérisation qui sont en occurrence la voltamétrie  $J(V)$  ou la chronoampérométrie  $J(t)$  et la capacimétrie  $C(V)$ . Parallèlement aux techniques citées, des mesures d'impédance ont été réalisées pour inspirer certains changements des caractéristiques du système silicium hydrogéné(ou non)/solution, et à étudier ces changements qui peuvent avoir lieu au niveau de la surface.

L'imagerie par microscope à balayage électronique (MBE) de la surface des échantillons est utilisée dans ce travail comme un apport de confirmation des résultats.

La troisième partie de ce chapitre donnera une brève bibliographie du silicium et sa dissolution.

Dans le chapitre III on exposera, en première partie, les résultats obtenus à la suite du traitement des échantillons par le plasma en se limitant aux caractérisations courant-tension  $J(V)$  avec une brève description topographique des surfaces des échantillons, et la capacité interfaciale différentielle  $C^{-2}(V)$ .

La deuxième partie de ce chapitre fera l'objet d'une proposition d'un mécanisme réactionnel ( $SiH_2 + 2F_{att}^- \Rightarrow SiF_2 + 2e^- + H_2$ ) dans lequel un des spécimens crée lors du traitement par le plasma, qui est en occurrence le dihydride de silicium  $SiH_2$ , catalyse la réaction d'oxydation du silicium de type n même sous polarisation anodique et sous obscurité. Un établissement d'un modèle fera l'objet aussi de la dernière partie de ce chapitre. Par ce modèle on décrira les propriétés physiques du substrat, traité par le plasma, ainsi que le shift apparent du potentiel de bande plate ( $V_{fb}(H)_{app}$ ). Une déduction de la vraie valeur  $V_{fb}(H)$  se fera par la simulation des résultats expérimentaux.

Du fait que l'étude expérimentale des états d'interfaces reste jusqu'à présent non enrichie notamment par la création de ces états d'interfaces par une technique précise. L'objet du chapitre IV, premièrement, est de provoquer un certain nombre de ces états par le chargement électrochimique en hydrogène des échantillons. Il est intéressant de dire que le chargement de silicium par cette technique a fait l'objet de plusieurs études mais pour d'autres raisons; Les périodes de chargement étaient de 40 heures pour des profondeurs  $0.1\mu m$ . Pour que le chargement reste subsurfacique une période faible de temps était un choix arbitraire pour le chargement dans ce travail. Le deuxième objet de ce chapitre consiste à suivre, à la suite de chargement électrochimique du silicium, non seulement la voltamétrie en fonction de la concentration en fluor dans les solutions, mais aussi l'impédancemétrie, dans une large gamme des fréquences, de l'interface semi-conductrice/électrolyte dans différentes concentrations de fluor et à différentes polarisations.

La distribution du potentiel le long de l'interface semi-conductrice/électrolyte sera étudiée en utilisant la conjonction de la capacimétrie avec l'impédancemétrie dans un large domaine de fréquences.

Dans une première partie on décrira l'évolution des voltamogrammes  $J(V)$  des systèmes électrochimiques (interface : semi-conducteur/électrolyte) par action, sur les

substances électroactives qui sont soit l'électrode de travail (du silicium de type n) en lui faisant un chargement électrochimique en hydrogène et/ou les produits d'électrolyse, notamment la variation de la concentration en ion fluor de la l'électrolyte.

Dans une deuxième partie on étudiera l'effet de la concentration sur le comportement de l'interface semi-conducteur/électrolyte par spectroscopie d'impédance de l'interface,  $Z_{im}$  en fonction de  $Z_{réelle}$ , après le chargement électrochimique des échantillons par la méthode précitée.

La troisième partie de ce chapitre donnera une brève inspiration d'un modèle descriptif aux états de surfaces, du au chargement électrochimique, et leur rôle dans l'amélioration du courant anodique.

Sous éclaircissement l'étude est beaucoup restreinte et se limite, uniquement, dans ce contexte à l'étude voltamétrique  $J(V)$  et à l'étude courant-temps  $J(t)$ .

L'objectif du dernier chapitre est de dégager les différences entre les deux types de semi-conducteurs sans faire des traitements. Les traitements par plasma sont limités au silicium de type n. Une étude comparative aura lieu entre le type (p) à l'obscurité et le type (n) sous éclaircissement. La comparaison s'élargit par la suite aux échantillons de type (n) traités par plasma, uniquement, entre eux et avec celui de même type non traité.

# **CHAPITRE I**

## **BASES THEORIQUES DE L'ELECTROCHIMIE DES SEMI-CONDUCTEURS**



## INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est de rappeler les bases théoriques de l'électrochimie des semi-conducteurs. Dans une première partie, nous étudierons les propriétés d'une jonction semi-conductrice/électrolyte idéale en considérant uniquement l'interface en l'absence de phénomènes d'adsorption spécifique, d'états de surface ou de charges supplémentaires, provoqués ou non, à la surface du matériau. Notre étude sera ensuite, dans une deuxième partie, étendue à l'existence de tous ces facteurs qui, dans une large mesure, influencent les paramètres de la jonction. Une étude de la jonction sous éclaircissement ainsi que les modes de production des réactions chimiques au sein de l'électrolyte et à la surface du substrat fera l'objet de la dernière partie. Pour suivre les comportements de la jonction, nous utiliserons les méthodes de caractérisation qui sont en occurrence les caractéristiques courant-tension, la capacité différentielle et le spectre d'impédance.

### I.1. JONCTION IDEALE SEMI-CONDUCTEUR/ELECTROLYTE

Pour pouvoir étudier les échanges électroniques susceptibles de se produire entre le semi-conducteur et l'électrolyte, Marcus [I.1-5] et Gerisher [I.6-8] ont établi un modèle dans lequel l'électrolyte contenant un couple redox est décrit selon un modèle de niveaux d'énergie. Ce modèle repose sur le principe que le transfert de charge entre l'électrode et la solution se fait par effet tunnel à travers la couche de Helmholtz. Ce transfert est isoénergétique. Par la suite ce modèle a été adopté par plusieurs auteurs [I.9-12].

Un couple redox en solution est représenté par un niveau énergétique qui serait vacant dans la forme oxydée et occupé dans la forme réduite (voir figure I. 1a).

Or dans un liquide, toute espèce est solvatée (en interaction avec les dipôles du solvant). Cette interaction entre l'ion et les dipôles du solvant nécessite de corriger l'énergie de l'espèce en solution par une énergie de solvation, qui dépend de la charge portée par l'espèce solvatée, donc de son degré d'oxydation. De ce fait il faut considérer deux niveaux d'énergie distincts  $E_{Ox}$  et  $E_{Red}$  (voir figure. I1b), correspondent respectivement à la forme oxydée et à la forme réduite, et dont l'écart ( $2\lambda$ ) dépend de la nature de solvant ( $2\lambda$  vaut environ 1eV dans  $H_2O$ ).

De plus l'énergie de solvation subit des fluctuations dans le temps, et ces deux niveaux doivent être remplacés par des distributions statistiques gaussiennes, dont  $E_{Ox}$  et

$E_{Red}$  correspondent aux maxima de probabilité ( figure I.1c). Le niveau  $E_{Redox}$ , juste à l'intersection de deux distributions gaussiennes, correspond au potentiel standard du couple redox en solution et vaut  $E^0_{Redox} = -eV^0$  (où  $V^0$  est le potentiel standard du couple redox considéré).

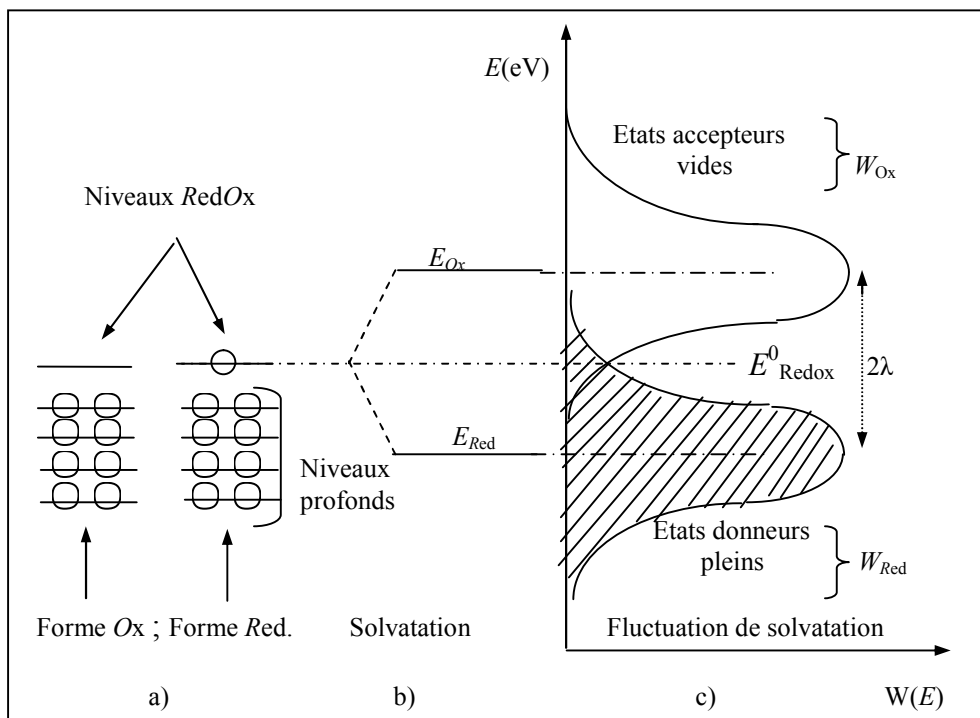


Figure (I. 1) : Modèle de niveaux d'énergie d'un électrolyte contenant un couple redox. a) Niveaux redox; b) Solvation et séparation des niveaux d'énergie d'un couple redox ; c) Fluctuation de solvation ;  $W(E)$  est la densité d'état pleine ou vacante.

Lorsque les deux phases, semi-conducteur/électrolyte, sont mises en contact, il se produit des échanges électroniques de telle sorte que le système atteigne un état d'équilibre thermodynamique. La condition d'équilibre se traduit par l'égalité du potentiel électrochimique de l'électron dans les deux phases mises en contact. Les potentiels électrochimiques de l'électron dans les deux phases peuvent être définis par les niveaux de Fermi [I 6-8]. La condition d'équilibre précédemment définie s'exprime dans le cas de la jonction semi-conducteur/électrolyte par :

$$E_{Fsc} = E_{F\text{électrolyte}} \text{ ou bien } E_{Fsc} = E_{F\text{redox}} \quad (I.1).$$

Par suite de l'échange électronique et de l'égalisation des niveaux de Fermi entre les phases en contact, il apparaît des plans chargés de part et d'autre de la jonction. La condition de l'électroneutralité de l'interface impose l'égalité des charges, en valeur

absolue, de part et d'autre de l'interface, donc de celle accumulée dans le solide et la contre-charge portée par l'électrolyte. L'équilibre, entre les deux phases, se traduit aussi par l'établissement d'une différence de potentiel électrique (interne)  $\Delta V$  (ddp de GALVANI), dont la valeur est déterminée par les caractéristiques thermodynamiques des constituants de l'équilibre électrochimique mis en jeu.

Cette ddp électrique s'établit dans une zone de très faible épaisseur de part et d'autre de l'interface, dans laquelle existe par conséquent un champ électrique. Ce champ est responsable de l'accumulation de charges opposées de part et d'autre de l'interface. La charge totale est liée à la ddp globale  $\Delta V = V_{SC/électrolyte}$  et à la capacité C de l'interface, soit :

$$Q_{SC} = |Q_{el}| = C \cdot \Delta V \quad (I.2)$$

( $Q$  et  $C$  sont considérées par unité d'aire de l'interface).

### I.1.1. COTE ELECTROLYTE:

Du côté électrolyte, il s'établit ce qu'on appelle la double couche électrique constituée de deux régions entre lesquelles la charge électrique  $Q_{el}$  se repartie. Ces deux régions sont la région de Helmholtz et la région de Gouy-Chapman (voir Figure I.2).

#### I.1.1.1. Région de Helmholtz ou couche de Helmholtz

La région de Helmholtz est une couche formée de deux plans. Elle est immédiatement adjacente au semi-conducteur. Elle contient essentiellement des molécules de solvant plus ou moins orientées :

- Le plan interne de la couche de Helmholtz situé au voisinage immédiat de la surface du semi-conducteur, en l'absence de phénomènes d'adsorption spécifique, est constituée d'une couche dipolaire de molécules de solvant.
- Le plan externe de Helmholtz est situé du côté de l'électrolyte correspond à la distance de moindre approche des ions. Ce plan est constitué par l'accumulation des ions dans la solution.

Electriquement la couche de Helmholtz est considérée comme un condensateur plan dont l'épaisseur ( $d$ ) est comprise entre 5 à 10Å. Si  $\epsilon$  est la constante diélectrique de la couche de Helmholtz et  $\epsilon_0$  la permittivité de vide, la capacité de cette couche par unité de surface est donnée, en fonction de la charge  $Q_H$  accumulée, par la relation :

$$C_H = \frac{dQ_H}{dV} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} \quad (I.3)$$

### I.1.1.2. Région de Gouy-Chapman

Lorsque la charge accumulée dans le plan externe de Helmholtz n'est pas suffisante pour compenser la contre charge accumulée dans le semi-conducteur, c'est le cas d'un électrolyte dilué, il apparaît dans la solution une couche diffuse analogue à une charge d'espace appelée couche de Gouy-Chapman. Elle est constituée d'un excès de charge de signe donné. Au-delà de  $0.1 \text{ mole.l}^{-1}$  comme concentration d'électrolyte, la couche de Gouy-Chapman devient suffisamment compacte pour se confondre avec le plan externe de la couche de Helmholtz.

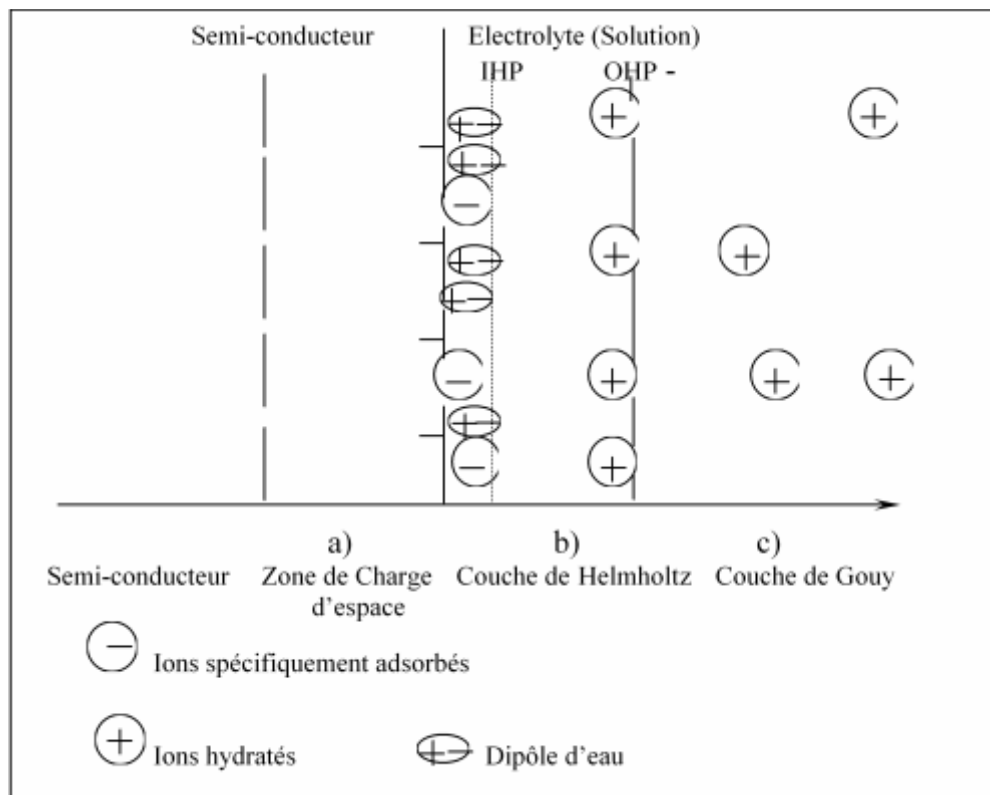


Figure I.2 : Les différents plans chargés de la double couche a) Région de charge d'espace dans le semi-conducteur ; b) La couche d'Helmholtz ; c) La couche de Gouy-Chapman.

### I.1.2. COTE DU SEMI-CONDUCTEUR

A l'équilibre entre les deux phases, l'égalisation des niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte fait apparaître dans le solide, comme nous l'avons signalé,

une contre-charge. Cette contre-charge résulte de l'ionisation des dopants qui sont des donneurs dans le cas d'un semi-conducteur de type n, des accepteurs dans celui semi-conducteur de type p. La contre-charge  $Q_{sc}$  est étalée dans le semi-conducteur sur une zone appauvrie de porteurs majoritaires, cette zone est appelée région de charge d'espace.

L'accumulation de la charge et la contre-charge de part et d'autre de l'interface semi-conductrice/électrolyte fait apparaître un champ électrique reparti, en grande partie, dans la zone de charge d'espace. Ce champ est dirigé vers la surface dans le cas d'un semi-conducteur de type n ou dirigé vers le volume dans le cas d'un semi-conducteur de type p en situation d'appauvrissement.

La figure (I.3) montre la représentation de la jonction semi-conductrice de type n/électrolyte à l'équilibre en situation d'appauvrissement.

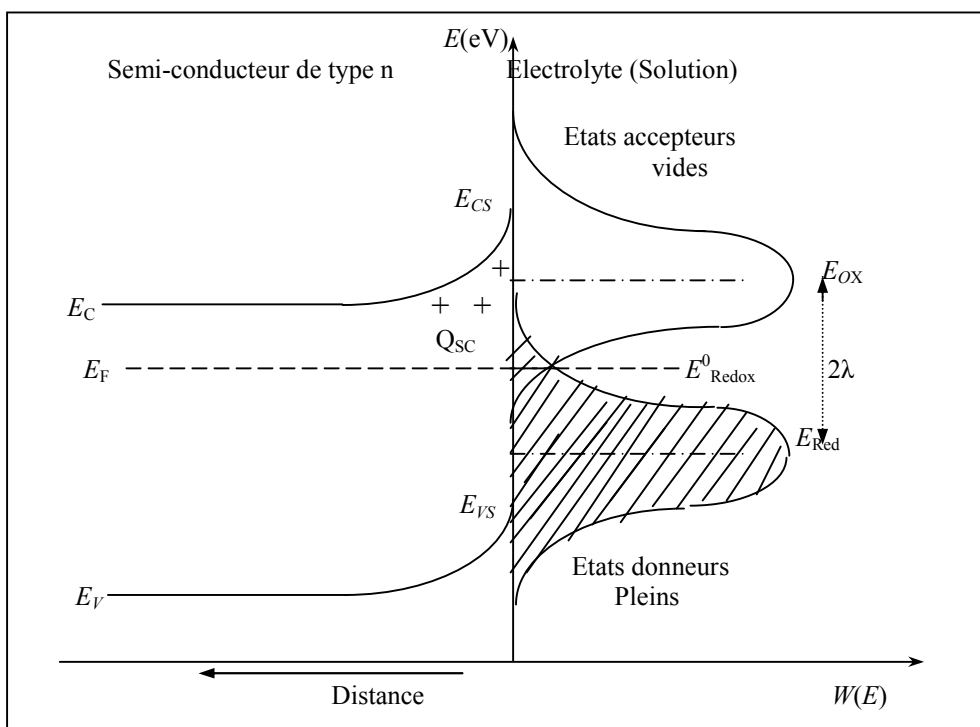


Figure I.3 : Représentation schématique de l'interface semi-conducteur n /électrolyte redox (semi-conducteur en situation d'appauvrissement ).

### I.1.3. DISTRIBUTION DES CHARGES ENTRE LA SURFACE ET LE VOLUME DU SEM-CONDUCTEUR

#### I.1.3.1 Densité des porteurs majoritaires

Pour un semi-conducteur en situation d'appauvrissement, la densité des porteurs majoritaires à la surface est reliée à la concentration en volume par la loi de Boltzmann :

$$n_s = N_D \exp\left(-\frac{eV_{SC}}{kT}\right) \quad \text{pour un semi-conducteur de type n} \quad (I.4)$$

$$p_s = N_A \exp\left(+\frac{eV_{SC}}{kT}\right) \quad \text{pour un semi-conducteur de type p} \quad (I.5)$$

où  $n_s$  et  $p_s$  sont les concentrations à la surface,  $N_D$  et  $N_A$  sont les concentrations au sein du matériau,  $V_{SC}$  représente la chute de potentiel à travers la région de charge d'espace et  $e$  est la charge élémentaire.

Les concentrations,  $N_D$  et  $N_A$  sont données par les formules classiques en fonction des densités effectives d'état  $N_C$  de la bande de conduction et  $N_V$  de la bande de valence :

$$N_D = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (I.6a)$$

$$N_A = N_V \exp\left(+\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad (I.6b)$$

#### I.1.3.2 Distribution du potentiel à l'interface

La séparation des charges (charge et contre-charge) à l'interface a pour conséquence une variation du potentiel. Cette variation de potentiel se répartit entre deux régions distinctes : la chute de potentiel à travers la charge d'espace, entre la surface et au sein du semi-conducteur, et la variation de potentiel dans l'électrolyte. Dans le cas d'une solution concentrée la participation électrique de la couche de Gouy-Chapman est négligée. En l'absence des phénomènes d'adsorption spécifique, la variation de potentiel dans la région d'électrolyte se fait uniquement à travers la couche de Helmholtz [I. 6]. Si l'on appelle  $V_b$  le potentiel dans la zone non perturbée du semi-conducteur,  $V_0$  le potentiel à la surface et  $V_s$  le potentiel au sein de la solution, alors la variation de potentiel à travers la jonction est donnée par:

$$\Delta V_{SC/\text{électrolyte}} = (V_b - V_0) + (V_0 - V_s) \quad (I.7)$$

On attribue à la chute de potentiel à travers la région de charge d'espace l'expression :

$$(V_b - V_0) = \Delta V_{SC} \quad (I.8)$$

et à la chute de potentiel à travers la couche de Helmholtz l'expression :

$$(V_0 - V_S) = \Delta V_H \tag{I.9}$$

La variation de potentiels à travers l'interface sera donnée par :

$$\Delta V_{SC/\text{électrolyte}} = \Delta V_{SC} + \Delta V_H \tag{I.10}$$

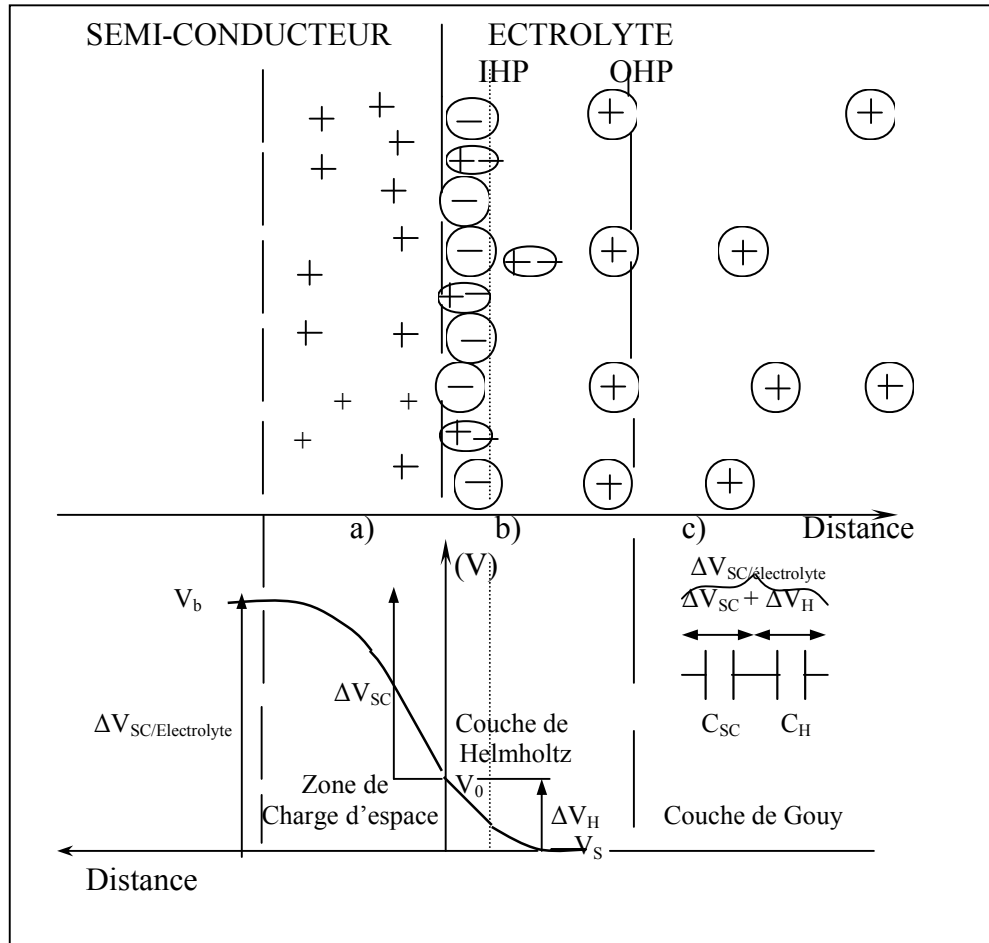


Figure I.4 : Structure et distribution de potentiel électrique (V) aux interfaces électrochimiques : semi-conducteur/Electrolyte. Cas où  $\Delta V_{SC/\text{électrolyte}} > 0$ , sans adsorption ionique spécifique.

### I.1.3.3 Capacité de charge d'espace

La relation entre la capacité de la charge d'espace et la chute de potentiel à travers le semi-conducteur est donné par l'intégration de l'équation de Poisson :

A une dimension l'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (\text{I.11}).$$

Où  $\rho(x)$  est la densité de charge au sein de la zone de charge d'espace  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du semi-conducteur et  $\varepsilon_0$  est la permittivité de vide.

Pour un profil de dopant constant  $N_D$ , dans le cas toujours d'un semi-conducteur de type n, la densité  $\rho(x)$  peut prendre  $N_D$  comme valeur dans la zone de charge d'espace. On obtient par l'intégration de l'équation (I.11) l'expression suivante pour le champ électrique  $E$  régnant à l'interface ( $x=0$ ):

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{2eN_D}{\varepsilon\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \left(V_{SC} - \frac{kT}{e}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.12})$$

Pour un profil de dopant variable  $N_D(x)$  comme le cas de nos échantillons hydrogénés par le plasma la densité  $\rho(x)$  est aussi variable dans la zone de charge d'espace ; l'intégration de l'équation (I.11) aboutit à une autre expression du champ électrique  $E$  régnant à l'interface (voir ultérieurement CH III).

Le théorème de Gauss appliqué au sein de la zone de charge d'espace permet d'écrire :

$$-\left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=0} = E = \frac{Q_{SC}}{\varepsilon\varepsilon_0 S} \quad (\text{I.13})$$

où  $Q_{SC}$  est la charge totale et  $S$  est la surface de l'électrode semi-conductrice.

La capacité de la charge de l'espace est reliée à la charge  $Q_{SC}$  par la relation suivante:

$$C_{SC} = \frac{dQ_{SC}}{dV} \quad (\text{I.14})$$

A partir des équations (I.12), (I.13) et (I.14), on tire la capacité de la charge d'espace :

$$C_{SC} = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 e N_D}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(V_{SC} - \frac{kT}{e}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{I.15})$$

ce qui conduit à la relation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_D} \left(V_{SC} - \frac{kT}{e}\right) \quad (\text{I.16})$$

où  $V_{SC}$  est la différence de potentiel dans le semi-conducteur. En remplaçant  $V_{SC}$  en fonction du potentiel appliqué  $V$  et du potentiel de bandes plates  $V_{fb}$  au lieu de  $((V_b - V_0) = V_{SC} = V - V_{fb})$ . La relation (I.16) conduit à :



$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (I.17)$$

La variation de  $C_{SC}^{-2}$  en fonction du potentiel appliqué  $V$  conduit à la droite de Mott-Schottky. Expérimentalement on détermine à l'aide de la pente de cette droite la concentration du dopant  $N_D$ , c'est à dire les porteurs majoritaires du matériau, et par extrapolation à  $C_{SC}^{-2}=0$  on détermine le potentiel de bandes plates  $V_{fb}$  à  $\left(\frac{kT}{e}\right)$  près.

La connaissance du potentiel de bandes plates permet de positionner le bord des bandes en surface  $E_{CS}$ , si l'on connaît les densités effectives d'états dans les bandes du semi-conducteur.

Pour un semi-conducteur de type n on a :

$$E_C = E_F - kT \ln \frac{N_D}{N_C} \quad (I.18a)$$

$$E_{CS} = -eV_{fb} - kT \ln \frac{N_D}{N_C} \quad (I.18b)$$

Connaissant la largeur de la bande interdite  $E_g$ , on positionne facilement, à la surface, le bord de la bande de valence  $E_V$ .

Pour un semi-conducteur de type p on a :

$$E_V = E_F + kT \ln \frac{N_A}{N_V} \quad (I.18c)$$

$$E_{VS} = -eV_{fb} + kT \ln \frac{N_A}{N_V} \quad (I.18d)$$

Aussi la connaissance de la largeur de la bande interdite  $E_g$ , permet de positionner facilement, à la surface, le bord de la bande de conduction  $E_C$ .

On définit la hauteur de barrière  $V_{hb}$  à l'interface, semi-conducteur/électrolyte, pour un semi-conducteur de type n par la relation :

$$V_{hb} = (V_{redox} - V_{fb} + \frac{\Delta E_{FC}}{e}) \quad (I.19)$$

Où  $\Delta E_{FC}$  est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction  $E_C$  tirée de l'équation (I.18).

(Le positionnement de  $E_C$  et  $E_V$  en volume et en surface du Silicium utilisé dans ce travail ainsi que la barrière seront repris avec plus de précision au CH.II).

La zone de charge d'espace se comporte comme un condensateur plan d'épaisseur  $W$  reliée à la capacité de charge d'espace par la relation :

$$C_{SC} = \varepsilon \varepsilon_0 / W \quad (\text{I.20})$$

L'utilisation de l'équation (I.17) détermine la variation de la capacité  $C_{SC}$  et par conséquent la largeur de la région de charge d'espace  $W$  ainsi que la charge totale  $Q_{SC}$  dans le semi-conducteur:

$$W = \left( \frac{2 \varepsilon \varepsilon_0}{e N_D} (V - V_{fb} - \frac{kT}{e}) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.21a})$$

et la charge totale  $Q_{SC}$  :

$$Q_{SC} = \left( 2 \varepsilon \varepsilon_0 e N_D (V - V_{fb} - \frac{kT}{e}) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.21b})$$

### I.1.3.4 Capacité de la jonction

L'ensemble des plans chargés qui constituent l'interface électriquement est équivalent à une association de capacités en série. A chaque plan chargé est associée une capacité qui traduit l'accumulation des charges. La capacité équivalente ou différentielle de l'interface, sans états de surface, est donnée par:

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (\text{I.22})$$

Comme  $C_H \gg C_{SC}$ , la capacité différentielle est donnée en première approximation par :

$$\frac{1}{C_d} \approx \frac{1}{C_{SC}} \quad (\text{I.23})$$

## I.2. TRANSFERT DE CHARGES À LA JONCTION SEMI-CONDUCTEUR /ÉLECTROLYTE

### I.2.1 Etablissement de l'équilibre

Après la mise en contact d'un semi-conducteur avec un système redox en solution, il se produit un transfert de charges à travers l'interface pour réaliser un nouvel état d'équilibre de l'ensemble caractérisé par l'égalisation des niveaux de Fermi dans les deux phases adjacentes. Le nouvel état d'équilibre est caractérisé par un flux net des porteurs de charge opposée de part et d'autre de l'interface et par une courbure,  $V_b$ , des bandes du semi-conducteur. Alors que le flux des porteurs de charge loin de l'interface est nul. Ce flux de charge totale nulle se traduit par l'équilibre :



Selon la théorie de Gerischer, ces échanges électroniques sont isoénergétiques et obéissent au principe de Franck-Condon. Les transferts de charges peuvent avoir lieu soit par la bande de conduction soit par la bande de valence avec l'électrolyte.

## I.2.2 Transfert de charges à l'interface

### I.2.2.1 Cas idéal

Pour interpréter les échanges de charges entre le semi-conducteur et la solution, phase liquide, il est défini dans la solution redox ou carrément dans le solvant lui-même un niveau de Fermi ( $E_{F_{\text{Redox}}}$ ). En prenant le niveau du vide comme référence énergétique pour l'électron, Gerischer a donné une représentation pour les solutions équivalente à celle des semi-conducteurs [I.6-8] dont le principe est le suivant:

Soit, au sein de la solution, la réaction mono électronique équilibrée :



L'espèce Red se considère comme un donneur d'électrons et l'espèce Ox comme un accepteur d'électrons similairement que dans le solide. De cette façon on affecte, à ces deux espèces, des niveaux énergétiques dans les solutions ; Les niveaux occupés par l'électron correspondent à l'espèce Red et les niveaux vides correspondent à l'espèce Ox.

En électrochimie des semi-conducteurs le modèle le plus adopté est celui de Gerischer dans le quel il a pris en considération les fluctuations du solvant dans les couches de solvations c'est à dire qu'il existe un continuum d'états énergétique autour de deux niveaux  $E_{\text{Red}}$  et  $E_{\text{Ox}}$  correspondant aux états les plus probables. En effet, autour de chaque état de solvation le plus probable, le continuum d'états énergétiques suit une distribution gaussienne  $W_{\text{Ox}}$  et  $W_{\text{Red}}$  associées respectivement l'espèce Ox et l'espèce Red définies par [I.6-8] :

$$W_{\text{Ox}} = (4\pi kT\lambda)^{-1/2} \exp[-(E - E_{\text{Ox}})^2 / 4\pi kT\lambda] \quad (\text{I.25a})$$

$$W_{\text{Red}} = (4\pi kT\lambda)^{-1/2} \exp[-(E - E_{\text{Red}})^2 / 4\pi kT\lambda] \quad (\text{I.25b})$$

où  $E_{\text{Red}}$  et  $E_{\text{Ox}}$  sont respectivement les énergies des états les plus probables des espèces Ox et Red, et  $\lambda$  est l'énergie de réorganisation du solvant en solution aqueuse. La valeur de  $\lambda$  est de l'ordre de 0.5 à 1.5eV [I.5].

L'énergie du couple redox ( $E_{\text{Redox}}$ ) est relié aux énergies des états les plus probables par :

$$E_{\text{Redox}} = E_{\text{Red}} + \lambda \quad (\text{I.26a})$$

$$E_{Redox} = E_{Ox} - \lambda \tag{I.26b}$$

ou 
$$E_{Redox} = 1/2(E_{Red} + E_{Ox}) \tag{I.26c}$$

Dans l'électrolyte, les densités d'états,  $D_{Red}$  et  $D_{Ox}$ , due aux fluctuations thermiques des molécules de solvant sont obtenues à partir des (I.25a) et (I.25b) en multipliant la concentration  $C_{Red}$  de l'espèce Red par sa distribution  $W_{Red}$  et la concentration  $C_{Ox}$  de l'espèce Ox par sa distribution  $W_{Ox}$  :

$$D_{Red} = C_{Red} \cdot W_{Red} \tag{I.27a}$$

$$D_{Ox} = C_{Ox} \cdot W_{Ox} \tag{I.27b}$$

La figure (I.5 a) donne une représentation schématique de l'interface semi-conductrice/électrolyte à l'équilibre où l'on tient compte que des états occupés et des états vides dans l'électrolyte. Pour des raisons de simplicité les états de surface et leur médiation sont représentés par la figure (I.5 b) les constantes de transfert sont indiquées.

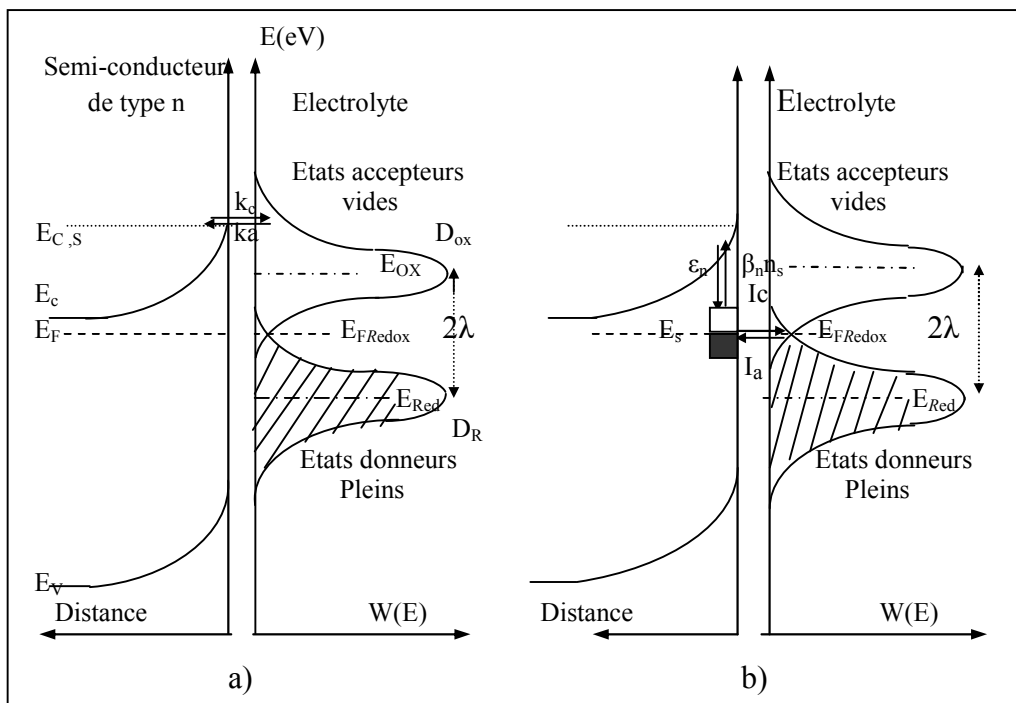
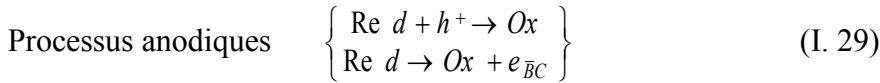
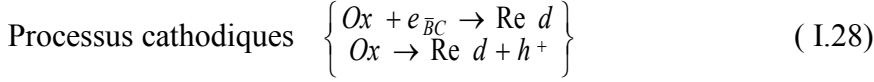


Figure I.5 : a) Transfert de charge (électron) entre un réducteur R en solution et une électrode semi-conductrice de type n. b) Médiation par un état de surface (Es) du transfert de charge (électron) entre un réducteur R en solution et une électrode semi-conductrice de type n.

### I.2.2.2 Densités de courant des processus cathodiques et anodiques

On peut observer un courant cathodique correspondant à la réduction des espèces oxydées. La réduction se fait soit par capture d'électrons de la bande de conduction soit

par injection de trous dans la bande de valence de la part des espèces oxydées. Comme on peut aussi observer un courant anodique correspondant à l'oxydation des espèces en solutions. L'oxydation se fait soit par capture des trous de la bande de valence soit par injection d'électrons dans la bande de conduction de la part des espèces réduites. Les différentes réactions, qui suivent, résument les deux processus cathodique et anodique lors des échanges électroniques à l'interface:



Les densités de courant des différents processus sont données par les relations suivantes :

#### I.2.2.2.1-Processus cathodiques

Capture d'électron de la bande de conduction :

$$|J_{CC}| = eC_{Ox} \int_{E_{c,s}}^{+\infty} \gamma(E) D(E) f(E) W_{Ox}(E) dE \quad (I.30a)$$

Injection de trous dans la bande de valence :

$$|J_{CV}| = eC_{Ox} \int_{+\infty}^{E_{v,s}} \gamma(E) D(E) [1 - f(E)] W_{Ox}(E) dE \quad (I.30b)$$

#### I.2.2.2.2-Processus anodiques

Capture de trous de la bande de valence :

$$|J_{AV}| = eC_{Red} \int_{+\infty}^{E_{v,s}} \gamma(E) D(E) [1 - f(E)] W_{Red}(E) dE \quad (I.31a)$$

Injection d'électron dans la bande de conduction:

$$|J_{AC}| = eC_{Red} \int_{E_{c,s}}^{+\infty} \gamma(E) D(E) f(E) W_{Red}(E) dE \quad (I.31b)$$

où  $\gamma(E)$  est la fréquence de transition,  $f(E)$  est la fonction de distribution de Fermi,  $W_{Red}(E)$  et  $W_{Ox}(E)$  sont les continuums d'états énergétiques, due aux fluctuations thermiques des molécules de solvant, respectivement de l'espèce Red et l'espèce Ox et  $D(E)$  désigne la densité d'état dans la bande considéré du semi-conducteur.

### I.2.2.3 Mécanisme de transfert direct des charge

Du fait que dans ce travail nous polarisons nos échantillons anodiquement et que tous les transferts se font via la bande de conduction, nous aborderons dans ce paragraphe uniquement le transfert de charge via cette bande. Le transfert direct d'un électron entre la bande de conduction et les niveaux Redox du système considéré peut se schématiser comme suit :



Uniquement les niveaux situés à  $2kT$  au-dessus de  $E_C$  peuvent être occupés. La densité des électrons juste à la surface de semi-conducteur est par la statistique de Fermi en remplaçant dans l'équation (I.6a)  $N_D$  par  $n_S$  et  $E_C$  par  $E_{CS}$  :

$$n_S = N_C \exp\left(-\frac{E_{CS} - E_F}{kT}\right) \quad (I.33)$$

Le transfert d'un électron de BC à Ox se fait juste au-dessus de  $E_{CS}$ . la densité de ce courant cathodique est donnée par :

$$J_c = -e k_c C_{OX} \quad (I.34)$$

La constante  $k_c$  ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'après la théorie de Gerischer [ I. 6-8 ] est donnée par :

$$k_c = \nu n_S W_{Ox}(E_{CS}) \quad (I.35)$$

Dans l'équation (I.35)  $\nu$  en ( $\text{cm}^3 \cdot \text{eV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est le facteur de fréquence à l'énergie  $E_{CS}$  [ I.6] le transfert d'un électron d'un état rempli du système Redox à la bande de conduction (BC) se fait juste au-dessus de  $E_{CS}$  aussi. la densité de ce courant anodique est donnée par :

$$J_a = e k_a C_{Red} . \quad (I.36)$$

La constante électrochimique  $k_a$  ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'après la théorie de Gerischer [I.6-8] est donnée par :

$$k_a = \nu N_C W_{Red}(E_{CS}) . \quad (I.37)$$

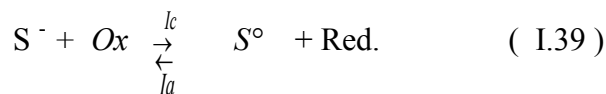
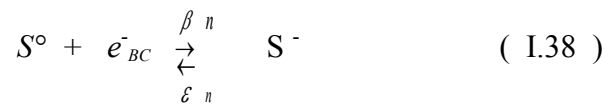
### I.2.2.4 Mécanisme de transfert des charge par médiation

On parle de la médiation des états de surface dans le mécanisme de transfert de charge, cité ci-dessus, lorsque ces derniers sont présents en surface du semi-conducteur. La présence de ces états modifie de façon considérable son comportement électrochimique. Il s'agit d'atomes ou d'espèces chimiques, adsorbés à la surface ou créés à la suite d'un traitement quelconque de la surface du substrat ; Ces états sont extrinsèques. Certains états de surface sont intrinsèques au semi-conducteur, ils résultent

par exemple de la discontinuité du cristal à la surface du substrat, ce qui donne lieu à des liaisons pendantes. En contact avec la solution ces liaisons pendantes auront la possibilité de fixer des espèces provenant de la solution ou formées lors des réactions chimiques à l'interface semi-conductrice / électrolyte.

Ces états auront un comportement accepteur-donneur d'électrons. On leur attribue des niveaux d'énergie électronique vacants ou occupés  $E_S$ . Ces niveaux d'énergies sont situés dans la bande interdite du semi-conducteur.

L'effet des états de surface se traduit aussi par une modification dans la répartition du potentiel électrique dans la région interfaciale, suite à leur ionisation. Il est aussi évident que ces états modifient le processus de transfert de charge au niveau de l'interface semi-conducteur / électrolyte. D'une part ces états fournissent des centres additionnels pour la génération et la recombinaison des porteurs de charges, d'autre part, ils interviennent comme médiateurs du transfert électronique à travers l'interface. Le schéma de la figure (I 5 b) montre un exemple de cette médiation lors d'un transfert de charge entre une espèce réductrice et la bande de conduction. Ce transfert se schématise par l'équilibre suivant :



Le processus direct de (I.38) est la capture d'un électron de la bande de conduction par un état de surface vide  $S^{\circ}$ , la constante de transfert pour ce processus est  $\beta_n$  ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ). Le processus inverse de (I.38) est l'excitation thermique d'un électron vers la bande de conduction à partir d'un état de surface pleine  $S^-$ , la constante de transfert pour ce processus est  $\epsilon_n$  ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) donnée par [I.10, 13] :

$$\epsilon_n = \beta_n N_C \exp [ - (E_{CS} - E_S) / kT ] \quad ( I.40 )$$

Où  $E_{CS}$  est le niveau de  $E_C$  en surface du semi-conducteur et  $E_S$  le niveau associé aux états de surface dans la bande interdite (voir figure I.5 a et b).

Dans le cas où un électron de la bande de conduction serait capturé par un état vacant l'équilibre dans la bande de conduction sera établi immédiatement par le déplacement d'un électron de la zone de charge d'espace vers la surface [I 14]. La densité de ce courant cathodique dû au processus direct de (I.38) est donnée par :

$$J_c^{sc} = - e \beta_n n_S \cdot S (1-\theta) \quad ( I.41 )$$

Dans l'équation ci-dessus  $\theta$  représente la probabilité d'occupation des états de surface et  $s$  (en  $\text{cm}^{-2}$ ) est la densité des états de surface sur une largeur de  $kT$  autour de  $E_S$  dans la bande interdite.

Le processus inverse de (I.38) est l'excitation thermique d'un électron dans la bande de conduction de la part d'un état de surface pleine  $S^-$ , l'équilibre dans la bande de conduction sera établi immédiatement par le déplacement de cet électron la zone de charge d'espace vers le volume du semi-conducteur [I 14]. La densité de ce courant anodique dû au processus inverse de (I.38) est donnée par :

$$J_a^{sc} = e \epsilon_n s \theta. \quad (\text{I. 42})$$

Le transfert par effet Tunnel d'un électron entre un état de surface plein  $S^-$  à  $E_S$  donné et le niveau Redox du système considéré s'exprime de la même façon que celui entre la bande de conduction et le système Redox (cas de transfert direct). Ce transfert s'exprime par une densité de courant cathodique, à travers la couche de Helmholtz, donnée par :

$$J_c^H = - e I_c \theta C_{Ox}. \quad (\text{I. 43})$$

La constante électrochimique  $I_c$  ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'après la théorie de Gerischer [I.6-8] est donnée par :

$$I_c = \nu' s W_{Ox}(E_S). \quad (\text{I. 44})$$

Dans l'équation (I.44)  $\nu'$  en ( $\text{cm}^3 \cdot \text{eV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est le facteur de fréquence pour qu'un électron parte ou arrive à un état de surface. La partie des électrons transférée des niveaux remplis du système Redox aux états de surface vacants participe par une densité de courant anodique  $J_a^H$  à travers la région de Helmholtz, donné par :

$$J_a^H = e I_a (1-\theta) C_{Red}. \quad (\text{I. 45})$$

avec 
$$I_a = \nu' s W_{Red}(E_S). \quad (\text{I.46})$$

Il découle à partir des équations précédentes que la variation de  $\theta$  (occupation des états) avec le temps sera donnée par :

$$\begin{aligned} d\theta/dt &= (e s)^{-1} [(-J_c^{sc}) - J_a^{sc} + J_a^H - (-J_c^H)] \\ &= \beta_n n_s (1-\theta) - \epsilon_n \theta + (I_a / s)(1-\theta) C_{Red} - (I_c / s)\theta C_{Ox} \end{aligned} \quad (\text{I.47})$$



### I.3 PRODUCTION DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES A UNE ELECTRODE SEMI-CONDUCTRICE

#### I.3.1-Production des réactions électrochimiques à une électrode semi-conductrice à l'obscurité

Par la mise en œuvre du dispositif habituel, on peut appliquer à un système électrode semi-conductrice/ solution contenant un couple redox ( $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$ ) un potentiel d'électrode  $V$  correspondant au sur potentiel ( $\eta = \Delta V$  par rapport à l'équilibre)  $\eta = V - V_{eq}$ . Ce surpotentiel se traduit énergétiquement par la création d'une différence de niveau de Fermi entre l'électrode ( $E_{FSC}$ ) et la solution ( $E_{F_{redox}}$ ) égale à  $-e\eta$  (même valeur en  $eV$  que  $\eta$  en Volt, au signe près).

Le déséquilibre ainsi créé provoque en principe un flux (net) de transfert d'électrons d'une phase à l'autre ; la condition de transfert est qu'il existe, pour tout électron qui va traverser l'interface, un état énergétique vacant dans la phase réceptrice au même niveau que l'état qu'il occupait dans la phase de départ (transfert non radiatif).

##### I.3.1.1 Cas d'une électrode métallique

Dans le cas d'une électrode métallique ( $M$ ), les niveaux d'énergie des électrons transférables ( dans les deux sens) sont voisins du niveau de Fermi du métal  $E_{FM}$  et celui-ci, près de la surface de l'électrode, varie par rapport à  $E_{F_{redox}}$  suivant  $-e\eta$  (en admettant que le potentiel électrique dans  $M$  est pratiquement constant jusqu'à la surface, d'où partent et où arrivent les électrons échangés). En élevant  $E_{FM}$  par rapport à  $E_{F_{redox}}$  par l'imposition d'un surpotentiel négatif ( $V < V_{eq}$ ), on accroît la probabilité de transfert de  $e^-$  vers la solution, où la réduction ( $Ox + e^-_M \rightarrow Red$ ) se trouve ainsi produite, grâce à l'accroissement du nombre d'états énergétiques accepteurs de  $Ox$  correspondant aux niveaux dans  $M$  des  $e^-$  transférable ( voir figure I. 6 ). On réalise la situation inverse, avec production de l'oxydation ( $Red \rightarrow Ox + e^-_M$ ), lorsque le surpotentiel est positif, entraînant  $E_{FM} < E_{F_{redox}}$ . La probabilité de transfert est mesurée par la densité de courant  $J_c$  ou  $J_a$  ; elle augmente avec  $|\eta|$  (exponentiellement, dans la mesure où d'autres phénomènes tels que la diffusion ne viennent pas imposer leur limitation cinétique : relation classique de la cinétique électrochimique).

### I.3.1.2 Cas d'une électrode semi-conductrice

Dans le cas d'une électrode semi-conductrice, le processus se déroule différemment. En effet, le changement relatif du niveau de Fermi  $E_{FSC}$  par rapport à  $E_{Frédox}$  n'entraîne pas pratiquement (dans la mesure où  $V$  reste dans le domaine de déplétion du semi-conducteur) de changement de niveau d'énergie pour les porteurs de charge transférables, ces derniers étant, soit des  $e^-$  de la bande de conduction au niveau d'énergie  $E_{CS}$  fixe par rapport à  $E_{Frédox}$ , soit des trous  $h^+$  (se recombinant à des électrons de l'espèce Red en solution) de la bande de valence au niveau d'énergie  $E_{VS}$  également fixe par rapport à  $E_{Frédox}$ . Mais le déplacement de  $E_{FSC}$  par rapport à  $E_{Frédox}$  a ici pour effet de modifier la courbure des bandes d'énergie au voisinage de la surface de l'électrode, ce qui a pour conséquence de modifier la concentration à cette surface des porteurs de charge transférables (voir la figure I.7b). La variation  $(-e\eta)$  apportée aux différences de niveau d'énergie  $(E_{CS} - E_{FSC})$  et  $(E_{FSC} - E_{VS})$  entraîne que les concentrations  $(n_s)^{eq}$  et  $(p_s)^{eq}$  pour l'état d'équilibre se trouvent multipliées par  $\exp(-e\eta/kT)$ , pour  $n_s$ , et par  $\exp(-e\eta/kT)$ , pour  $p_s$ .

Il résulte de ces modifications de concentrations une variation des vitesses de transfert d'électron, c'est-à-dire une variation de  $J$  avec le surpotentiel  $\eta$ , comme dans le cas des électrodes métalliques, mais pour une cause différente.

Avec une électrode semi-conductrice, les transferts d'électron peuvent donc s'effectuer à deux niveaux d'énergie seulement: celui du bas de la bande de conduction Bc (le niveau  $E_{CS}$  des  $e^-$  en surface d'électrode) et celui du haut de la bande de valence Bv (le niveau  $E_{VS}$  des  $h^+$  en surface). Les vitesses de ces deux processus dépendent à la fois du semi-conducteur, du couple redox et du surpotentiel  $\eta$ .

a) En ce qui concerne le transfert au niveau Bc (réduction :  $Ox + e^-_{Bc} \rightarrow Red$  ; oxydation :  $Red \rightarrow Ox + e^-_{Bc}$  ; vitesse exprimée par  $J_{Bc}$ ) : La vitesse de transfert dans le sens de la réduction est proportionnelle à  $n_s$  donc à  $\exp(-e\eta/kT)$ , tandis que celle dans le sens de l'oxydation dépend de la densité des états vacants dans la bande de conduction, que l'on peut admettre, vu sa valeur élevée, comme pratiquement indépendante de  $\eta$ . Soit  $J^o_{Bc}$  la densité de courant du processus dans ce sens, nécessairement égale, à l'équilibre ( $\eta = 0$ ), à celle du processus dans le sens opposé. Le transfert dans le sens de la réduction est donc caractérisé par la densité de courant  $-J^o_{Bc} \exp(-e\eta/kT)$ . Au total, la vitesse du transfert au niveau Bc a pour expression [I.14] :

$$J_{Bc} = J^o_{Bc} [1 - \exp(-e\eta/kT)] \quad (I.48)$$

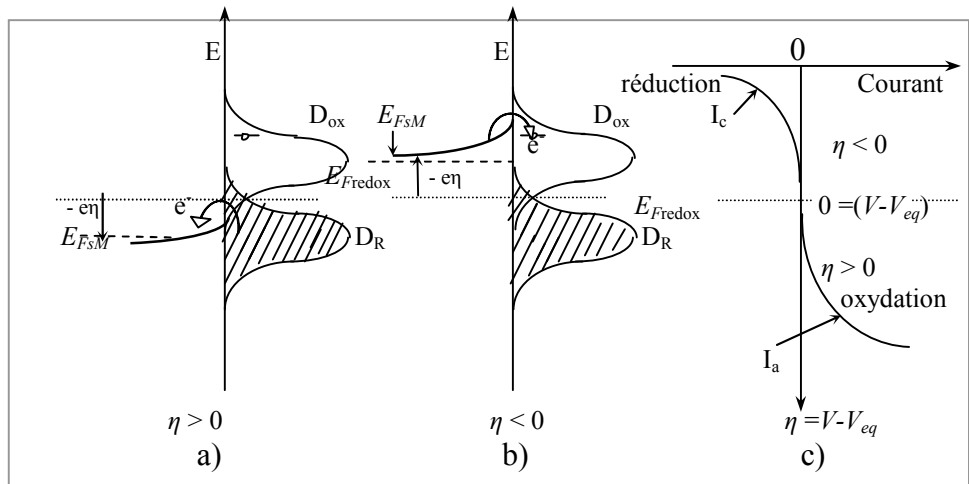


Figure I.6 :

Représentation schématique de l'interface Métal/électrolyte . a) Oxydation ( $\eta > 0$ ) ; b) réduction ( $\eta < 0$ ) et c) caractéristique du courant en fonction du potentiel appliqué.

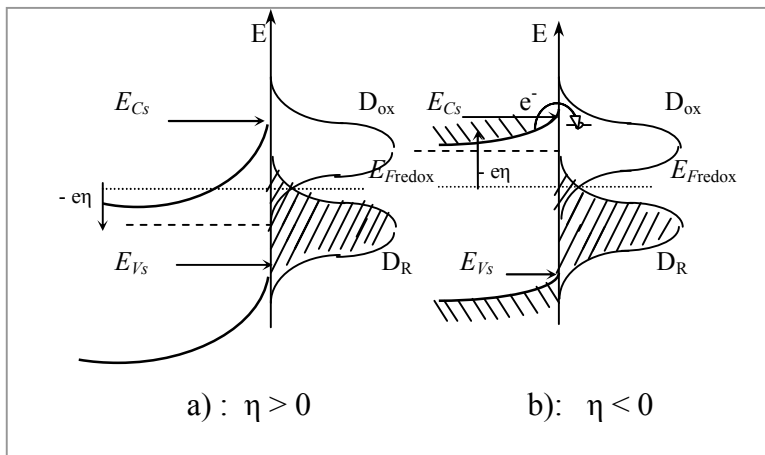


Figure I.7 : Représentation schématique de l'interface semi-conducteur n /électrolyte redox (semi-conducteur en situation d'appauvrissement ).

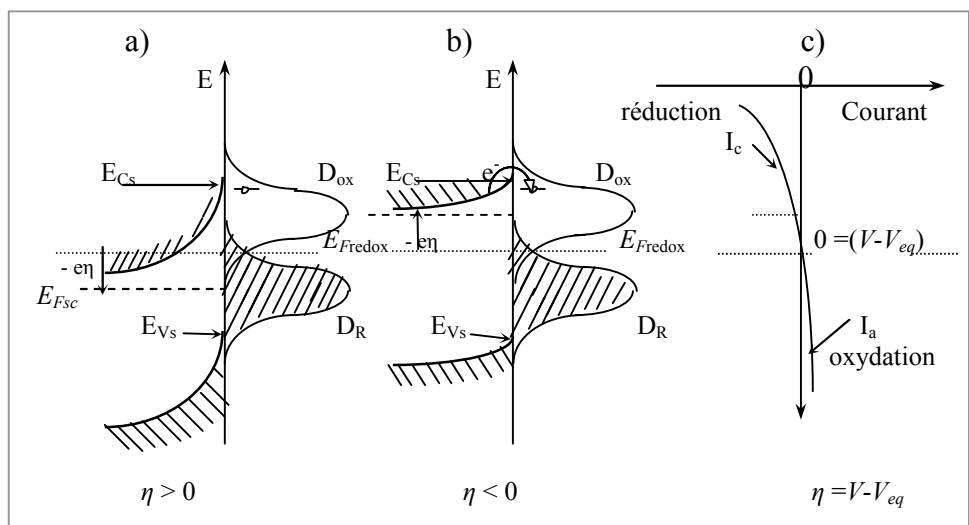


Figure I.8 :

Représentation schématique de l'interface semi-conducteur n /électrolyte redox ; a) Oxydation ( $\eta > 0$ ) et b) réduction ( $\eta < 0$ ) à une électrode semi-conducteur de type n . c) caractéristique du courant en fonction du potentiel appliqué.

b) En ce qui concerne le transfert au niveau Bv (réduction :  $Ox + e^-_{Bv} \rightarrow Red + h^+_{Bv}$ , oxydation :  $Red + h^+_{Bv} \rightarrow Ox + e^-_{Bv}$  ; vitesse exprimée par  $J_{Bv}$ ) : pour des raisons symétriques de celles du cas ( a ), le processus de la réduction est caractérisé par la densité de courant  $-J^o_{Bv}$ , indépendante de  $\eta$ , celui dans le sens de l'oxydation a une vitesse proportionnelle à  $p_s$  donc est caractérisé par une densité de courant variant comme  $exp(e\eta/kT)$ . La densité de courant globale caractéristique du transfert au niveau Bv a ainsi pour expression [I. 14] :

$$J_{Bv} = J^o_{Bv} [exp(e\eta/kT) - 1] \quad (I.49)$$

La théorie (modèle semi-quantique) permet par ailleurs d'établir des expressions des densités de courant à l'équilibre,  $J^o_{Bc}$  et  $J^o_{Bv}$ . Celles-ci sont de la forme [I. 14] :

$$J^o_{Bc} = C \exp\left[-\frac{(E_{CS} - E_{Fredox} + \lambda)^2}{4\lambda kT}\right] \quad (I.50)$$

et

$$J^o_{Bv} = C \exp\left[-\frac{(E_{Fredox} - E_{VS} + \lambda)^2}{4\lambda kT}\right] \quad (I.51)$$

On voit que ces deux grandeurs dépendent (outre de  $\lambda$ , qui correspond à la vitesse propre du système redox) de la position du niveau d'énergie  $E_{Fredox}$  caractéristique du couple redox par rapport à celles des niveaux d'énergie des bords ( $E_{CS}$  et  $E_{VS}$ ) de la bande de conduction et de la bande de valence du semi-conducteur.

Ainsi, pour un couple redox de  $E_{Fredox}$  plus proche de  $E_{CS}$  que de  $E_{VS}$ ,  $J^o_{Bc} \gg J^o_{Bv}$ . Pour des valeurs modérées du surpotentiel, le transfert au niveau de la bande de conduction est alors prédominant, et la caractéristique  $J(\eta)$  du système ( $J$  étant le courant global :  $J = J_{Bc} + J_{Bv}$ ) a l'allure représentée dans la figure I.8 c partie gauche (oxydation).

Dans le cas d'un semi-conducteur n, cette situation correspond à  $V_{eq}$  proche du potentiel de bandes plates  $V_{fb}$ . Un courant cathodique croissant exponentiellement avec  $(-\eta)$  est observé, tandis que le courant anodique est limité à des valeurs faibles, voire négligeables si l'écart ( $>0$ ) entre  $V_{eq}$  et  $V_{fb}$  est suffisamment grand.

Lorsque  $V_{eq}$  a des valeurs élevées par rapport à  $V_{fb}$  du semi-conducteur n, de sorte que  $E_{Fredox}$  devienne proche de  $E_{VS}$ , le transfert via la bande de valence devient prédominant sur celui via la bande de conduction ( $J^o_{Bv} \gg J^o_{Bc}$ ). On devrait donc observer un courant anodique croissant exponentiellement avec  $-\eta$  (le courant cathodique restant maintenant négligeable et indépendant de  $\eta$ ). Mais, ce courant ne peut s'établir en raison du fait que le flux de transfert des trous  $h^+$  qui lui donne naissance ne peut être entretenu (absence de trous hors de la zone d'inversion créés très près de la surface du semi-conducteur n). Au

total, le semi-conducteur n ne permet donc en principe d'observer qu'un courant cathodique, variable exponentiellement avec  $-\eta$  suivant une allure apparente de système d'autant plus lent que le potentiel normal  $V^\circ$  du système redox est plus élevé par rapport au potentiel de bandes plates  $V_{fb}$  du semi-conducteur; tandis que le courant anodique reste très faible (et indépendant de  $\eta$ ), voire négligeable lorsque  $V^\circ \gg V_{fb}$ . Le comportement est inversé dans le cas d'un semi-conducteur p (courant anodique variable exponentiellement avec  $\eta$ , courant cathodique faible voire négligeable lorsque  $V^\circ \ll V_{fb}$  : voir la figure I.9 c partie droite (réduction)). L'électrode semi-conductrice a ainsi un comportement équivalent à celui d'un système « redresseur ». Le courant passe, pratiquement, que dans un seul sens (à l'obscurité).

On peut encore dire que c'est dans le domaine de potentiel situé aux alentours du potentiel de bandes plates du semi-conducteur, et en dessous de celui-ci pour un semi-conducteur n que le courant faradique (cathodique pour un semi-conducteur n) devient notable, s'expliquant par le fait que, dans ces conditions, la concentration des porteurs majoritaires à la surface de l'électrode, à laquelle le courant est proportionnel, devient suffisamment grande, de l'ordre de grandeur de celle existant au sein du semi-conducteur ( $V$  voisin de  $V_{fb}$ , suppression de la courbure de bandes) ou même supérieure (situation de courbure de bandes correspondant à une zone d'accumulation).

Les différences entre des systèmes redox de valeurs de  $V^\circ$  identiques proviennent alors des différences cinétiques intrinsèques de ces systèmes exprimées par le terme d'énergie de réorganisation  $\lambda$ .

### I.3.2-Production des réactions photoélectrochimiques (Electrode semi-conducteur sous éclairement)

**a-** Lorsqu'un semi-conducteur se trouve éclairé au moyen de photons d'énergie  $h\nu$  supérieure à celle de la bande interdite  $E_g$ , l'absorption de ces photons dans la zone superficielle du semi-conducteur se traduit par l'excitation d'électrons de la bande de valence qui passent dans la bande de conduction. Il y a ainsi création, par photoexcitation, de pair électron-trou, représentée par le schéma suivant:



Il se produit donc, près de la surface du semi-conducteur, une augmentation à la fois des concentrations  $n$  et  $p$ , dont les nouvelles valeurs sous illumination seront désignées par  $n^*$  et  $p^*$ .

Il faut noter qu'il ne s'agit pas d'un état d'équilibre, comme à l'obscurité (dans le cas d'un système semi-conducteur/électrolyte en circuit ouvert). Mais, sous éclairage constant, un état stationnaire peut s'établir, caractérisé par une distribution des concentrations des porteurs de charge mobiles  $n^*(x)$  et  $p^*(x)$  différente de celle à l'obscurité.

Dans le cas du porteur majoritaire en situation de faible déplétion et en l'absence de celle-ci, l'accroissement  $\Delta n^*$  ou  $\Delta p^*$  des concentrations dues à l'éclairage peut être considérée comme négligeable: par exemple, le cas d'un semi-conducteur de type n,  $n^*$  peut être approximativement confondue avec  $n$  à l'obscurité ( $n^* = n + \Delta n^* \approx n$ , si  $n \gg \Delta n^*$ ). En revanche, pour le porteur minoritaire (dans les conditions où, à l'obscurité, la concentration de celui-ci est très petite), l'accroissement  $\Delta p^*$  relatif de la concentration est important pour un semi-conducteur n :  $\Delta p^* \gg p$ .

L'état sous éclairage, considéré comme un état de « quasi-équilibre », peut être décrit en appliquant les relations classiques entre les valeurs de  $n^*$  et de  $p^*$  et des différences de niveaux d'énergie associée à cet état :

$$n^* = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_{Fn}^*}{kT}\right) \quad (\text{I.53 a})$$

$$p^* = N_V \cdot \exp\left(+\frac{E_V - E_{Fp}^*}{kT}\right) \quad (\text{I.53 b})$$

Les deux niveaux représentés par  $E_{Fn}^*$  et  $E_{Fp}^*$ , relatifs respectivement aux électrons dans la bande de conduction et aux trous dans la bande de valence, jouent le rôle du niveau de Fermi  $E_{FSC}$  dans le semi-conducteur à l'obscurité et sont appelé « quasi-niveaux de Fermi » (SHOCKLEY, 1950). Ils sont évidemment différents de  $E_F$  et différents l'un de l'autre, (voir figure I.8b), on peut établir les relations :

$$E_{Fn}^* = E_F + 2,3 \text{ kT} \cdot \ln(1 + \Delta n^*/n) \quad (\text{I.54 a})$$

ou

$$E_{Fp}^* = E_F - 2,3 \text{ kT} \cdot \ln(1 + \Delta p^*/p) \quad (\text{I.54 b})$$

Pour un semi-conducteur n, tel que  $\Delta n^* \ll n$  on aura ( $E_{Fn}^* \approx E_F$ ) Tandis que ( $\Delta p^* \gg p$ ) et on aura:  $E_{Fp}^* \ll E_F$ . (Situation inverse pour un semi-conducteur p).

Ainsi, tandis que les porteurs majoritaires se comportent comme des charges transférables dont le niveau thermodynamique reste pratiquement la même sous éclairage et à l'obscurité ( $E_{Fn}^* \approx E_F$ ), les porteurs minoritaires photogénérés correspondent à un niveau thermodynamique nettement différent de celui à l'obscurité (voir figure I.9).

**b** - Par ailleurs, l'existence du champ électrique dans la couche de charge d'espace du semi-conducteur (zone de courbure des bandes d'énergie) se traduit par la migration des porteurs de charge mobiles excédentaires par rapport à la distribution d'équilibre, c'est-à-dire dû à la photogénération. Lorsque le semi-conducteur se trouve en situation de déplétion au voisinage de l'interface ( $V > V_{fb}$  pour un semi-conducteur n), l'orientation du champ électrique correspond alors à la migration des porteurs photogénérés du type minoritaire ( $h^{+*}$  dans le cas d'un semi-conducteur n,  $e^{-*}$  dans le cas d'un semi-conducteur p) vers l'interface, où ils peuvent alors subir le transfert en solution en produisant un courant, soit d'oxydation (s'il s'agit des  $h^{+*}$  d'un semi-conducteur n), soit de réduction (s'il s'agit des  $e^{-*}$  d'un semi-conducteur p) (voir figure I.9). Ce courant appelé photocourant peut ainsi se produire à un potentiel d'électrode auquel le courant à l'obscurité est nul, c'est-à-dire au potentiel d'équilibre.

Dans le même temps, les porteurs photogénérés du type majoritaire ( $e^{-*}$  dans un semi-conducteur n) se trouvent drainés par migration en sens opposé, vers l'intérieur du semi-conducteur. Les paires électron-trou photogénérées se trouvent ainsi séparées par le champ électrique dans la couche de charge d'espace.

L'action sur le potentiel d'électrode a comme effet de modifier la courbure des bandes, c'est-à-dire du champ électrique près de l'interface, il résulte une variation du photocourant en fonction du potentiel, telle que celles représentées sur la figure I.9 c. Par une courbure des bandes en sens contraire de la situation précédente (en imposant  $V < V_{fb}$  pour un semi-conducteur n), le drainage des porteurs photogénérés change de sens en raison du changement de sens du champ électrique. Le photocourant disparaît et l'on n'obtient plus alors que le courant dû au transfert des porteurs majoritaires (réduction pour semi-conducteur n, oxydation pour semi-conducteur p), pratiquement le même qu'à l'obscurité puisque la concentration de ces porteurs majoritaires reste sensiblement la même. Il faut donc que  $V > V_{fb}$ , pour un semi-conducteur n, pour qu'un photocourant puisse prendre naissance.

Lorsque la différence  $|V - V_{fb}|$  s'accroît, dans le sens favorable à la production du photocourant, l'intensité de celui-ci augmente d'abord rapidement, en raison de l'accroissement de la courbure des bandes, puis tend vers une croissance lente ou même vers une limite pratiquement indépendante de  $V$  (voir figure I.9 c).

**c**- Dans le cas où le système serait en circuit ouvert, la situation d'équilibre à l'obscurité subira une évolution spontanée à partir du moment où l'interface se trouve

soumise à l'éclairement. On suppose que l'équilibre à l'obscurité corresponde à la situation de courbure de bandes favorable. Il se produit au départ, à la surface du semi-conducteur, une accumulation des porteurs photogénérés de type minoritaire, qui diminue le champ électrique local, c'est-à-dire la courbure des bandes, en diminuant ainsi le transport par migration. Un état stationnaire s'établit, dans lequel les vitesses des processus apportant à la surface du semi-conducteur des porteurs minoritaires (génération, migration, diffusion) contrebalancent celles des processus qui les font disparaître de la surface (recombinaison, diffusion). Cette nouvelle situation, stable sous éclairage constant, correspond à un potentiel d'électrode à courant nul sous éclairage,  $V^*$ , auquel correspond la phototension  $\Delta V_{ph} = V^* - V_{eq}$ . Puisque la courbure des bandes d'énergie est alors très faible, la valeur de  $V^*$  doit donc être voisine du potentiel de bandes plates  $V_{fb}$ .

On peut admettre, comme il est représenté dans la figure I.9 c que le potentiel à photocourant nul  $V^*$  correspond à l'égalité, à la surface de l'électrode semi-conductrice, du quasi-niveau de Fermi du porteur minoritaire et du niveau  $E_{F_{redox}}$  imposé par le couple Redox en solution (au lieu de l'égalité de ce dernier au niveau  $E_F$ , pour le vrai potentiel d'équilibre à l'obscurité). Ceci conduit pour la phototension  $\Delta V_{ph}$  à l'expression dans le cas d'une électrode semi-conducteur n :

$$\Delta V_{ph} = (1/e)(E_F - E_{Fp}^*) \quad (I.55a)$$

Soit

$$\Delta V_{ph} = (2,3 \text{ kT}/e) \cdot \log(\Delta p^*/p) \quad (I.55 b)$$

Il faut noter que, suivant ce raisonnement, seuls les systèmes redox dont le niveau  $E_{F_{redox}}$  est inférieur à  $E_{CS}$  (pour un semi-conducteur n), c'est-à-dire dont le potentiel d'équilibre  $V_{eq}$  est supérieur à  $V_{fb}$  du semi-conducteur n, sont susceptibles de fournir une phototension et un photocourant (anodique); la phototension étant d'autant plus importante que  $V_{fb}$  est plus éloigné de  $V_{eq}$ .

Mais, par ailleurs, la condition thermodynamique de production du photocourant est que (à l'état initial) le niveau de Fermi  $E_{F_{redox}}$  du système redox en solution et le quasi-niveau de Fermi, à la surface du semi-conducteur, du porteur minoritaire photogénéré présentent une différence positive ( $E_{F_{redox}} - E_{Fp}^* > 0$ ).

Comme, sous éclairage suffisamment intense, les quasi-niveaux de Fermi des porteurs photogénérés sont très voisins des niveaux des bords des bandes correspondantes ( $E_{Fp}^*$  voisin de  $E_V$  et  $E_{Fn}^*$  voisin de  $E_C$ ), il en découle que les systèmes redox permettant de voir apparaître un photocourant sont ceux dont la valeur de  $E_{F_{redox}}$  se situe approximativement



dans l'intervalle ( $E_{VS}$ ;  $E_{CS}$ ) correspondant à la bande interdite, c'est-à-dire dont le potentiel d'équilibre est compris entre  $V_{fb}$  et  $V_{fb} + E_g/e$  ) cas d'un semi-conducteur n. la phototension peut ainsi atteindre, en principe une valeur maximale qui correspond à la largeur de bande interdite du semi-conducteur.

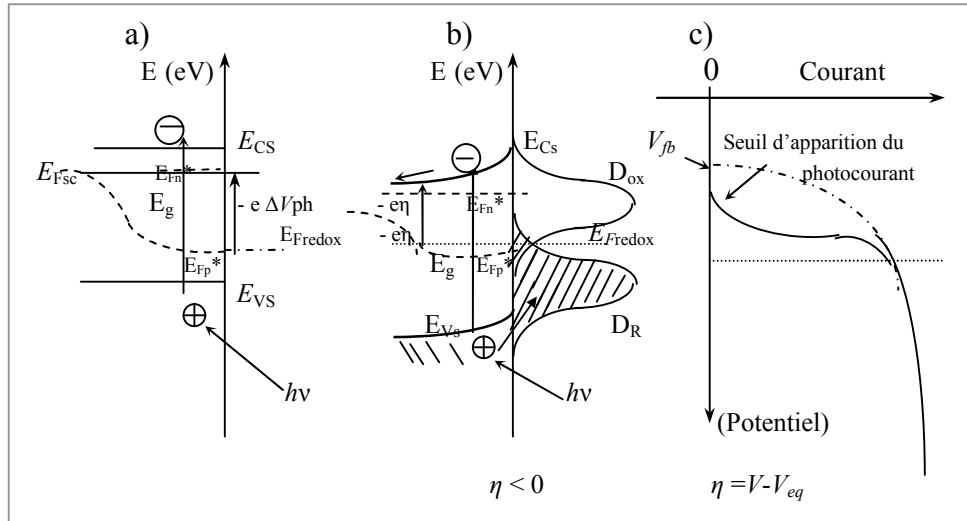


Figure I.9 :Diagramme énergétique correspondant à une interface semi-conducteur n/électrolyte contenant un couple redox, sous éclaircissement : a) À photocourant nul (potentiel  $V^*$ ) ; b) À potentiel  $V > V^*$ . faisant apparaître un photocourant d'oxydation du réducteur R (transfert de  $h^{+*}$  au niveau  $E_{V,S}$ ). Variation des quasi niveaux de Fermi  $E_{Fp}^*$  et  $E_{Fn}^*$  en fonction de la profondeur dans le semi-conducteur ; c) caractéristique du photocourant en fonction du potentiel appliqué.

## REFERENCES

- [I .1] R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32**,1111 (1993).
- [I. 2] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 966 (1956).
- [I. 3] R. A. Marcus, *Can. J. Chem.* **37**, 155 (1959).
- [I. 4] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **67**, 853 (1963).
- [I. 5] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **43**, 679 (1965).
- [I. 6] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. N. F.***26**, 223 (1960).
- [I. 7] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. N. F.***26**, 235 (1960).
- [I 8] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. N. F.***27**, 48 (1961).
- [I.9 ] S.R. Morrison *Electrochemistry at Semiconductors and Oxidized Metal Electrodes*,  
Plenum press, New York and london.
- [I 10] W. P Gomes and F. Cardon. *Progress in surface Science* **12**, 155 (1982).
- [I 11] F. Möllers and R. Memming, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* **76**, 469(1972).
- [I 12] R. Memming and F. Möllers, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* **76**, 475(1972).
- [I 13] G. Simmons and G. W. Taylor, *Phys. Rev.* **B 4**, 502 (1972).
- [I 14] D. Vanmaekelbergh, et F. Cardon, *J. Phys. D: Appl. Phys* **19**, 643 (1996).

## **CHAPITRE II**

### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATIONS**

## INTRODUCTION

Les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail consistent tout d'abord à étudier les réponses de l'interface silicium/solution *HF* soit par voltamétrie  $J(V)$  ou chronoampérométrie  $J(t)$ . Parallèlement aux études citées, des mesures d'impédance ont été réalisées pour inspirer certains changements des caractéristiques du système silicium hydrogéné(ou non)/solution, et à étudier ces changements qui peuvent avoir lieu au niveau de la surface (changement de l'état de la surface voir CH IV). Le montage à trois électrodes permettra de suivre l'évolution de l'interface par  $J(V)$  ou  $J(t)$  en suivant la variation du courant en fonction du potentiel ou du temps. Ce montage à trois électrodes servira aussi de suivre le spectre d'impédance de l'interface avec la fréquence en représentation de Nyquist où l'on trace le spectre sous forme  $Z_{\text{imaginaire}} = f(Z_{\text{réelle}})$ . Cette technique est appelée souvent "Impédancemétrie". La cellule à trois électrodes servira aussi chargement cathodique des échantillons de silicium.

L'imagerie par microscope à balayage électronique (MBE) de la surface des échantillons est utilisée dans ce travail.

Dans une première partie de ce chapitre on donnera des définitions de bases sur les instruments utilisés dans ce travail sous forme de notions et concepts et par fois sous une représentation schématique des outils. La deuxième partie est consacrée aux méthodes de mesures et d'étude. La troisième partie de ce chapitre donnera une brève bibliographie du silicium et sa dissolution.

## II. 1 NOTIONS ET CONCEPTS

### II. 1.1 Electrode de travail :

L'électrode de travail est constituée du substrat semi-conducteur lui-même ; C'est l'échantillon que l'on met en contact avec l'électrolyte par la face avant alors que sur l'autre face on réalise le contact arrière.

Le contact arrière est réalisé par un dépôt d'eutectique Indium-Gallium, liquide à température ambiante, sur la face arrière de l'échantillon. A l'endroit où se met le dépôt on gratte avec une pointe en verre ou en métal, pour créer des états de surface qui

améliorent l'ohmicité du contact. L'eutectique In-Ga peut être facilement enlevé par une solution de soude (2 M).

### **II. 1.2 ) Electrode de Référence:**

Elle permet de déterminer, à une constante près, la différence de potentiel (ddp) qui peut exister entre une électrode et un électrolyte. Grâce à cette référence on peut aussi avoir accès aux variations de la ddp entre l'électrode de travail et l'électrolyte. L'observation de l'évolution du courant d'échange, avec ces variations, apporte des informations importantes sur les propriétés de la jonction semi-conductrice/électrolyte.

On utilise, durant tout le travail expérimental, une électrode au calomel saturé (Ecs) dans la quelle le couple redox est  $Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$  et dont le potentiel est à +0.2412V par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH). Le couples redox de l'électrode normale à hydrogène est  $H^+/H_2$  ; Son potentiel correspond à un niveau d'énergie de - 4.5 eV par rapport à celui de vide [II 1,2,3 ].

L'électrode (ENH) représente l'origine ou niveau zéro de l'échelle du potentiel électrochimique.

La figure (II.1) donne la correspondance entre l'échelle d'énergie utilisée en physique des solides et l'échelle d'énergie utilisée en électrochimie. Le potentiel  $E_{Re\ dox}^0$  d'électrolyte (acide fluorhydrique HF) utilisé dans cette étude est :

$$E^0(F_2 / F^-) = +3.053 \text{ V par rapport à ENH.}$$

La valeur de potentiel redox standard du couple redox cité ci-dessus est donné à des conditions de température de 25° C et de pression de 1 atm.

L'électrode de référence étant en verre, il faut la protéger de la solution (HF). Elle est donc placée dans un tube en Plexiglas dont l'embout est troué. Le fond du tube est rempli par du gel agar-agar saturé en  $K_2 SO_4$  et par une solution aqueuse saturée en  $K_2SO_4$ .

L'électrode de référence doit être le plus près possible de la surface de l'échantillon pour éviter d'introduire une résistance trop importante liée à la conductivité de la solution.

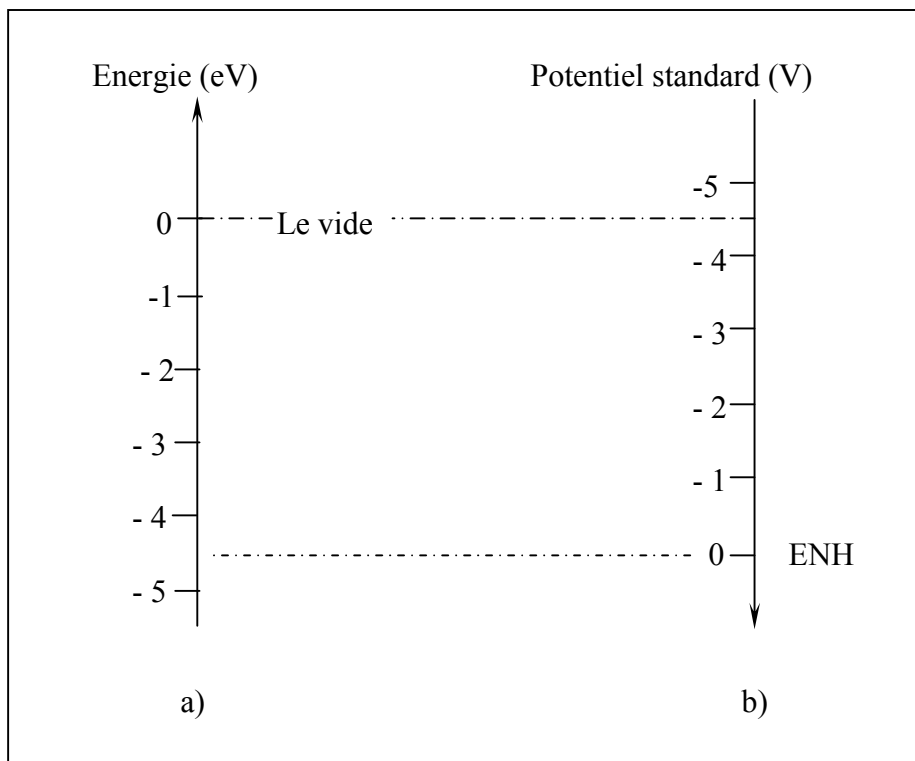


Figure ( II.1 ) :Correspondance entre les deux échelles d'énergie.  
 a) dans le solide (référence : électron immobile dans le vide).  
 b) Dans l'électrolyte (référence : *ENH* dans l'eau).

### II. 1.3 ) Contre électrode :

On utilise une fil de platine ou une grille de platine selon la taille de l'échantillon traité par le plasma d'hydrogène. Dans le cas du chargement électrochimique la contre électrode utilisée, durant tout le travail expérimental soit pour les chargements ou les mesures, est un ruban de carbone de dimension (2x4 cm<sup>2</sup>) purifié 99.99%.

### II. 1.4 ) Cellule électrochimique :

L'utilisation de l'acide fluorhydrique oblige de travailler sans instruments en verre. Les cellules sont donc soit en Plexiglas, téflon ou polyamide. Le volume des

cellules est de l'ordre de [10-100cm<sup>3</sup>]. Les cellules utilisées pour le chargement électrochimique sont en plexiglas et de volume rectangulaire de l'ordre de 100 cm<sup>3</sup>. Sur le couvercle de la cellule sont montées la contre électrode et l'électrode de référence.

## II. 1.5 POTENTIELS PARTICULIERS

### II. 1.5.1 Le potentiel de repos à l'obscurité

Il correspond au potentiel adopté par l'électrode de travail lorsque aucun courant, dans le noir, ne traverse l'interface semi-conductrice/électrolyte (circuit ouvert). On le désigne dans ce qui suit par  $V^0$ . Il est déduit expérimentalement de l'intersection de la caractéristique courant-tension  $J(V)$  avec l'axe des potentiels à condition de considérer un état stationnaire. L'état stationnaire peut être réalisé par une vitesse de balayage très lente.

La valeur du potentiel de repos trouvé pour une électrode au silicium de type n en équilibre avec une solution d'acide fluorhydrique est de  $-0.48$  V par rapport à ECS soit  $+0.192$  V par rapport à ENH. Ce potentiel permet de situer le niveau d'énergie  $E_0$ , qui lui correspond, dans la solution à partir de la formule suivante :

$$E_0 = -q(V^0 + 4.5) \quad (\text{II. 1})$$

La valeur de  $-4.5$  eV représente le niveau énergétique de ENH par rapport à l'énergie de l'électron dans le vide (voir figure II.1).

$V^0$  : est mesuré en Volt par rapport à ENH, soit  $+0.192$  V ce qui donne à  $E_0$  la valeur de  $-4.7$  eV (voir figure II.2).

L'affinité électronique ( $\chi$ ) du silicium définie comme est l'énergie qu'il faut fournir pour qu'un électron soit arraché d'un atome de silicium et porté dans le vide sans vitesse. Elle permet de situer le  $E_C$  (bas de la bande de conduction BC) du silicium à  $-4.05$  eV par rapport au niveau de vide noté NV. Le gap du silicium, qui est de  $1.12$  eV, permet de positionner le niveau  $E_V$  (haut de bande de valence BV) à  $-5.17$  eV par rapport à NV. Le milieu du gap permet de situer le niveau de Fermi du silicium intrinsèque ( $E_{Fi}$ ) à  $-4.56$  eV par rapport à NV (voir figure II.2).

Le niveau de Fermi du silicium de type n sera situé au-dessus de  $E_{Fi}$ . La figure (II.2) donne par la suite, une représentation énergétique de toutes les grandeurs définies ci-dessus dans le cas du silicium de type n ainsi que les niveaux de quelques électrodes et le couple  $F^2/F^-$ .

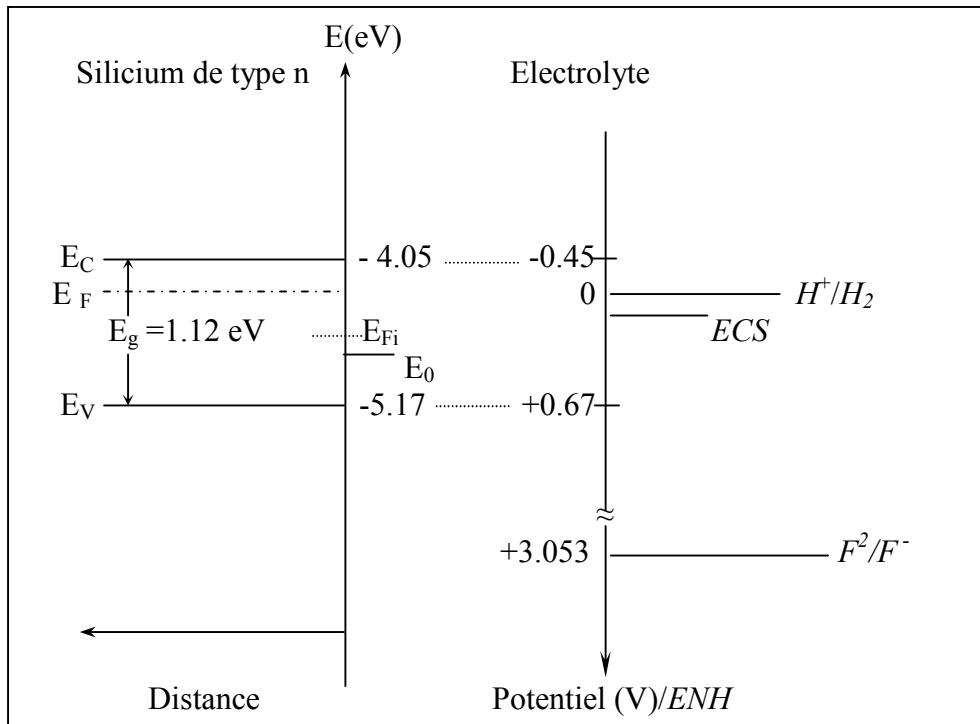


Figure.(II. 2) : Schéma énergétique des bandes du silicium de type n et niveau Redox du couple  $F^2/F^-$ .

On constate d'après la figure (II.2), que le niveau de Fermi du silicium de type n est toujours au-dessus du niveau d'énergie  $E_0$  de l'interface  $Si/HF$  aqueux.

A l'équilibre lorsque les deux phases semi-conductrices/électrolyte sont mises en contact (figure II.3) le niveau de Fermi du semi-conducteur s'éloigne de la bande de conduction pour constituer avec  $E_0$  un seul niveau de Fermi à l'équilibre représentant une distribution statistique des électrons. L'éloignement du niveau de Fermi se traduit par une courbure des bandes en surface vers le haut. Ce comportement se traduit par un vidage des de la bande de conduction de semi-conducteur vers l'électrolyte.

Dans le silicium une zone de déplétion se crée (zone de charge d'espace chargée positivement ); de l'autre côté, côté  $HF$ , une zone de charge négative se développe. Il apparaît donc pour les électrons une barrière de potentiel "vue de côté de l'électrolyte". la hauteur de cette barrière de potentiel de Schottky  $W_s$  (si pas d'états d'interface) est donnée par la différence entre le potentiel électrochimique de la solution  $\phi_e$  et l'affinité électronique  $\chi$  [II 4] :

$$\phi_{en} = W_s = \phi_e - \chi \quad (II.2)$$



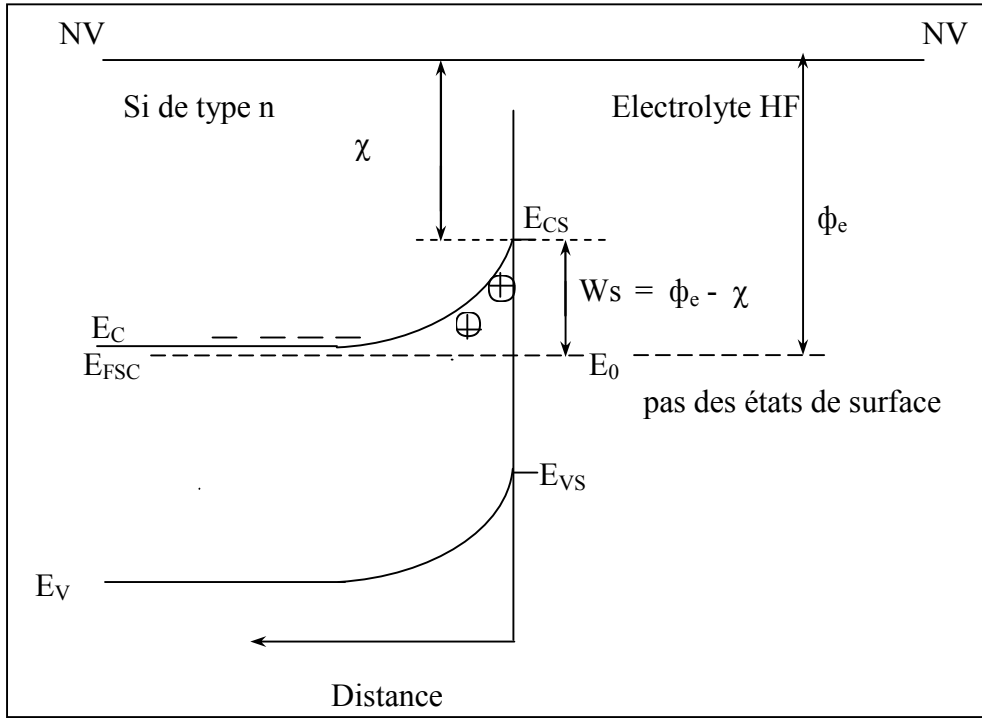


Figure (II.3) : Représentation schématique du diagramme des bandes de la jonction semi-conducteur (n) /électrolyte.

**II. 1.5.2 Le potentiel de bande plate**

De la relation de Mott-Schottky (I.20) :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left( V_{SC} - \frac{kT}{e} \right)$$

où  $V_{SC}$  est la différence de potentiel dans le semi-conducteur. En remplaçant  $V_{SC}$  en fonction du potentiel appliqué  $V$  et du potentiel de bandes plates  $V_{fb}$  au lieu de  $((V_b - V_0) = V_{SC} = V - V_{fb})$ . La relation (I.20) conduit à :

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \tag{II.3}$$

La variation de  $C_{SC}^{-2}$  en fonction du potentiel appliqué  $V$  conduit à la droite de Mott-Schottky. Expérimentalement on détermine à l'aide de la pente de cette droite outre la concentration du dopant  $N_D$ , le potentiel de bandes plates  $V_{fb}$ , à  $\left(\frac{kT}{e}\right)$  près, par extrapolation à  $C_{SC}^{-2} = 0$ .

La connaissance du potentiel de bandes plates permet de positionner le bord des bandes en surface  $E_{C,S}$ , si l'on connaît les densités effectives d'états dans les bandes du semi-conducteur.

## II. 2 METHODES DE MESURES ET D'ETUDE

Les techniques utilisées dans ce travail sont les suivantes :

Le montage à trois électrodes permettra de suivre l'évolution de l'interface en utilisant le courant en fonction du potentiel appliqué c'est que l'on appelle la Voltamétrie. Ce montage à trois électrodes servira aussi de suivre le spectre d'impédance de l'interface soit l'évolution de l'impédance de l'interface avec la fréquence en représentation de Nyquist où l'on trace le spectre sous forme  $Z_{\text{imaginaire}} = f(Z_{\text{réelle}})$ . Cette technique est appelée souvent "Impédancemétrie".

Le chargement du silicium par l'hydrogène se fait par plasma d'hydrogène ou par voie électrochimique. Ce dernier est fait dans la cellule à trois électrodes.

### II. 2.1 ) Le montage à trois électrodes :

Il sert à obtenir les résultats de mesure soit pour la voltampérométrie ou le spectre d'impédance (l'impédancemétrie) aussi pour le chargement électrochimique, la figure (II .5) donne une représentation schématique de ce montage.

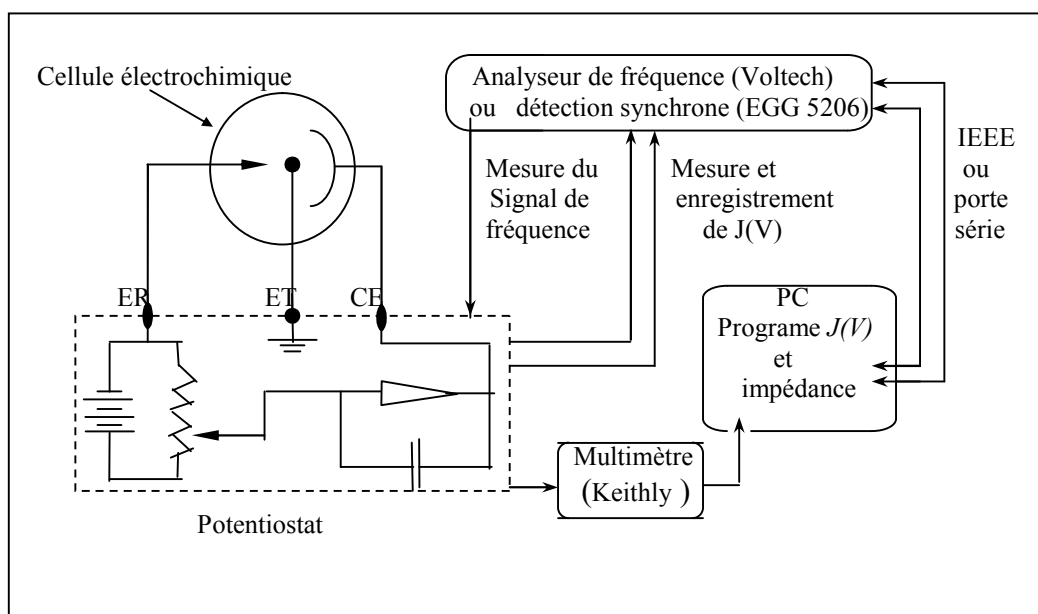


Figure II.4 : Représentation schématique de la cellule à trois électrodes avec le montage utilisé pour les mesures électrochimiques  $J(V)$  et impédances.

## II. 2.2 Voltampérométrie

Elle consiste à étudier la réponse en courant du système à une gamme de potentiel définie préalablement. Les mesures sont faites dans des cellules en téflon et en plexiglas. Le collage de l'électrode de travail contre la cellule se fait par l'intermédiaire d'un joint torique en viton. Le joint torique assure l'étanchéité de la cellule à la solution. Ce montage sert à suivre les réponses voltamétriques où une électrode en calomel saturé est pris comme référence. Un fil de Pt joue le rôle d'une contre électrode (CE) et une électrode de travail (ET) se constitue du substrat à étudier qui est en l'occurrence le silicium de type n .

## II. 2.3 Spectroscopie d'Impédance (Impédance-métrie)

Les mesures de l'impédance de l'interface d'un système consistent à étudier la réponse de ce système à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude superposé à un potentiel  $V_s$  appliqué entre une électrode de travail et une électrode de référence [II.5] voir figure(II.5).

Si la perturbation en potentiel est :

$$V(t) = V_s + \Delta V(t) \quad (\text{II.4})$$

où

$$\Delta V(t) = \Delta V_m \sin(\omega t) \quad (\text{II.5})$$

Avec  $\Delta V_m$  l'amplitude de perturbation et  $\omega$  la pulsation du signal alternatif imposé.

La réponse en courant est de la forme :

$$J(t) = J_s + \Delta J(t) \quad (\text{II.6})$$

où

$$\Delta J(t) = \Delta J_m \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.7})$$

avec  $\Delta J_m$  l'amplitude de la réponse en courant à la perturbation, et  $\varphi$  l'angle de déphasage entre la réponse et la perturbation.

On définit alors l'impédance  $Z$  par la fonction de transfert :

$$Z(\omega) = \left\{ \frac{|\Delta V_m|}{|\Delta J_m|} \right\} \exp(-j \varphi^2) \quad (\text{II.8})$$

Les variations de l'impédance avec la fréquence peuvent être représentées de deux façons:

- En représentation de Nyquist où l'on trace le spectre sous forme:

$$Z_{im} = f(Z_{Re}) \quad (\text{II.9})$$

avec  $Z = Z_{Re} + i Z_{im} \quad (\text{II.10})$

et  $i^2 = -1 \quad (\text{II.11})$

- En représentation de Bode où l'on trace les deux spectres sous forme:

$$\log [Z] = f(\log(f)) \quad (\text{II.12})$$

et 
$$\varphi = f(\log(f)) \quad (\text{II.13})$$

Où  $f$  est la fréquence de la perturbation.

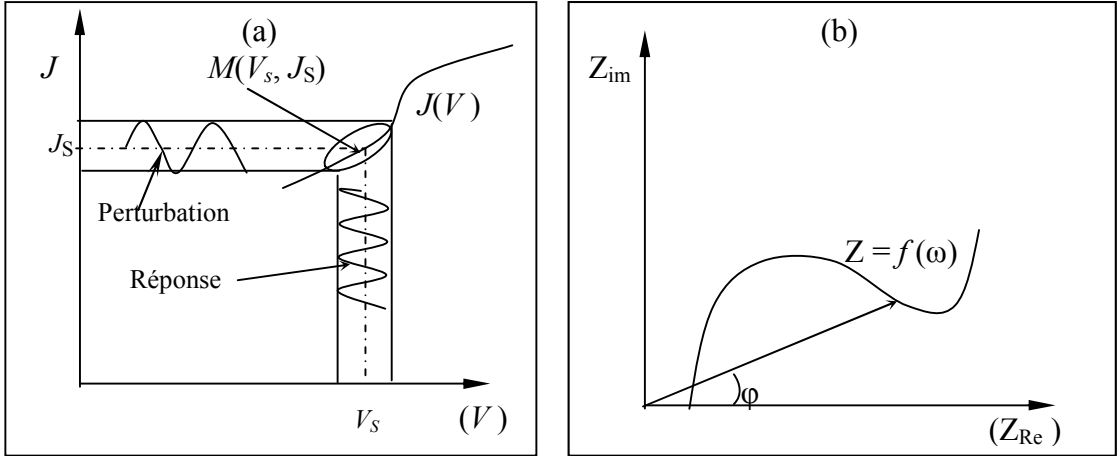


Figure II.5 : Principe de détermination de l'impédance électrochimiques en un point  $M(J_s, V_s)$  de la courbe  $J(V)$  ; a) application d'une perturbation et b) mesure de  $Z = f(\omega)$  .

Dans ce travail on utilise uniquement la représentation de Nyquist où l'on trace le spectre sous forme  $Z_{im} = f(Z_{Re})$ .

Le schéma électrique équivalent au dispositif de la cellule électrochimique (schéma de Randles) est celui représenté sur la figure (II. 6)

On sait qu'à l'interface électrode / électrolyte le passage de courant peut s'effectuer suivant deux voies parallèles :

- o La production d'une réaction électrochimique par transfert d'électrons à travers l'interface, donnant naissance au courant faradique (courant d'électrolyse)  $I_F$  ;
- o La variation de charge interfaciale, donnant naissance au courant capacitif  $I_{C_{cap}}$  à travers la capacité  $C_d$ .

A ce dernier correspond une impédance  $Z_C = -i / \omega C_d$ , tandis qu'au processus électrochimique correspond l'impédance faradique  $Z_F$ .

Pour l'ensemble des phénomènes à l'interface ( combinaison de deux impédances en parallèle ) :

$$(1/Z_{interface}) = 1/Z_F + i \omega C_d \quad (\text{II.14})$$

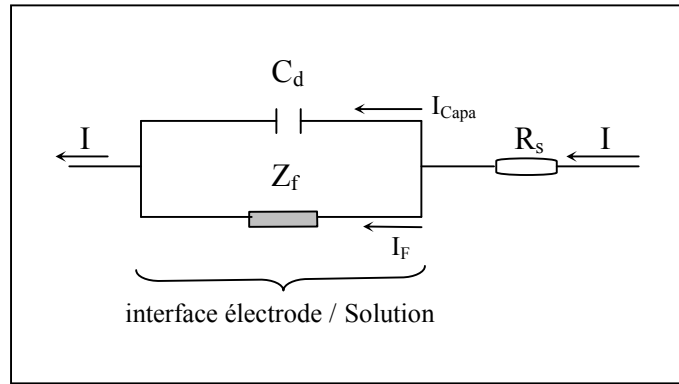


Figure II.6 : Dipôle électrique équivalent à un système électrochimique (schéma de RANDLES)  $Z_f$  : impédance faradique;  $C_d$ :capacité différentielle de double couche;  $R_s$  : résistance de la solution (hors interface). La contre-électrode est supposée introduire une impédance négligeable.

L'impédance totale  $Z$  ( la grandeur qui est mesurée ) a pour expression générale :

$$Z = R_s + Z_f / (1 + i \omega C_d Z_f)$$

$$= R_s + Z_f [(1 - i \omega C_d Z_f) / (1 + i \omega^2 C_d^2 Z_f^2)] \quad (II.15)$$

Le calcul de  $Z_f$  montre que cette grandeur tend vers la résistance de transfert  $R_{tc}$  lorsque la fréquence est élevée. Par suite dans ces conditions on aura :

$$Z = R_s + R_{tc} [(1 - i \omega C_d R_{tc}) / (1 + i \omega^2 C_d^2 R_{tc}^2)] \quad (II.16)$$

Si on écrit  $Z$  sous forme de ( $Z = Z_{Re} + i Z_{im}$ ) on en déduit :

$$Z_{Re} = R_s + R_{tc} / (1 + \omega^2 C_d^2 R_{tc}^2) \quad (II.17)$$

$$Z_{im} = (\omega C_d R_{tc}^2) / (1 + \omega^2 C_d^2 R_{tc}^2) \quad (II.18)$$

Par combinaison de ces deux expressions, on obtient l'équation suivante :

$$[Z_{Re} - (R_s + R_{tc}/2)]^2 + Z_{im}^2 = (R_{tc}/2)^2 \quad (II.19)$$

qui est l'équation d'un demi-cercle de diamètre  $R_{tc}$ , dont les extrémités, sur l'axe des réels, sont les points  $R_s$  et  $R_s + R_{tc}$ . Dans le plan complexe, les points représentatifs de  $Z$  à haute fréquence se placent donc ce demi-cercle, qui correspond à un circuit équivalent de RANDLES confondu avec un circuit résistance( $R_{tc}$ )-capacité( $C_d$ ) en parallèle. La fréquence à laquelle correspond le sommet de demi-cercle (voir fig. II.7) a pour valeur  $f_c = 1/2\pi R_{tc} C_d$  [le produit  $R_{tc} C_d$ (second<sup>-1</sup>) est la constante de temps du circuit en question].

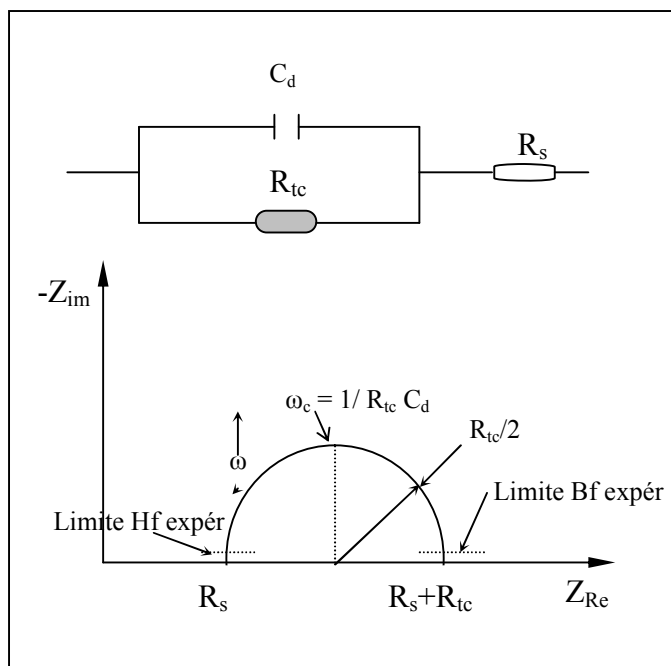


Figure II.7 : Variation en fonction de la pulsation  $\omega$ , de l'impédance du circuit ( $R_{tc} // C_d$ ) dans le plan complexe.

Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de fréquence de type Solartron 1225 couplé à une interface électrochimique solartron 1286 et un potentiostat / Galvanostat EG&G model 352A. Le système est piloté par un micro-ordinateur permettant de fixer les paramètres de chaque expérience.

La gamme de fréquence est de 0.01Hz à 200kHz, avec une amplitude de perturbation de 5mV. Toutes les mesures ont été effectuées à température de 25°C et à l'obscurité. Les diagrammes d'impédances ont été enregistrés suivant une rampe de potentiel allant du potentiel du circuit ouvert jusqu'au potentiel de saturation obtenu à partir d'un voltamogramme du système.

#### II.2.4 Préparation des échantillons/ Electrode de travail.

Les échantillons proviennent de plaquettes de silicium mono cristallin de diamètre ( $76.2 \pm 0.5$  mm) et d'épaisseur ( $380 \pm 25 \mu\text{m}$ ), ayant une seule face polie et décapée ; Ces plaquettes sont de type (n) fournies par l'entreprise ACM (Applications Couches Minces).

Elles sont élaborées par la technique Cz d'orientation  $\langle 111 \rangle$ , dopés phosphore de résistivité ( $0.8-1.8 \text{ ohm.cm}$ ) soit ( $3.10^{15} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

La découpe des échantillons en (1x1 cm) est faite, au laboratoire, avec un crayon de diamant. Ces échantillons serviront après comme une électrode de travail.

**Electrode de travail** : Le contact arrière sur l'échantillon est fait par grattage à l'aide d'un papier frotoir et du dépôt d'un eutectique d'Indium-Galium (In-Ga), liquide sur la surface grattée. Le grattage permet d'améliorer l'ohmicité en créant beaucoup d'états de surface. Après avoir gratter sur la face arrière de l'échantillon à l'aide du papier frotoir, pour créer des états de surface qui améliore l'ohmicité du contact arrière. Le dépôt d'eutectique est collé sur le contact en utilisant une pointe d'aluminium qui sert à mouiller l'eutectique par grattage. Cet eutectique est facilement enlevé de l'échantillon pour des recours d'Xray photoelectron spectroscopy (XPS) ou Scanning electron microscopy (SEM) en utilisant une solution de soude deux fois molaire (2M).

L'échantillon est monté sur un ruban en Cuivre. Le bon contact entre l'échantillon et le Cuivre se fait préalablement à l'aide d'un peu d'eutectique In-Ga sur le Cuivre et par l'intermédiaire d'une vis montée sur le squelette de la cellule ; L'ensemble échantillon et ruban sont plaqués contre un orifice se trouvant sur l'une des parois de la cellule. Pour assurer la bonne adhérence entre l'échantillon et le cellule on loge entre la face avant de l'échantillon et l'orifice de la cellule un joint torique, en viton, de diamètre intérieur égal à celui de l'orifice ( 6mm ). La face nue entourée par le joint torique constitue l'électrode de travail. Cette procédure est appliquée avant le chargement en hydrogène électrochimiquement alors qu'elle est réalisée après pour le chargement en hydrogène par plasma.

## II.5 CHARGEMENT DU SILICIUM PAR L'HYDROGENE.

Deux procédés sont appliquées dans ce travail pour le chargement des échantillons en hydrogène:

### II.5.1 Chargement du silicium par Plasma d' Hydrogène.

Le plasma d'hydrogène H(D) utilisé dans ce travail est un plasma Radiofréquence (Rf) dont le principe est représenté sur la figure (II.8).

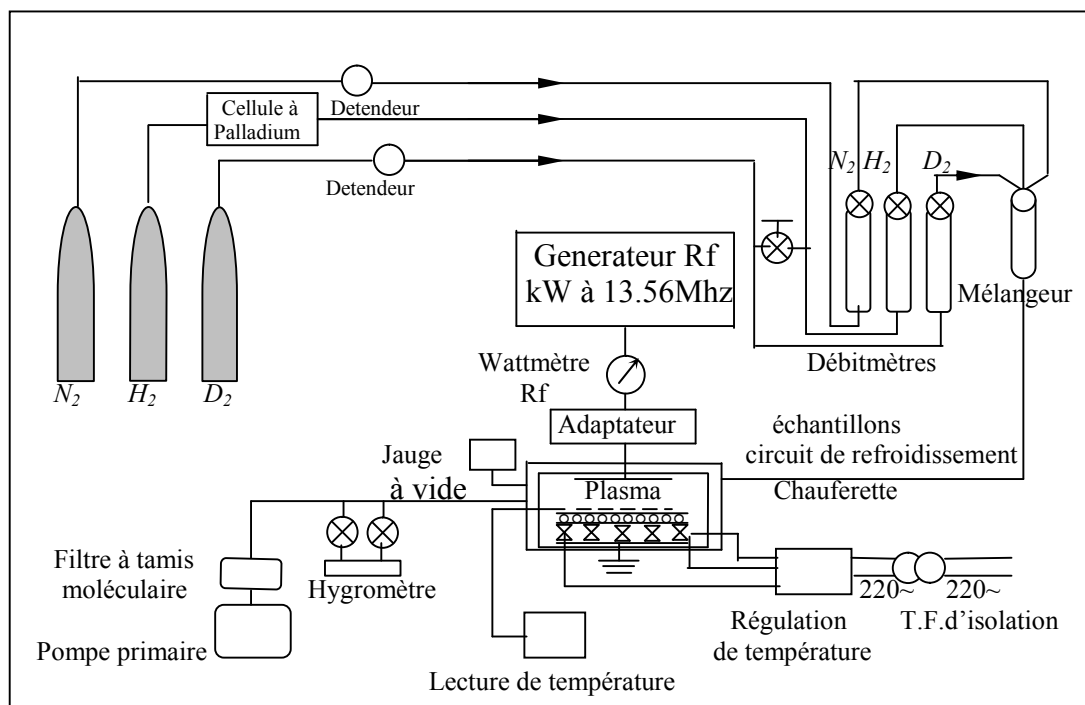


Figure II.8 : Représentation schématique de l'appareillage de chargement en hydrogène par plasma radiofréquence.

Le montage est constitué d'un réacteur à quatre alimentations différentes, alimentation en puissance, gaz, air chaud et air froid comprimé.

Le réacteur se constitue d'une enceinte, en acier inoxydable de diamètre intérieur et extérieur 20 et 21 cm respectivement. La hauteur du réacteur est d'environ 16cm. La fermeture du réacteur est assurée par un couvercle en quartz portant l'une des électrodes générant le plasma. L'autre électrode de diamètre 5cm est reliée à la masse; elle est placée sur une chaufferette à régulation manuelle de température entre 20 et 350°C suivant le besoin. Le thermocouple de régulation est placé dans une position dans la chaufferette, à l'endroit où se mettent les échantillons à hydrogéner. Entre l'électrode de bas et la chaufferette s'intercale un circuit de refroidissement à air comprimé; Le rôle de ce dernier est de relaxer la décente brutale jusqu'à l'ambiante à partir de la température des échantillons après leur hydrogénation. Le thermocouple de mesure de température est placé à l'endroit où se mettent les échantillons à hydrogéner sur la face supérieure de l'électrode du bas. Les lectures de température sont faites après stabilisation de celle-ci et de la puissance (Rf).



L'alimentation en Rf (13.56 MHz) est assurée par l'intermédiaire d'un système capacitif d'adaptation ; La puissance utilisée est de 30 Watts ce qui correspond à une densité de puissance surfacique de  $(0.18\text{Watt}/\text{cm}^2)$  sur les échantillons. La mesure des pressions des gaz à l'intérieur de l'enceinte du réacteur se fait par une jauge à vide.

A l'un des extrémités du bâti se trouve un hygromètre indiquant la quantité de vapeur d'eau dans l'enceinte, qui est en générale, dans les conditions de travail, de l'ordre de (1-2 ppm).

A l'autre extrémité se trouve un mélangeur de gaz, connecté au bâti et alimenté par trois sources de gaz séparées ; Ces gaz sont respectivement  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ , et  $\text{N}_2$  commandés par des détendeurs, servant au plasma et au refroidissement selon les besoins. Les procédures suivies durant un chargement sont résumées ci dessous.

Après avoir disposé les échantillons, sur l'électrode du bas, près du thermocouple de mesure de température, on ferme l'enceinte par son couvercle. Un vide  $10^{-3}\text{Torr}$  doit régner dans l'enceinte, alors que la quantité d'eau ne doit pas dépasser 1 à 2 ppm. Sous une pression de 1mb d'hydrogène on commence le chauffage des échantillons par la chaufferette jusqu'à la stabilisation de la température de chargement. Lorsque la température désirée est atteinte on alimente le réacteur du plasma par la puissance Rf à 30 Watts. Cette puissance doit être stable durant le temps de traitement. Une fois le temps désiré est achevé on coupe le chauffage ; L'étape de refroidissement commence par un envoi d'air, comprimé, froid. Les échantillons restent dans la plupart des cas sous plasma d'hydrogène jusqu'à  $60^\circ\text{C}$  et sous  $\text{H}_2$  moléculaire uniquement, jusqu'à l'ambiante.

#### **II.2.5.2 Chargement du silicium par voie électrochimique.**

Le chargement par voie électrochimique des échantillons se fait dans la même cellule de mesure de  $J(V)$  dans une solution de  $[0.9\text{M NH}_4\text{Cl} + 0.1\text{M HCl}]$  et de pH égale à 3. On laisse sous une polarisation cathodique, le courant circule à travers la surface, de l'échantillon, en contact avec la solution pendant le temps voulu de chargement. La valeur de ce courant est de l'ordre de  $35000 \mu\text{A}/\text{surface}$  exposée de l'échantillon soit de  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ .

## II.2.6 Préparation des Solutions.

Dans toute réaction chimique, la composition de l'électrolyte revêt une importance capitale, les courants d'électrolyse étant directement proportionnels à la concentration de l'espèce électroactive qui intervient dans le processus limitatif. Nous allons dans ce qui suit présenter les conditions de choix de nos solutions.

Les solutions sont préparées à partir de l'acide fluorhydrique seul (*HF* 50%), soit à partir des mélanges de *HF* et du fluorure d'ammonium (*NH<sub>4</sub>F*) car il est plus facile d'obtenir un contrôle plus précis des solutions (solutions tamponnées) et qui permet de contrôler d'une manière plus précise la concentration totale en fluor  $C_f$  dans la solution. Les solutions sont toujours prises à un pH égale à 3 et de  $C_f$  varié de 0.01, 0.03 0.1M/l.

### II.2.6.1 Acide fluorhydrique

C'est un acide moyennement faible, caractérisé en solution aqueuse par les équilibres suivants :



Aussi le *HF* est connu par ses propriétés d'attaque de l'oxyde de silicium d'où l'utilisation des cellules autres que les verres.

Il est nécessaire de déterminer les différentes espèces présentes en solution et leur électroactivité ainsi que leurs concentrations. Ce qui permettra de contrôler le pH et de voir son influence.

### II.2.6.2 Composition d'électrolyte

Afin de déterminer la composition de l'électrolyte, nous avons à résoudre le système comprenant les deux équilibres de dissolution de *HF* en milieu aqueux. Une équation de la conservation du fluor et une autre de l'électroneutralité de la solution nous ont apparus nécessaire. Dans l'électrolyse *HF / H<sub>2</sub>O*, le système à résoudre est donc le suivant :

$$1- K_1[HF] = [F^-][H^+] \quad (II.16)$$

$$2- K_2[HF][F^-] = [HF_2^-] \Rightarrow [HF_2^-] = [H^+][F^-]^2 K_2 / K_1 \quad (II.17)$$

3- Conservation des F :  $C_f = [HF] + [F^-] + 2[HF_2^-]$  (II.18)

4- Electroneutralité :  $[H^+] = [F^-] + [HF_2^-]$  (II.19)

(les solutions utilisées sont très acides on néglige les OH).

$C_f$  est la concentration totale en fluor introduite. A partir des ces équations on tire les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  :

$K_1 = [F^-][H^+] / [HF]$  (II.16')

$K_2 = [HF][F^-] / [HF_2^-]$  (II.17')

les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  sont  $10^{-3.18}$  et  $10^{0.67}$  mol/l respectivement [II 6].

A l'aide de ces valeurs des constantes d'équilibre et du système d'équations précédentes, il est alors possible de calculer de manière rigoureuse les concentrations des différentes espèces en solution. Le pH étant mesuré, la valeur de la concentration en  $[H^+]$  peut être calculée.

La figure (II.9) montre les domaines de prédominance des différentes espèces en solution en fonction du pH et de la concentration totale en fluor  $C_f$ .

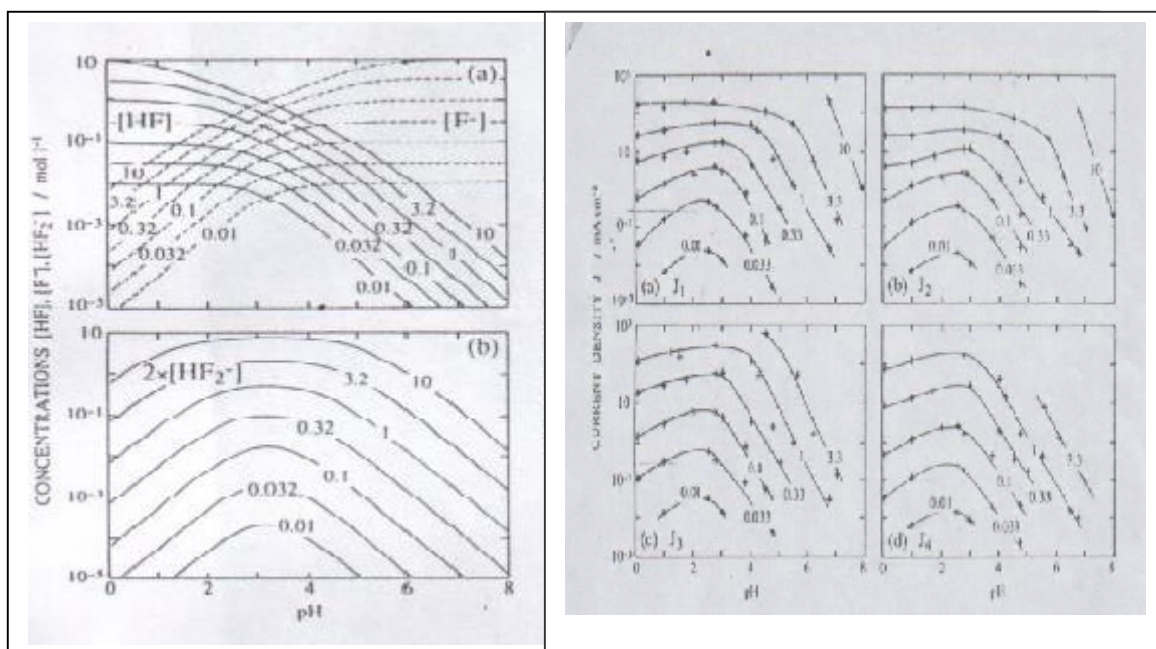


Figure II.9 : Domaine de prédominance de  $[HF]$ ,  $[F^-]$  et  $[HF_2^-]$  et les maximums des pics ( $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ , et  $J_4$ ) en fonction du pH et du  $C_f$ . D'après J-N.Chazaviel, M. Etman and F. Ozanam, J. Electroanal. Chem.,297, 533 (1991).

Le choix du  $\text{pH} = 3$  et  $C_f$  variant entre 0.01, 0.03 et 0.1M/l est pris dans l'optique d'avoir le maximum de coexistence d'espèces dissociées  $[\text{HF}]$ ,  $[\text{F}^-]$  et  $[\text{HF}_2^-]$  dans la solution électrolytique comme le montre la figure II.9 ( voir autour de  $\text{pH} = 3$ ).

### II.3. BIBLIORAPHIE DU SILICIUM

En contact avec un électrolyte aqueux le silicium se recouvre d'une couche d'oxyde (couche de silice  $\text{SiO}_2$ ). Cette couche d'oxyde a donné les propriétés isolantes au silicium; La dissolution de l'oxyde n'est réalisable que dans des rares milieux comme par exemple l'acide fluorhydrique à la température ambiante ou la soude et la potasse à des températures plus élevées. L'oxyde de silicium peut se faire électrolytiquement soit par oxydation à basse température ou par voie électrochimique. La réaction d'oxydation anodique du silicium commence à un potentiel négatif de l'ordre de ( $-1.1\text{V}/\text{ecs}$ ) à  $\text{pH}=0$  [II 6 ].

Afin de résoudre le problème de formation de la couche d'oxyde isolante sur la surface du silicium, des quantités limitées d'acide fluorhydrique sont ajoutées au milieu aqueux. Cette idée a été à l'origine de plusieurs travaux sur la dissolution anodique du silicium en vue de l'application technologique.

Le silicium et le milieu  $\text{HF}$  sont largement utilisée dans la technologie de la microélectronique depuis les années cinquante, du fait que les fluorures permettent d'obtenir des surfaces exemptes d'oxydes et régulières ; L'utilisation de ce milieu s'est limitée à la préparation des surfaces de ces composants. Un intérêt scientifique est apporté à ce sujet après la découverte de l'élaboration facile de surfaces poreuses de silicium dont les tailles des pores varient du nanomètre à quelques micromètres [II 7, 8].

L'intérêt qui a été accordé aux études du silicium poreux découle des propriétés intéressantes de ce dernier qui peuvent être exploitées dans différents domaines d'application. Il est utilisé notamment pour la fabrication des composants électronique et des nanostructures uniques. L'oxydation du silicium poreux à basse température ou par voie électrochimique, est utilisée dans les techniques d'isolation électronique notamment dans les structures semi-conducteur oxyde isolant «SOI» [II 9]. Le remplissage des pores par un composé chimique a également conduit à la création de structures nouvelles, comme par exemples les films nitrite/oxynitride de silicium [II 10], les films des conducteurs en tungstène [II 11] et les semi-conducteurs en carbure de silicium [II 12]. D'autres

applications sont les fabrications des membranes sensibles aux ions [II 13] et les membranes bio sonores qui s'obtiennent à partir du silicium poreux modifié chimiquement.

### **II.3.1 LE SILICIUM DANS LES SOLUTIONS FLUOREES**

De la littérature sur les travaux de la dissolution anodique du silicium dans une solution contenant des ions fluorés, un certain nombre de phénomènes de dissolution a lieu; Ces phénomènes sont : la formation du silicium poreux, [II 14-21] l'électropolissage [II 21-26], le comportement Tafélien, et la multiplication de photo courant [II 27-30]. Ces phénomènes décrits ci-dessus sont contrôlés par plusieurs paramètres, dont les plus importants sont :

- La concentration en ions fluor dans l'électrolyte.
- Le pH de la solution.
- La densité de courant.
- Le type et le niveau de dopage du silicium.
- L'orientation cristallographique.
- L'intensité lumineuse.

Un ensemble particulier de ces paramètres conduit à l'un des phénomènes de la dissolution anodique du silicium cités ci-dessus.

Le rôle majeur joué par les ions fluorure ( $HF$ ,  $NH_4F$ ) contenus dans un électrolyte est l'aptitude de dissoudre le dioxyde de silicium  $SiO_2$  [II 31]. Une surface propre et stable, est obtenue à la suite d'une telle dissolution de l'oxyde natif; Il se forme à la surface des liaisons  $Si-H$  [II 32-34] qui rendent cette dernière résistante pendant certain temps (5 à 20 min) à toute oxydation à l'air.

### **II.3.1 Dissolution du silicium**

La découverte du silicium poreux avait comme conséquence aussi d'intensifier les études sur le comportement électrochimique du silicium, en particulier sa dissolution anodique en milieu  $HF$ . Cette dissolution nécessite la présence de trous ( $h^+$ ) dans la bande de valence [II.35]. C'est ainsi que le silicium de type p est attaqué anodiquement à l'obscurité contrairement au silicium de type n dont la dissolution exige un apport des trous

qui se fait par éclaircissement de la surface de l'électrode [II 30, 36, 37] ou par la présence d'un oxydant dans la solution des fluorures [II 14,38].

Il convient de noter que la dissolution du silicium diffère de celle des métaux classiques. Dans le métal, elle est caractérisée par :

- o Une région de dissolution directe du métal, ou le courant augmente rapidement avec l'augmentation du potentiel appliqué.
- o Une région de passivation (plateau de polissage) où le courant dépend faiblement du potentiel appliqué.

Pour le silicium, la deuxième région, qui constitue le plateau d'électropolissage, est divisée en deux parties comme le montre la figure (II.10 ) d'après Chazaviel et al[II. 39] ; La première partie est très étroite et se sépare de la seconde partie par un maximum de courant assez large; Ce maximum est nommé  $J_3$  dans la littérature. Le voltamogramme que montre la figure (II.10) est un cycle courant-tension typique du silicium de type p en milieu fluoré. Il est très intéressant de noter que la forme qualitative du cycle courant-tension reste la même dans une large gamme de pH et de concentration en ion fluor [II 39]. Le voltamogramme est caractérisé par l'existence de quatre courants nommés  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ , et  $J_4$  ( voir figure II.10) ci dessous.

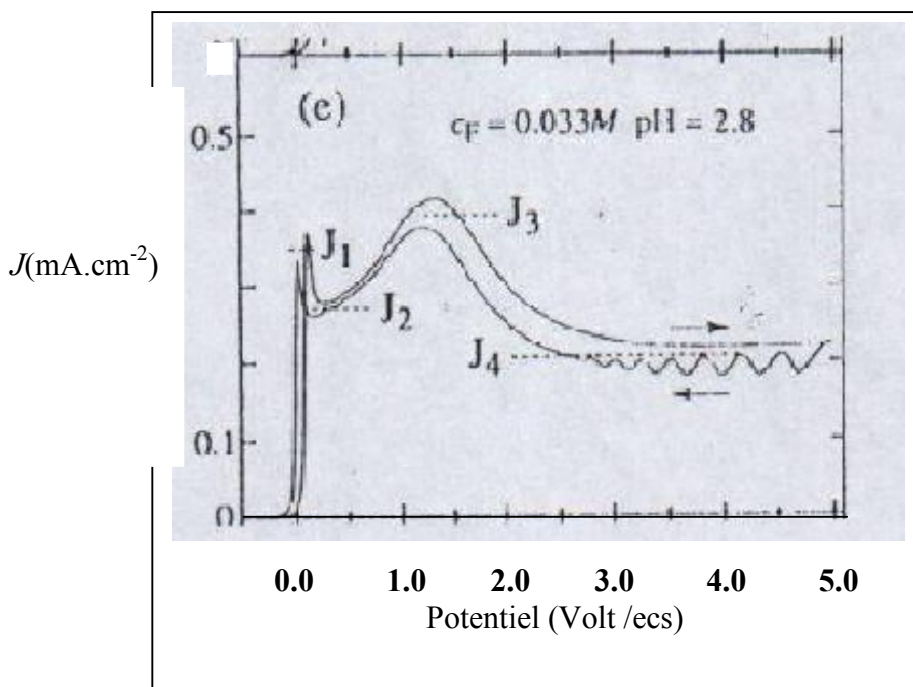
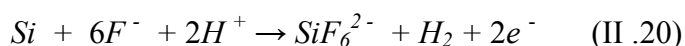
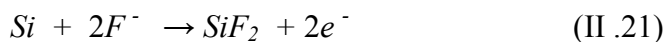


Figure (II.10) : Une courbe courant-potentiel typique de l'interface silicium de type p/ milieu fluoré où les quatre densités de courant sont indiquées. D'après J-N.Chazaviel, M. Etman and F. Ozanam, J. Electroanal. Chem.,297, 533 (1991).

Dans le domaine de dissolution direct se trouve le comportement Tafélien et à la fin de la montée abrupte du courant anodique se positionne le pic  $J_1$ . Sur cette montée la dissolution du silicium est directe et est identique à celle du métal. C'est la région caractérisée par la formation du silicium poreux et le dégagement de l'hydrogène gazeux. Dans cette région, seulement deux charges sont consommées par atome de silicium dissous. Ceci peut se schématiser par la réaction suivante :



Ce schéma peut être mieux détaillé si on suppose qu'il y a deux étapes qui se déroulent, la première électrochimique et la deuxième chimique :

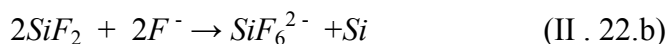


Dans cette réaction électrochimique la dissolution est divalente, deux électrons sont mis en jeu. Mais cette réaction ne montre ni l'évolution de l'hydrogène gazeux ni la formation du silicium poreux. C'est ainsi que deux réactions chimiques sont envisageables apparaissant en compétition :

- o La première permet la mise en évidence de l'évolution de l'hydrogène ;



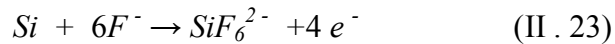
- o La deuxième permet d'obtenir des atomes de silicium qui se déposent à la surface de l'électrode pour donner lieu à la formation du silicium poreux.



Cette dernière réaction (II .22.b) est du domaine de l'hypothèse.

Le plateau d'électropolissage du silicium s'étale de 0.1V/ecs jusqu'à 5V/ecs. Il comprend les trois courants  $J_2$ ,  $J_3$ , et  $J_4$ . L'électropolissage commence quand une couche de  $SiO_2$  se forme à la surface de l'électrode et que le pouvoir de  $HF$  à dissoudre cette couche d'oxyde chimiquement devient faible. La dissolution de la couche d'oxyde dans ce

domaine implique la consommation de quatre charges par atome de silicium. La réaction de dissolution est tétravalente et peut être décrite par :



La manière par laquelle se produit la dissolution, le type de porteurs qui sont impliqués durant ce phénomène de dissolution et la formation des pores dont l'objet jusqu'à présent d'une controverse.

Il est observé qu'en absence d'éclairement de l'électrode, le silicium de type n manifeste un faible courant de quelques  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  en polarisation anodique et même le voltamogramme ne présente plus les pics de courant  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ , et  $J_4$  rencontrés dans le cas de type p. Ce qui prouve que la présence des trous, en surface de l'électrode, est certainement nécessaire pour l'initiation de la réaction électrochimique et la formation des pores.

Afin d'élucider les mécanismes d'initiation des pores à la surface, plusieurs études sont amenées dans ce contexte.

Les premières études sur la dissolution anodique et «l'électropolissage» du silicium dans des solutions aqueuses de *HF* ont été réalisées par Turner [II 14, 40]. L'auteur a mis en évidence une densité de courant critique au dessus de laquelle le silicium subit un électropolissage. Aussi l'auteur a suggéré qu'au dessous de cette valeur critique de la densité de courant, la dissolution du silicium est largement divalente et conduit à une formation d'une couche épaisse à la surface. Cette couche, qui est connue actuellement par le nom du silicium poreux, réagit lentement avec l'électrolyte pour donner naissance à la formation du silicium tétravalent suivie par un dégagement de l'hydrogène gazeux. Dans le domaine d'électropolissage, la dissolution est tétravalente et s'accompagne par la formation d'un film d'oxyde. La dissolution de cet film d'oxyde est limité par la diffusion des ions fluorures de la solution vers la surface de l'électrode. Ce qui participe à la limitation du courant du plateau.

Sur la base des résultats obtenus par Turner, les mécanismes réactionnels de la dissolution du silicium ont été repris par Memming et Schwandt [ II 41]. Dans leur étude les auteurs ont proposé un mécanisme de dissolution du silicium de type p et n dans la solution *HF*. Ce mécanisme fait intervenir plusieurs étapes impliquant des transfert de charges via la bande de valence par capture de trous et via la bande de conduction par la capture des



électrons. Selon ce mécanisme deux ou quatre trous sont consommés suivant les faibles ou les fortes polarisation de l'électrode du silicium (voir Chapitre IV).

### II.3.2 Mécanismes de dissolution du silicium de type n

#### II.3.2.1 Dissolution du silicium de type n à l'obscurité

Les mécanismes envisageables de dissolution du silicium de type n par lesquels un atome à la surface d'une électrode peut s'oxyder en perdant un électron sont soit le capture d'un trou de la bande de valence, soit l'injection d'un électron dans la bande de conduction. Les trous dans le silicium de type n sont les porteurs minoritaires et n'auraient aucun barrière de potentiel à franchir (figure II.11 mécanisme a), mais leur concentration dans le volume est très faible pour rendre compte des courants observés [II 42]. L'injection d'électron dans la bande de conduction nécessite l'existence d'états de surface d'énergie  $E_S$ , et peut se produire soit par dessus la barrière de potentiel de Schottky  $W_S$  (figure II.11 mécanisme b), soit par transfert direct entre les états de surface d'énergie  $E_S$  et la bande de conduction, par effet tunnel à travers la zone de charge d'espace (figure II.11 mécanisme c).

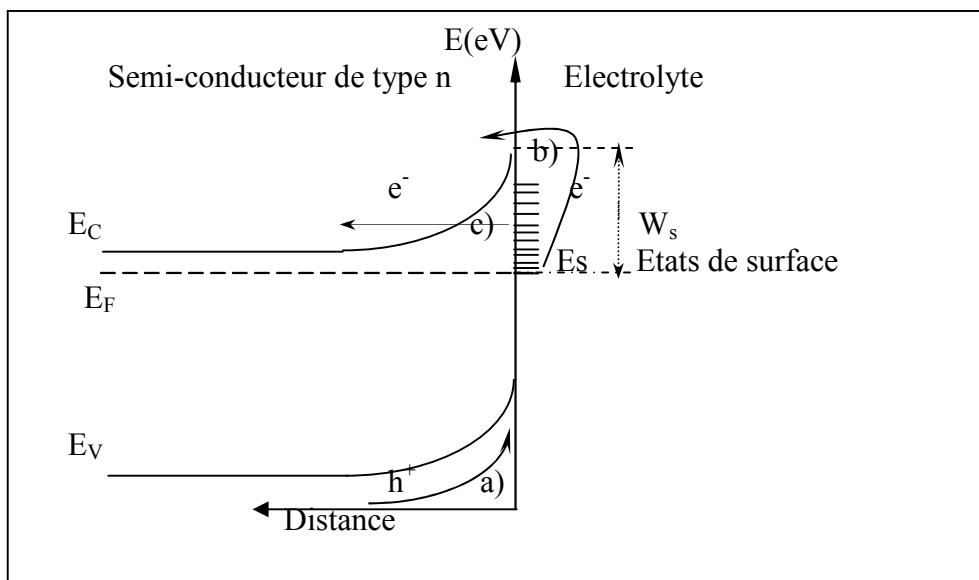


Figure II.11 : Représentation schématique des mécanismes envisageables d'oxydation du silicium de type n a) à partir de la bande de valence; b) à partir d'états de surface par saut au dessus du barrière; c) à partir d'états de surface par effet tunnel.

L'injection d'électron dans la bande de conduction est controversée, et est même rejetée selon des auteurs se basant sur le fait que ce mécanisme autorise l'oxydation du

silicium de type (n) dans le noir, ce qui est contraire à l'expérience. Ce mécanisme est autorisé que pour les fort dopages ( $> 5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Un échange de charge de ce type pourrait être responsable de l'oxydation de silicium de type  $n^+$  [II 42]. Les études sur les états de surface a vécu un certain retard du fait que ces derniers sont souvent produits accidentellement au cours des préparations des échantillons et que les reproductibilité des phénomènes restent difficiles ; Par ailleurs les études par simulation ont fait l'objet de plusieurs travaux [II 43, 44, 45, 46]. Pour surmonter le problème de reproductibilité des états d'interface on a fait la procédure de « chargement électrochimique des échantillons » qui rend l'oxydation, dans l'obscurité, du silicium de type n possible même aux faibles dopages voir (CH IV).

### II.3.2.2 Dissolution du silicium de type n sous éclaircissement

Pour le silicium de type n, il y aura très peu de trous à la surface. Une concentration de trous élevée peut être obtenue par claquage de la jonction sous polarisation inverse très forte. Theunissen [II 47,48] a montré que pour des concentrations en donneurs supérieures à  $N_d = 2 * 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , on peut s'attendre à un claquage de la couche d'appauvrissement. Au dessus de  $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , l'effet tunnel est le mécanisme le plus probable (la dissolution anodique se produit à 10V). Dans un domaine de concentration en donneur inférieure à  $N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , les trous seraient générés par ionisation.

L'oxydation anodique peut aussi se produire partiellement via l'injection d'électrons dans la bande de conduction [II.36, 49]. Pour un semi-conducteur de type n, les trous peuvent être photo générés. Peu de travaux font référence aux études photo électrochimiques du silicium dans l'acide fluorhydrique. Seuls Eddowes [II.50, 51], Lehmann [II.52, 53], Searson [II. 54] et Zhang [II.55] ont effectués des travaux dans ce domaine. Pour le type n, le courant critique ( $J_{\text{crit}}$ ) dépend de plus d'un paramètre qui est l'intensité de lumière [II.20].

La courbe photocourant-potentiel du silicium de type (n) se présente de la même manière que celle de type p [II.50, 51] avec une translation de quelque centaines de mV [II.50-53] (figure II.12.). Jusqu'au maximum du pic  $J_l$  correspond le domaine de formation du silicium poreux. L'électropolissage apparaît après  $J_{\text{crit}}$ .

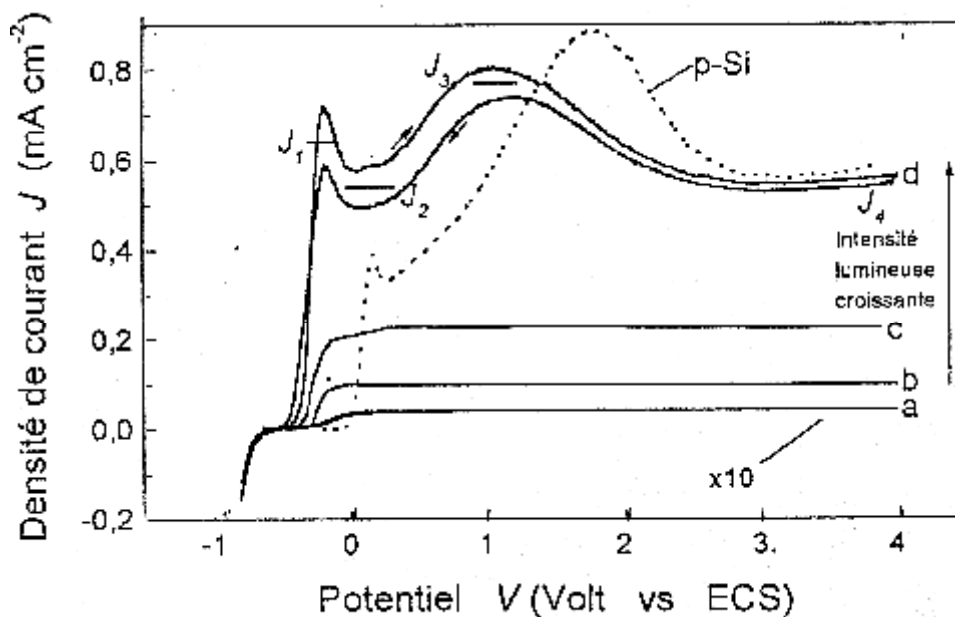


Figure ( II. 12 ) : Caractéristiques  $J(V)$  d'une électrode du silicium de type n dans une solution de  $HF$  0.1M (pH  $\sim$ 3), sous éclairage à différentes intensités lumineuses : (a) à l'obscurité , (b) et (c) sous faible intensité (d) à forte intensité. La courbe en pointillé représente la caractéristique  $J(V)$  d'une électrode de type p dans les mêmes conditions à l'obscurité. Le shift entre le type n et est de l'ordre de 500 mV. D'après la figure (V.1) du Chapitre V.

### II.3.2.3 Aspect du silicium poreux de type n.

Pour un silicium de type n fortement dopé, Meek [II. 17] établit un lien entre la densité de courant à l'obscurité et l'aspect de la surface (couleur) du silicium. Au-dessous de  $J_{crit}$ , il constate que la couche poreuse formée est de couleur brune; Dans un domaine restreint au-dessus de  $J_{crit}$  et avant l'électropolissage, la dissolution se produit sans formation de film, mais avec un changement d'aspect et de couleur. La surface du silicium devient rugueuse et noire.

Pour un silicium faiblement dopé, Watanabé [II.19] observe la formation de figures de corrosion (etch pits) dans un large domaine de densités de courant différentes.

Theunissen [II 47,48 ] montre que, dans le silicium de type n, les couches de couleur brunes, les figures de corrosions sont les canaux se référant essentiellement au même phénomène de dissolution partielle. Ces caractéristiques différentes sont attribuées à un degré d'attaque variable du monocristal. Il constate pour le silicium de type n ( $n^+$ ) polarisé anodiquement ( $>10$  V ) à l'obscurité dans une solution de  $HF$  (5%) la formation de canaux qui s'étendent dans une direction cristallographique bien définie  $\langle 110 \rangle$ , conduisant

à un réseau complexe de cavernes en dessous de la surface du silicium. Lehmann les a appelées tranchées mais le terme trous tubulaires serait plus adéquat [II.53]. En fait ces figures d'électrocorrosion correspondent plutôt à des pores de très grande taille que nous appellerons macros pores.

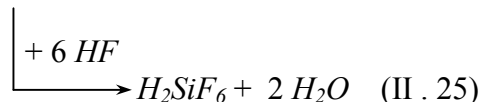
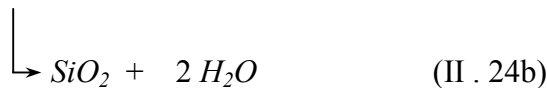
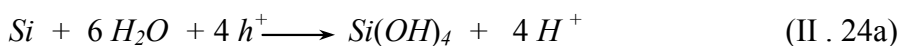
La formation des macros pores a été observée seulement pour le silicium de type n lorsque la densité de courant est inférieure à  $J_{crit}$  [II 47, 48, II.53 ]. Au dessus d'un certain potentiel, qui dépend du taux de dopage, les trous augmentent; Ils deviennent de forme dendritique [II 47, 48 ].

#### II.4 Le processus d'électropolissage et aspect de l'oxyde de silicium

L'électropolissage conduit à une surface de silicium lisse et extrêmement brillante [II 26-30].

Lorsque la densité de courant excède  $J_{crit}$ , un oxyde croit à la surface du silicium. Il contribue à la diminution du courant anodique. La dissolution de l'oxyde par HF, à travers la formation d'un complexe fluoré dans la solution ( $SiF_6^{2-}$ ), devient l'étape qui contrôle la vitesse de la réaction.

La valence effective de dissolution ( $Z_i$ ), définie comme étant le nombre de charge électriques qui circule dans le circuit extérieur par atome de silicium dissous, est égal à environ quatre. Un processus à 4 trous est évoqué [II.14 , II.16] suivant les réactions (II.24) et (II.25) :



Gerischer et Lübke [II. 49] ont étudié les étapes successives de la croissance et de la dissolution des couches d'oxyde formées sur le silicium afin d'analyser le mécanisme de formation et la composition de l'oxyde produit à la surface. Ils ont suggéré que la composition des couches d'oxyde (présence de lacunes d'oxygène par exemple) et leur propriétés électroniques et ioniques varient avec la composition de l'électrolyte et l'épaisseur de la couche d'oxyde. Des mesures d'impédance [II 54] indiquent que la couche

fine d'oxyde obtenue par électropolissage ne se comporte pas comme le SiO<sub>2</sub> massif et qu'il permet une conduction ionique rapide. Les auteurs en déduisent que ce film d'oxyde contient une très grande densité de défauts.

Dans la partie anodique, à des potentiels positifs au-delà du second pic de la figure (II.12d), il apparaît des oscillations de courant. Dans la littérature ce phénomène est mentionné à plusieurs reprises [II. 30, 39, 56]. Gerischer [II. 49] a suggéré que la présence de ces oscillations peut être causée par une corrélation non linéaire existant entre la formation et la dissolution de l'oxyde." Pour le type n, il semble que rien n'est étudié en détail".

Chazalviel et Ozanam [II. 57, 58] font une corrélation entre les oscillations du courant et les variations de l'épaisseur et de la concentration d'un certain défaut de l'oxyde qui oscilleraient selon une période déterminée par la durée du transport de ce défaut depuis l'intérieur de la couche d'oxyde vers la surface extérieure.

## **II.5 CONCLUSION**

Il est admis pour longtemps, sur la foi de des résultats de Memming et Schwandt, que la réaction de formation du silicium poreux se passait entièrement au niveau de la bande de valence et que le courant anodique mesuré était un courant de trous. L'idée semble aujourd'hui qu'une partie de ce courant pourrait en réalité issue de l'échange entre la bande de conduction et des entités qui se produisent à la suite des traitements préliminaires de la surface. Il est intéressant de dire que l'oxydation du silicium dépend de plusieurs paramètres notamment la présence des espèces oxydantes dans le milieu fluorure.

Dans cette partie bibliographique nous n'avons pas entrepris les effets des additifs dans la solution *HF* pour améliorer les conditions d'obtention des réactions anodiques du silicium.

C'est pour essayer d'apporter des éléments de réponses à la dissolution anodique, dans l'obscurité, du silicium de type (n) dans le milieu *HF* aqueux que nous avons volontiers préféré travailler en ajoutant des aditifs dans le substrat toute en gardant le milieu fluorure sans aditifs comme il est décrit dans la partie expérimentale. Nous avons entrepris la présente étude du domaine quasi inexploré qui est en l'occurrence l'ajout de l'hydrogène dans le substrats et non pas dans la solution par les deux méthodes, décrites dans ce chapitre, qui sont l'hydrogénation par plasma et le chargement électrochimique.

## REFERENCES

- [II 1] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 52, 313, (1974).
- [II 2] S. Trasatti, *J. Chem. Phys.*, 69, 2938, (1979).
- [II 3] R. Gomer and G. Tryson, *J. Chem. Phys.*, 139, 1, (1982).
- [II 4] S. M Sze, J. Wiley et Sons, *Physics of semi-conductors Devices* 2<sup>ème</sup> Edition, New York, (1981).
- [II 5] J.R. Macdonald (Ed), *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
- [II 6] M. Pourbaix *Atlas d'équilibre électrochimiques à 25°C*. Gauthier-Villars et Cie, Ed., Paris (1963).
- [II 7] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57 ( 1990) 1046 .
- [II 8] V. Lehmann, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 58 ( 1990) 856.
- [II 9] M. Yamana, N. Kashwazaki, A. Kinoshita, T. Nakano, M. Yomamoto, and C.W Walton, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3842 (1990).
- [II 10] R. L. Smith, S.-F. Chang, and S. D. Collins, *sensors and actuators*, A23 (1990) 825.
- [II 11] R. S. Blewer, S. S. Tsao, M. E. Tracy, and G. Gutierrez, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1988) 477.
- [II 12] J. L Delnes, S.-M. Ku ,R., Ponomiak, and P. J. Tsang , US. Patent N°. 4, 028, 149 (June 7, 1977).
- [II 13] Y. Duvaut-Herrera, N. Jaffrezic-Renaut, P. Clechet, J. Srpinet, and D. Morel, *clloid. Surf.*, 50(1990) 197.
- [II. 14] D.R. Turner , *J. Electrochem. Soc.*, 105, 402 (1958).
- [II. 15] K.H. Beckmann, *Surface Sci.*, 3, 314 (1965).
- [II. 16] R. Memming et G. Schwandt, *Surface Sci.*, 4, 109 (1966)
- [II. 17] R. L. Meek , *J. Electrochem. Soc.*, 118 , 437 (1971).
- [II. 18] a) M. J. J. Theunissen , *J. Electrochem. Soc.*, 119 , 351 (1972);  
b) M. J. J. Theunissen , J. A. Appels, et W. H. C. Verkuylen, *J. Electrochem. Soc.*, 117 , 959 (1970).
- [II. 19] Y. Watanabe, Y. Arita , T. Yokoyama et Y. Igarashi , *J. . Electrochem. Soc.*, 122 , 1351 (1975).
- [II. 20] Y. Arita et Y. Sunohara, *J. Electrochem. Soc.*, 124 , 285 (1977).
- [II. 21] a) T. Unahami et M. Seki , *J. Electrochem. Soc.*, 125 , 1339 (1978).  
b) T. Unahami, *J. . Electrochem. Soc.*, 127 , 476 (1980).
- [II. 22] A. Uhlir, *Bell Syst . Tech. J.*, 35, 333 (1956).

- [II. 23] D. Baker et J.R. Tillman , Solid State Electronics, 6, 589 (1963).
- [II. 24] M. V. Sullivan , D.L. Klein ,R. M. Finne , F.A. Pompliano et G.A Kolb, J. Electrochem . Soc ., 110,412(1963).
- [II. 25] H.J.A. van Dijk et J. de jone , J. Electrochem. Soc., 117, 553 (1970).
- [II. 26] R.L. Meek, J. Electrochem . Soc ., 118, 1241(1971).
- [II. 27] M. Matsumura et S.R. Morrison , J. Electroanal. Chem., 144, 113(1983).
- [II. 28] H. Gerischer et M. Lübke , Ber . Bunsenges . Phys . Chem ., 91, 394(1987), et J. Electroanal. Ssoc ., 135,2782(1988).
- [II. 29] H.J. Lewerenz , J. Stumper et L.M .Peter. Phys . Rev . Lett., 61 , 1989(1988).
- [II. 30] L. M. Peter , A.M. Borazio, H.J. lewerenz et J. Stumper, J. Electroanal. Chem., 290, 229 (1990).
- [II. 31] J. S. Judge, J. Electrochem. Soc., 118 , 1772 (1971).
- [II. 32] E. Yablonovitch , D. L. Allara , C.C. Chang, T. Gmitter et T.B . Bright , Phys Rev . Lett., 57 , 249 (1986).
- [II. 33] V. A. Burrows, Y.J. Chabal , G.S. Higashi, K. Raghavachari et S. B. Christman, Appl. Phys . Lett., 53, 998 (1988).
- [II. 34] A. Venkateswara Rao , F. Ozanam et J.-N. Chazalviel , J. Electrochem . Soc., 138, 153 (1991).
- [II. 35] V.Lehmann, J. Electrochem . Soc., 140, (1993) 2836.
- [II. 36] M. Matsumura et S.R. Morrison , J. Electroanal. Chem., 147, 157 (1983).
- [II.37]M. J. E. Eddows, H. J. Lewerenz and C. Pettenkofer, Phys Rev. B41 (1990) 1592.
- [II. 38] H. Robins, B. Scharz, J. Electrochem . Soc., 106 (1959) 505 ; *ibid.*, 107 (1991) 108; *ibid.*, 108, (1961) 365.
- [II. 39] J-N.Chazalviel, M. Etman and F. Ozanam, J. Electroanal. Chem., 297, 533 (1991).
- [II. 40] D.R. Turner , J. Electrochem. Soc., 107, 810 (1960).
- [II. 41] R. Memming and G.Schwandt, Surf. Sci. , 4 (1966) 109.
- [II. 42] S. Christophe, Thèse de doctorat es Science de l'université de Joseph Fourier-Grenoble1(1992).
- [II. 43] J.-N. Chazalviel, J. Electrochem. Soc., **129**, No. 5. 963 (1982).
- [II.44] G. Oskam, P. M. Hoffmann, et P. C. Searson, Phys . Rev . Lett., 76 , 1521(1996).
- [II.45] D.Vanmaekelbergh, J. Electrochimica Acta. Vol. **42**, No. 7, pp 1121-1134, 1997.
- [II.46] D.Vanmaekelbergh, J. Electrochimica Acta. Vol. **42**, No. 7, pp 1135-1141, 1997.
- [II. 47] M. J. J. Theunissen , J. Electrochem. Soc., 119 , 351 (1972).

- [II.48] M. J. J. Theunissen, J. A. Appels, et W. H. C. Verkuylen, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 959 (1970).
- [II. 49] H. Gerischer et M. Lübke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92, 573 (1988).
- [II. 50] M. J. E. Eddows, *J. Electroanal. Chem.*, 280, 297 (1990).
- [II. 51] M. J. E. Eddows, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3514 (1990).
- [II. 52] V. Lehmann, et H. Föll, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2831 (1988).
- [II. 53] V. Lehmann, et H. Föll, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 653 (1990).
- [II 54] P. C. Searson and X. G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2539 (1990).
- [II 55] X. G. Zhang, S. D. Collins et R. L. Smith *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1561 (1989).
- [II 56] P. C. Searson, J. M. Macaulay et S. M. Prokes, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 3373 (1990).
- [II. 57] J.-N. Chazalviel et F. Ozanam, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2501 (1992).
- [II. 58] J.-N. Chazalviel, F. Ozanam et *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96, 1809 (1992).



## **CHAPITRE III**

**COMPORTEMENT DE SILICIUM DE TYPE(n)  
HYDROGENE PAR PLASMA À L'OBSCURITE.**

## INTRODUCTION

Le silicium en contact avec un milieu HF est largement utilisé dans la technologie de la microélectronique depuis les années cinquante, du fait que les fluorures permettent d'obtenir des surfaces exemptes d'oxydes et régulières ; Au début son utilisation s'est limitée à la préparation des surfaces de ces composants. Un intérêt scientifique est apporté à ce sujet après la découverte de l'élaboration facile de surfaces poreuses dont les tailles des pores s'étalent des nanomètres à quelques micromètres [III 1,2].

La découverte du silicium poreux avait comme conséquence d'intensifier les études sur le comportement électrochimique du silicium, en particulier sa dissolution anodique en milieu HF. Cette dissolution nécessite la présence de trous ( $h^+$ ) dans la bande de valence [III 3-6]. C'est ainsi que le silicium de type p est attaqué anodiquement à l'obscurité contrairement au silicium de type n dont la dissolution exige un apport des trous qui se fait par éclaircissement de la surface d'électrode [III 6-8] ou par la présence, à faible concentration, d'un oxydant comme le  $\text{NOBF}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  dans la solution des fluorures [III 9]. Afin d'élucider le mécanisme d'initiation des pores à la surface plusieurs études sont menées dans ce contexte.

Les premières études sur la dissolution anodique et «l'électropolissage» du silicium dans des solutions aqueuses de HF ont été réalisées par Turner [III 10]. L'auteur a mis en évidence une densité de courant critique au-dessus de laquelle le silicium subit un électropolissage. L'auteur a suggéré aussi qu'au-dessous de cette valeur critique de la densité de courant, la dissolution du silicium est largement divalente et conduit à une formation d'une couche épaisse à la surface. Cette couche, connue actuellement par le nom du silicium poreux, réagit lentement avec l'électrolyte pour donner naissance à la formation du silicium tétravalent avec un dégagement de l'hydrogène gazeux. Dans le domaine d'électropolissage, la dissolution est tétravalente et s'accompagne par la formation d'un film d'oxyde. La dissolution de ce film d'oxyde est limitée par la diffusion des ions fluorures de la solution vers la surface de l'électrode.

Sur la base des résultats obtenus par Turner, les mécanismes réactionnels de la dissolution du silicium ont été repris par Memming et Schwandt [III 11]. Dans leur étude les auteurs ont proposé un mécanisme de dissolution du silicium de type p et n dans la solution HF. Ce mécanisme fait intervenir plusieurs étapes impliquant un transfert de charges via la bande de valence par capture de trous et via la bande de conduction par la

capture des électrons. Selon ce mécanisme deux ou quatre trous sont consommés suivant les faibles ou les fortes polarisations de l'électrode du silicium.

Dans ce contexte Memming et Schwandt [III 11] ont suggéré près du potentiel du circuit ouvert que le spécimen instable  $SiF_2$ , divalent, après sa formation se transforme au  $H_2SiF_6$ , tétravalent, et donne une molécule d'hydrogène gazeux. Alors qu'au domaine de potentiel d'électropolissage le silicium se dissout directement sous sa forme tétravalente [III 10,11]. Il est observé dernièrement que la dissolution divalente conduit à la formation du silicium poreux et qu'au domaine de potentiel d'électropolissage la dissolution est tétravalente [III 12,13].

D'autres travaux sur la morphologie du silicium poreux sont apparus successivement [III 14-17] et dans lesquelles la morphologie est étudiée comme fonction de l'orientation du cristal, la concentration du dopant, le potentiel et la concentration de l'acide fluorhydrique.

Le travail entrepris par Chazelviel et al [III 18-20] montre que les valeurs du courant sont affectées par la concentration en ions fluorure notamment,  $F^-$ ,  $HF$ ,  $HF_2^-$  et  $H^+$ ; ainsi par les cations des sels à basses valeurs du pH.

Récemment il est établi qu'uniquement le rinçage dans une solution de  $HF$  rend la surface propre et stable, et qu'à la suite de la dissolution de l'oxyde natif, il se forme à la surface des liaisons  $Si-H$  [III 21-23], dite (hydrogen terminated  $H-Si$ ). Malgré des études extensives sur la liaison  $H-Si$  produite en surface on a peu de données sur les comportements des surfaces de silicium dans le milieu  $HF$ ; les seules études compilées dans l'investigation de ce comportement sont celles de de Mierry et al [III 24] et Allongue et al [III 25] où l'hydrogène est incorporé électrochimiquement. Alors que le rôle de l'hydrogène dans la formation du silicium poreux est brièvement mentionné par Parkhutik et al. [III 26].

Dans ce travail, à l'inverse de l'exigence d'un apport des trous qui se fait par éclaircissement de la surface d'électrode ou par la présence d'un oxydant dans la solution des fluorures, on fait un traitement du substrat par un plasma d'hydrogène, qui aboutit à la fois à un changement des propriétés en surface et en volume de ce dernier.

L'objet d'une partie de ce chapitre est de décrire l'évolution des voltamogrammes  $J(V)$  du système électrochimique (interface semi-conducteur /électrolyte) par action, sur les substances électroactives du matériau, qui est traité chargement hydrogène.

Cette évolution peut consister, dans des conditions appropriées en une simple translation des voltamogrammes le long de l'axe de potentiel, le déplacement produit étant fonction de la réactivité chimique mise en jeu. Une conséquence importante et pratique de cet effet est la possibilité d'améliorer les conditions de production des réactions électrochimiques du point de vue de la sélectivité soit à des fins de préparations.

D'autres caractéristiques de la modification des voltamogrammes peuvent être révélatrices de la présence d'un réactif électroactif ( qui intervient dans les circonstances considérées par son électroactivité ) et permettent d'en déterminer indirectement l'objectif analytique ( teneur d'un spécimen en surface ou en volume après le traitement). La réaction électrochimique mise en œuvre et son voltamogramme jouent le rôle d'indicateur de la présence et de la teneur des spécimens.

Dans ce chapitre on exposera les résultats obtenus à la suite du précité traitement des échantillons en se limitant aux caractérisations courant-tension  $J(V)$  avec une brève description topographique des surfaces des échantillons, et la capacité interfaciale différentielle  $C^2(V)$ . On proposera un mécanisme réactionnel (  $SiH_2 + 2F_{att}^- \Rightarrow SiF_2 + 2e^- + H_2$  ) dans le quel un des spécimens crée lors du traitement par le plasma qui est en occurrence le dihydride de silicium  $SiH_2$ . Ce spécimen catalyse la réaction d'oxydation du silicium de type n même sous polarisation anodique et sous obscurité. L'établissement d'un model fera l'objet de la dernière partie de ce chapitre. Par ce model on décrira les propriétés physiques du substrat, traité par le plasma, ainsi que le shift apparent du potentiel de bande plate ( $V_{fb}(H)_{app}$ ). Une déduction de la vraie valeur  $V_{fb}(H)$  se fera par la simulation des résultats expérimentaux.

### III.1 )Caractéristique I(V) dans le noir sans traitement par plasma:

Avant d'effectuer des mesures électrochimiques sur des siliciums hydrogénés par plasma il était nécessaire de vérifier le comportement bloquant en polarisation anodique du silicium de type n,  $Si(n)$ , sans hydrogène dans le milieu fluorure. La figure (III.1a) montre le comportement redresseur du  $Si(n)$  sans traitement préalable en hydrogène, les caractéristiques de la solution sont indiquées aux légendes de la figure.

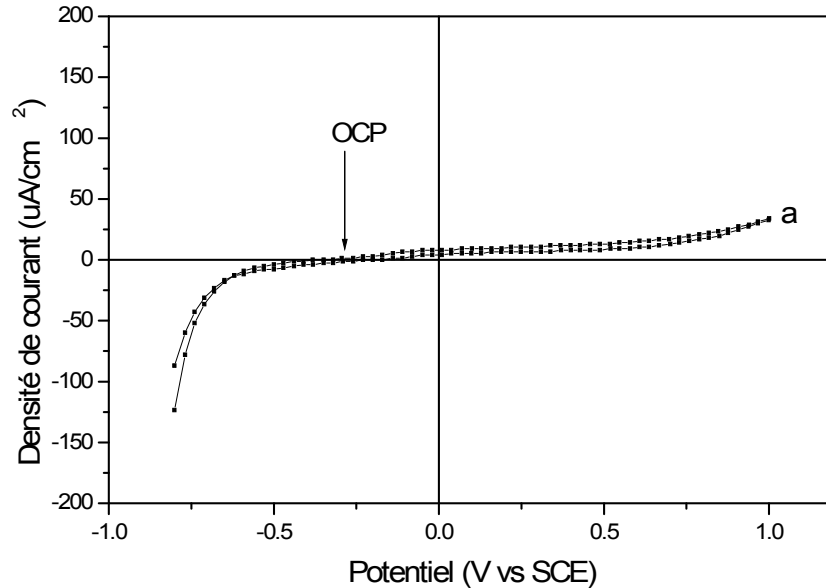


Figure ( III 1a) Caractéristique  $J(V)$  à l'obscurité sur  $Si(n)$  non hydrogéné dans une solution  $HF$  ( $C_f=0.03M$ ,  $NH_4Cl=1M$  et  $pH=3$ ).

On observe un faible courant anodique de l'ordre  $6\mu A/cm^2$  pour tous les échantillons non hydrogénés. Ce courant est expliqué par l'injection des électrons dans la bande de conduction par les états d'interfaces [III 27]. Il existe même dans le cas des solutions de  $NaOH$  [III 28]. Une parfaite reproductibilité a été observée.

### III.2 Effet de plasma sur le caractéristique courant-tension $I(V)$ et la capacité différentielle $C(V)$

#### III.2.1) Effet de plasma sur le caractéristique courant-tension $I(V)$

La figure (III 1b, c, d ) montre les caractéristiques courant-tension dans le milieu  $HF$  du silicium de type n hydrogéné pour différents périodes de temps suivant les conditions décrites dans la partie expérimentale. Les échantillons sont traités pendant des périodes de plasma de 15 minutes, 30 minutes, et 60 minutes. Les caractéristiques courant-tension sont comparées à celle de l'échantillon non hydrogéné donnée par la figure (III.1a).

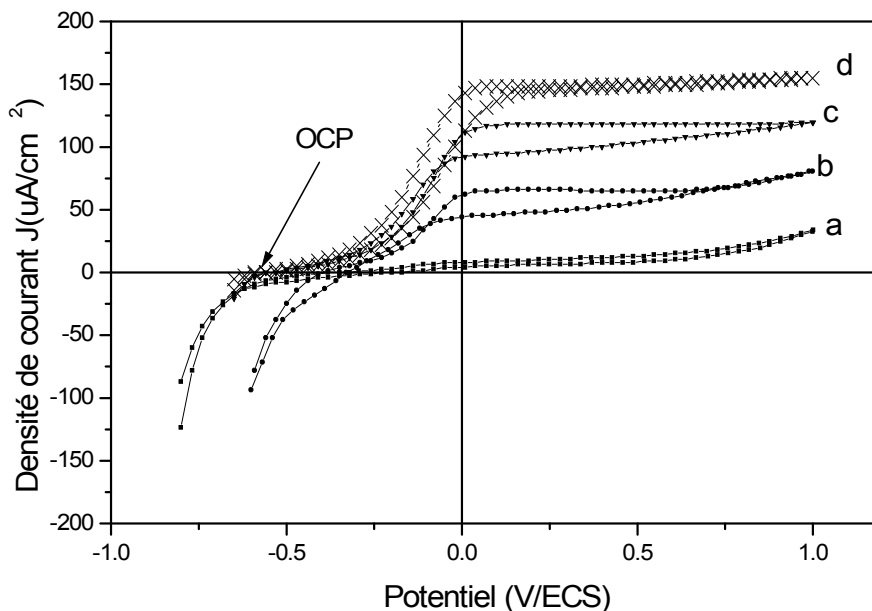


Figure (III 1a, b, c et d) Caractéristique  $J(V)$  à l'obscurité sur  $Si(n)$ , hydrogéné par plasma, dans une solution  $HF$  ( $C_f=0.03M$ ,  $NH_4Cl=1M$ ).  
 a) échantillon non hydrogéné, b) échantillon hydrogéné pendant 15 minutes, c) échantillon hydrogéné pendant 30 minutes, d) échantillon hydrogéné pendant 60 minutes.

On voit pour tous les traitements une nette amélioration du courant anodique et un déplacement du potentiel de circuit ouvert ( $OCP$ ) dans la direction des potentiels négatifs par rapport à ce lui de l'échantillon non hydrogéné. Ces comportements sont liés aux temps d'hydrogénation. La région Tafélienne où la densité logarithmique de courant en fonction de potentiel suit une loi monotone commence à partir de  $-0.45$  jusqu'à  $0.05$  volts/ecs. Cette région devient de plus en plus claire pour les traitements de 30 minutes et 60 minutes. A mesure que le potentiel augmente, le courant atteint une valeur constante la valeur de ce dernier dépend aussi du temps de traitement ; la figure (III.1 d) montre l'ordre de grandeur de la valeur du courant qui est environ  $150 \mu A cm^{-2}$  pour le traitement de soixante minutes. Ce courant est un courant de saturation. Il reflète l'oxydation de l'espèce créée par le plasma dans les mono couches de surface de l'échantillon ; Naturellement, pour chaque traitement, la concentration de l'espèce créée dans la sous-surface n'est pas la même. On peut détecter la différence en extrapolant la droite de Tafel à l'origine de potentiel de polarisation comme le montre la figure (III.2 a, b). Entre la région de Tafel et la région du courant de saturation se trouve la région de transition.

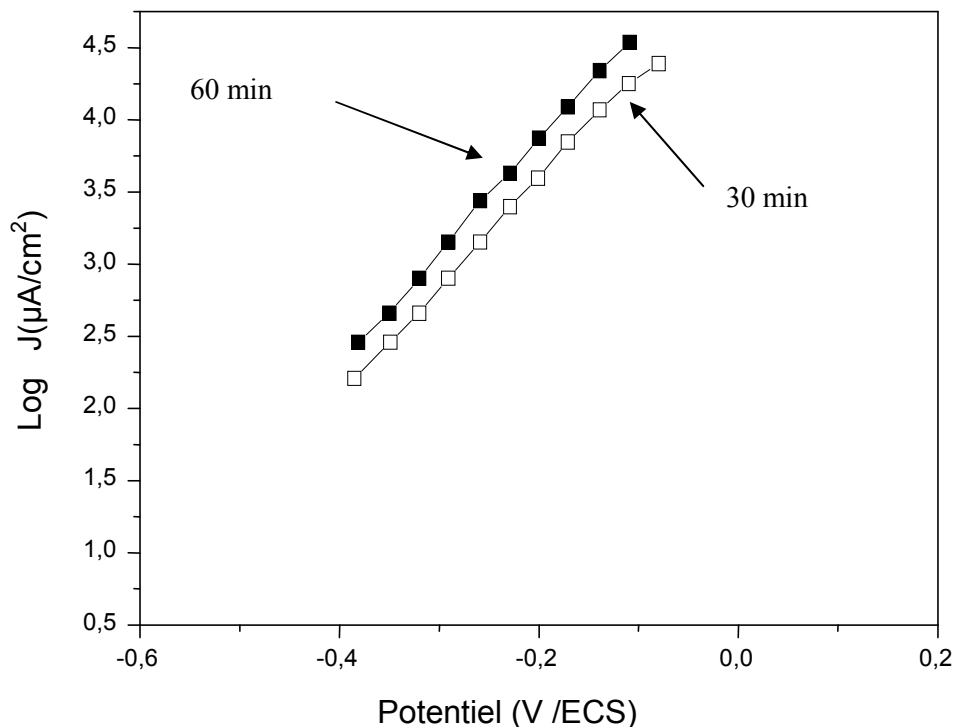


Figure (III.2 a, b): Logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel de polarisation dans la région de formation du silicium poreux. a) échantillon hydrogéné pendant 30 minutes, b) échantillon hydrogéné pendant 60 minutes.

Afin de connaître l'origine de ce courant ainsi que son amélioration d'un traitement à l'autre, nous nous sommes concentrés sur le retour à l'état de départ (surface non hydrogénée). Pour ceci nous avons utilisé deux méthodes différentes qui sont le décapage chimique de la couche hydrogénée et l'exo diffusion de l'hydrogène de l'échantillon comme elles sont décrites dans la partie expérimentale.

Après le décapage chimique de la couche hydrogénée, nous avons constaté, voir figure (III.3 b), non seulement le retour de courant anodique aux faibles valeurs mais aussi le déplacement de (OCP) vers les potentiels positifs, exactement comme dans le cas de l'échantillon non hydrogéné préalablement (état de départ figure III.3 a). Le même comportement est montré dans la figure (III.3 c) après l'exo diffusion de la majeure partie de l'hydrogène de l'échantillon hydrogéné.

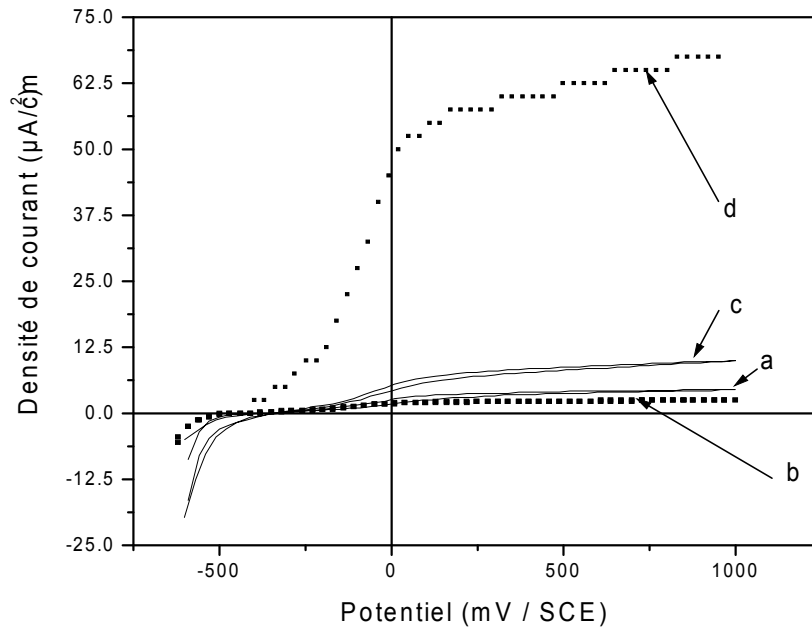


Figure (III 3a, b, c, d) Caractéristique J (V) à l'obscurité sur Si(n), hydrogéné par plasma, dans une solution HF ( $C_F=0.03M$ ,  $NH_4Cl=1M$ ). a) échantillon non hydrogéné, b) échantillon décapé, c) échantillon exo diffusé, d) échantillon hydrogéné pendant 15 min.

Ce comportement nous a permis de dire que l'accroissement du courant et le déplacement de (OCP) vers les potentiels négatifs sont liés aux quantités d'hydrogène introduites dans l'échantillon puisque ces quantités sont liées aux périodes de traitements. Une étude topographique par Microscopie à balayage électronique (MBE) des échantillons, après le même nombre de cycle courant-tension sous faible illumination, montre que la taille des pores (porosité) augmente avec la durée de traitement par plasma. La figure (III.4 a, b, c) représente l'évolution de la morphologie de surfaces des échantillons. La formation d'une telle couche poreuse est confirmée par la suggestion de P.Allongue et al.[III 29]. Ces auteurs mentionnent le fort désordre des régions de surface par des micros défauts induits par l'hydrogène et que dans une solution de fluorure il y a une formation d'une macro couche poreuse de silicium de type n. Ce qui prouve que la porosité (ce à dire la perte de masse du substrat) dépendra du temps de traitement d'hydrogénation.



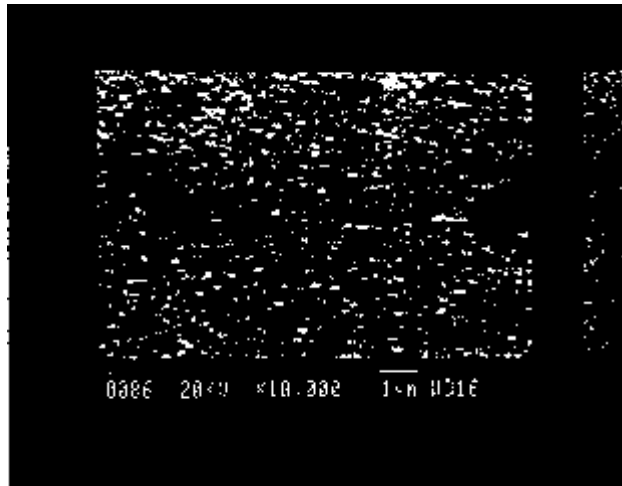


Figure (III.4a)

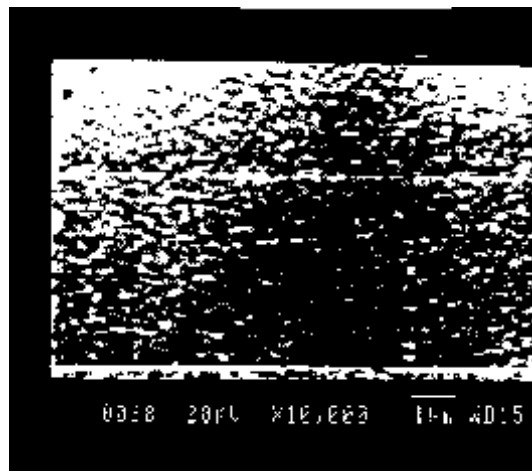


Figure (III.4b)

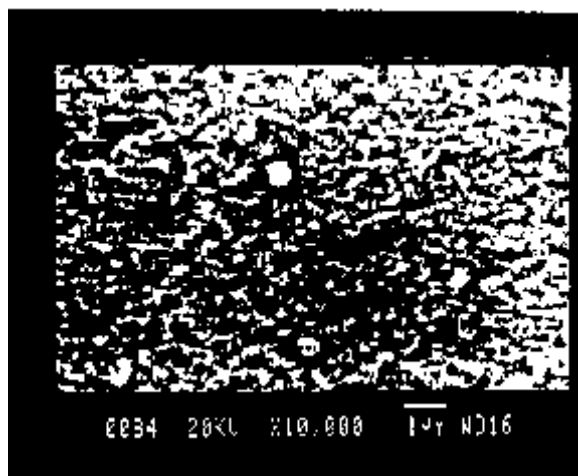


Figure (III.4 c)

Figure (III.4) : Morphologies de surfaces des échantillons de silicium de type n traités par plasma; après le même nombre de cycle  $J(V)$  sous faible illumination, ( $C_f=0.03M$ .  $NH_4Cl=1M$ ). a) échantillon hydrogéné pendant 15 minutes, b) échantillon hydrogéné pendant 30 minutes, c) échantillon hydrogéné pendant 60 minutes.

### III.2.2 ) Effet de plasma sur la capacité différentielle C(V)

Comme il a été indiqué au chapitre II de techniques expérimentales les mesures de la capacité différentielle permettent de déterminer la valeur du potentiel de bande plate ( $V_{fb}$ ) et le profil de dopant actif dans le matériau ( i.e  $N_D(x)$  dans le silicium de type n ).

Dans le domaine des potentiels correspondant à l'appauvrissement, les variations de  $C^{-2}(V)$ , après les traitements par plasma pour les trois temps suivant (15 minutes, 30 minutes, et 60 minutes), montrent une dépendance directe, en fonction du temps de plasma, non seulement du potentiel de la bande plate mais aussi un changement de la pente, de Mott-Schottky, du dopant actif comme le montre la figure (III.5). Ceci s'explique par le changement non seulement des propriétés de la surface mais aussi le volume du silicium traité.

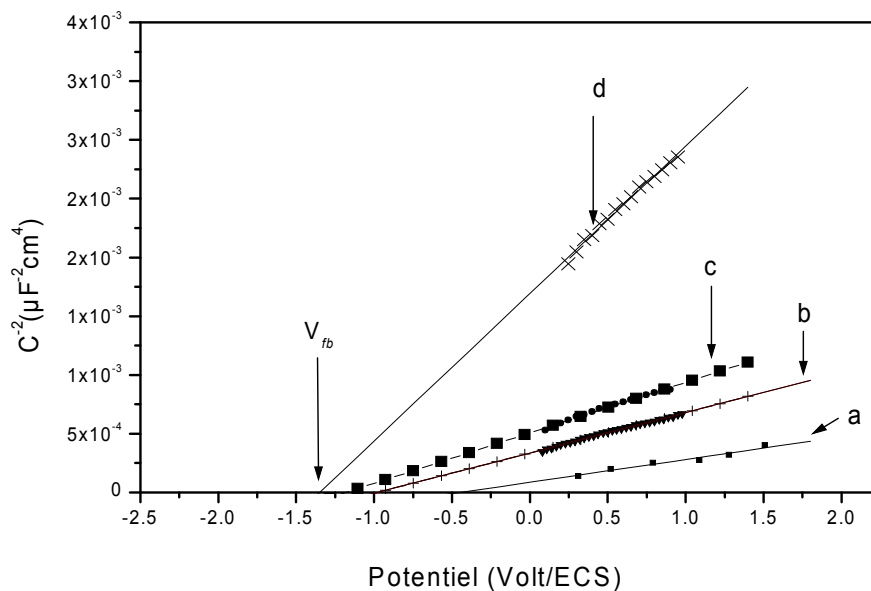


Figure ( III 5 a, b, c, d ) : Caractéristique  $C^{-2}(V)$  à l'obscurité sur Si(n)/HF, hydrogéné par plasma, dans une solution HF ( $C_F=0.03M$ ,  $NH_4Cl=1M$ ). a) échantillon non hydrogéné, b) échantillon hydrogéné pendant 15 minutes, c) échantillon hydrogéné pendant 30 minutes, d) échantillon hydrogéné pendant 60 minutes.

### III.2.1 Effet de plasma sur le potentiel de bande plate ( $V_{fb}$ )

La figure (III.5 ) donne une représentation des résultats des mesures de la capacité différentielle  $C^{-2}(V)$  pour les trois traitements mentionnés ci dessus. On voit non seulement un déplacement de  $V_{fb}$  vers les potentiels négatifs mais aussi un changement de la pente du dopant actif dans la région atteinte par l'hydrogène. L'extrapolation des droites Mott-Schottky à l'origine des potentiels de polarisation montre que le potentiel de la bande plate  $V_{fb}$  est variable avec le temps de traitements. Ces résultats sont en accord avec l'observation rapportée par P.de Mierry et al [III 24] et Allongue et al [III 29] où les auteurs ont procédé au chargement d'hydrogène, dans les deux types de silicium, par voie électrochimique. Dans le cas de l'échantillon traité pendant 60 minutes par le plasma, la valeur de  $V_{fb}(H)$  est de l'ordre de -1.25volt/ECS voir figure (III.5 d). Cette valeur de  $V_{fb}(H)$ , dont l'énergie associée dépasse la gap du silicium représente une valeur apparente  $V_{fb}(H)_{app}$ .

En ce qui concerne les pentes des droites de Mott-Schottky, La figure (III.5 b, c, d ) montre que ces dernières changent en fonction des traitements; Une remarquable passivation du dopant actif est observée, dans la zone atteinte par l'hydrogène, pour l'échantillon le plus exposé au plasma (traitement de 60 minutes) par rapport aux autres.

De la même manière dans l'objectif de connaître l'origine du shift du potentiel de bande plate d'un traitement à l'autre ainsi que le changement de la pente du dopant actif, nous sommes concentrés sur le retour à l'état de départ (surface et volume non hydrogénés ), en utilisant le décapage chimique de la couche hydrogénée et l'exo diffusion de l'hydrogène de l'échantillon.

Après le décapage chimique de la couche hydrogénée, nous avons constaté, voir figure (III .6 b ), non seulement le retour du potentiel de bande plate approximativement au valeur de l'échantillon non hydrogéné préalablement (état de départ figure III.6 a) mais aussi la réactivation du dopant qui a été passivé après traitement. Le même comportement est montré dans la figure (III.6 c) après l'exo diffusion de la majeure partie de l'hydrogène de l'échantillon hydrogéné. Il est intéressant à dire que les phénomènes de passivation du dopant a été mis en évidence par la formation d'un complexe ( $H-Si-P$ ) [III 30].

Ces résultats indiquent que le shift du potentiel de la bande plate  $V_{fb}(H)$  peut être lié à l'excès en hydrogène qui dépasse la concentration indispensable à la passivation du dopant ; Cet excès, comme le montre le profile (SIMS : secondary ion mass spectroscopie), comporte en plus de  $(H_2)$  moléculaire et  $H^0$ , l'espèce chargée négativement  $H^-$  [III 30] qui est responsable de ce shift. Alors que la formation du complexe  $(H-Si-P)$  est la cause du changement de la pente de Mott-Schottky comme il sera montré par le modèle établi dans la section de discussion.

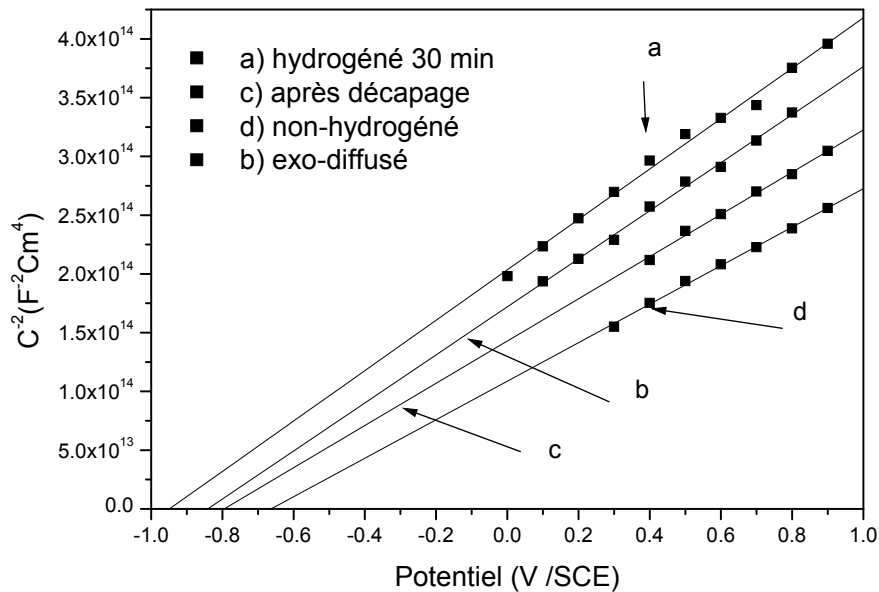


Figure ( III 6 a - d ) : Caractéristique  $C^{-2}(V)$  à l'obscurité sur  $Si(n)/HF$ , dans une solution  $HF$  ( $C_F=0.03M$ ,  $NH_4Cl=1M$ ). a) échantillon non hydrogéné, b) échantillon décapé, c) échantillon exo diffusé, d) échantillon hydrogéné pendant 30 min.

### III.3) DISCUSSION

#### III.3.1) Caractéristique courant-tension I(V)

Nous avons vu dans la description des résultats expérimentaux qu'il y a une augmentation du courant anodique dans le noir, des déplacements vers les potentiels négatifs soit du potentiel de circuit ouvert (OCP) soit du potentiel de bande plate des échantillons hydrogénés  $V_{fb}(H)$ . Avant de commencer la discussion sur le sujet de l'origine, de l'augmentation du courant anodique dans le noir et les déplacements vers les potentiels négatifs de (OCP) et  $V_{fb}(H)$  des échantillons hydrogénés, il est nécessaire de donner un résumé sur le comportement de diffusion de l'hydrogène et également de son état de charge dans le silicium.

La diffusion de l'hydrogène, par plasma d'hydrogène, dans le silicium est connue par la présence des espèces différemment chargés  $H_2$ ,  $H^0$ ,  $H^+$ , et  $H^-$ . Ces espèces se répandent à différentes profondeurs avec différents coefficients de diffusion  $D_H^*$ . La diffusion dépend de la taille de spécimens, l'état de charge que portent ces derniers, les conditions de traitement de recuit sous plasma (temps et température) et également de la nature et le niveau du dopant. Dans les deux types de silicium n ou p les profils, obtenues par spectroscopie de masse des ions secondaires (S.I.M.S), montrent un excès d'hydrogène, à demi profondeur de diffusion, par rapport à la concentration du dopant dans le silicium comme le montre les figures (III 7 a, b et c). Dans le cas de nos échantillons (silicium de type n uniquement) où les traitements étaient à 125° C pour trois temps différent (15 minutes, 30 minutes et 60 minutes); Alors qu'à la surface la concentration en hydrogène dépasse de plusieurs décades la concentration du dopant. En fin de la profondeur de diffusion la détection de la concentration d'hydrogène est limitée par les caractéristiques de la technique lui-même qui est de l'ordre de  $10^{15}$  par  $cm^2$ ; Entre l'excès en surface et la queue du profil de la diffusion l'hydrogène suit le palier du dopant. En ce qui concerne l'état de charge que porte l'hydrogène, au cours et après sa diffusion, dans le silicium il dépende du type de silicium comme suit :

1. Dans le silicium de type p l'hydrogène principalement est sous forme  $H^+$ ; sa diffusion est reliée à la température de l'échantillon et le niveau du dopant. L'ion  $H^+$  diffuse rapidement, même à température ambiante; Sa mise en évidence est prouvée par son entraînement de la surface vers l'intérieur, sous l'action d'un champ électrique convenablement appliqué [III 31, 32]. Une grande quantité de ce

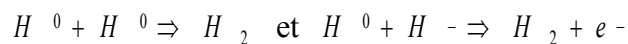
spécimen neutralisera les accepteurs ionisés en formant des complexes neutres. La formation des molécules d'hydrogène, aux cours de la diffusion, se produit par la réaction d'association d'hydrogène neutre où chargé :



$h^+$  représente le trou.

2. Dans le silicium de type n l'hydrogène est sous forme d'un mélange de  $H^0$  et  $H^-$  ; leur diffusion est dépend de la température de l'échantillon et le niveau du dopant. Les deux espèces ( $H^0$ ,  $H^-$ ) diffusent moins rapidement que l'ion  $H^+$  dans le cas de

type p aux basses températures (<150°C). La mise en évidence de  $H^-$  est prouvée par son entraînement de la surface vers l'intérieur, sous l'action d'un champ électrique convenablement appliqué [III 30]. Une grande quantité de ce spécimen neutralisera les donneurs ionisés en formant des complexes neutres. La formation des molécules d'hydrogène, aux cours de la diffusion, se produit par la réaction d'association d'hydrogène neutre où chargé :



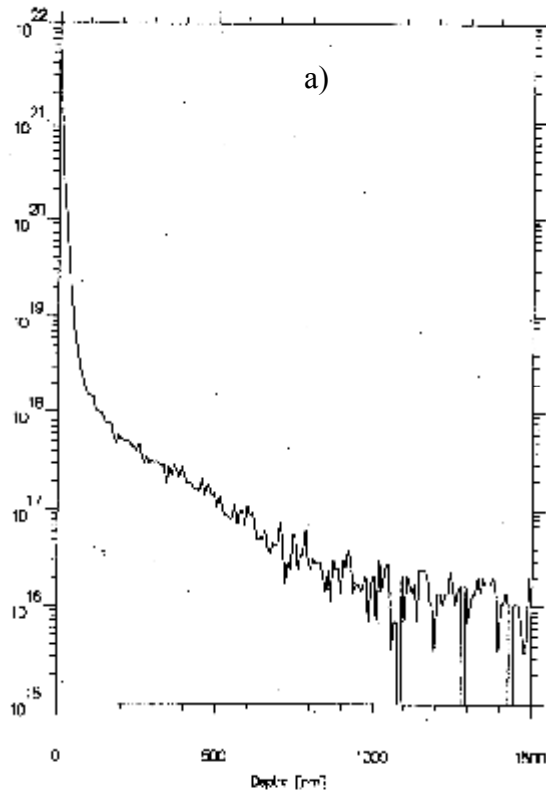
$e^-$  représente l'électron.

Les molécules d'hydrogène qui se forment, suivant le processus décrit ci-dessus, sont moins mobiles que l'espèce atomique ou porteuse de charge. Quant à la neutralisation des dopants elle est de l'ordre de 60% pour les donneurs [III 30] et de 99% pour les accepteurs [III 31, 32].

L'excès d'hydrogène dans le cas de nos échantillons peut être sous forme de ( $H^0$ ,  $H^-$  ou liées aux siliciums) confiné aux couches sub-surfaciques du substrat. Une grande partie de ses espèces chargée négativement participe à la formation d'une couche chargée négativement; une autre partie de l'excès est liée aux atomes de silicium sous forme d'un dihydride ( $SiH_2$ ) comme le montre les études par absorptions infrarouges [III 26,33].

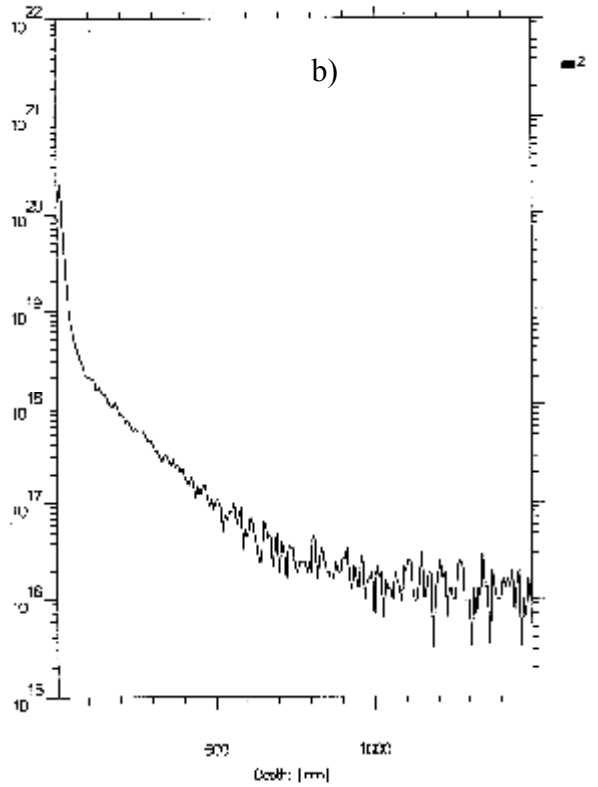
DNRS Meuland-Ballevue 50x Deutere 30m 120 degre O1 SiPCzD1

[Atom/cm<sup>3</sup>]



DNRS Meuland-Ballevue 50x Deutere 30m 120 degre O1 Si112L021.dp

[Atom/cm<sup>3</sup>]



DNRS Meuland-Ballevue 50x Deutere 60m 120 degre O1 SiPCzD1.dp

[Atom/cm<sup>3</sup>]

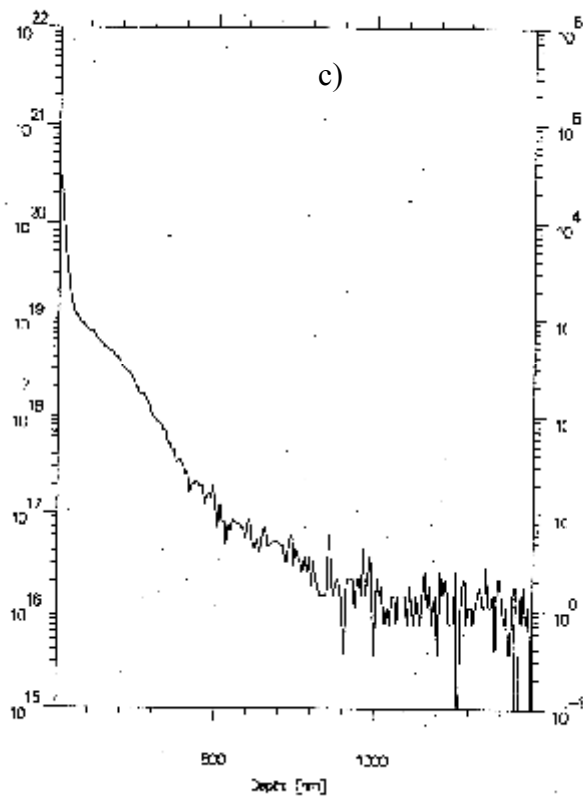
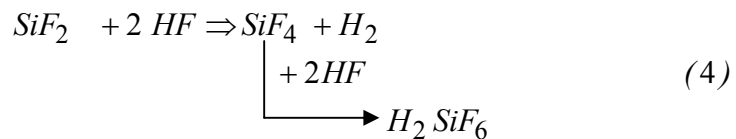
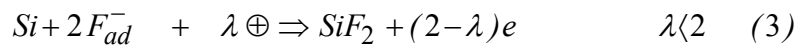
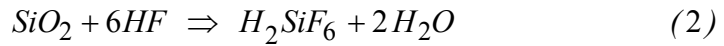
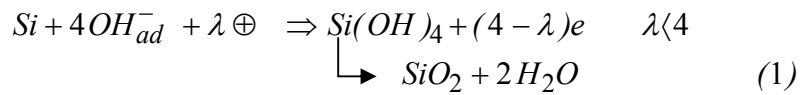


Figure ( III 7 a,b,c ) : Profils (S.I.M.S) des échantillons de silicium de type n traités par plasma : a) échantillon hydrogéné pendant 15 minutes, b) échantillon hydrogéné pendant 30 minutes , c) échantillon hydrogéné pendant 60 minutes.

Comme on le sait le silicium est électrochimiquement instable dans les solutions fluorures ( $HF$ ) cela est dû à la présence de l'ion  $F^-$  qui attaque les oxydes de silicium ( $SiO_2$ ) formés à la surface et laisse le passage de courant en polarisation cathodique (dite directe). A cette fin Memming et Schwandt [III 11] ont proposé quatre réactions pour décrire les étapes de dissolution du silicium dans le milieu fluorure comme suit :



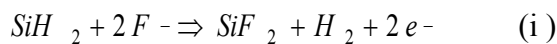
$OH_{ad}^-$  et  $F_{ad}^-$  sont les ions adsorbés,  $\oplus$  et  $e^-$  représentent le trou et l'électron respectivement. La participation du trou et de l'électron dans la réaction dépend du type du silicium p ou n [III 11].

Les réactions (1) et (3) sont l'oxydation du silicium et sa dissolution directe respectivement impliquant des transferts de charges (réactions électrochimiques).

Les réactions (2) et (4) sont la dissolution directe de l'oxyde du silicium ( $SiO_2$ ) et la dissolution directe de  $Si$  respectivement sans transfert de charges (réactions chimiques).

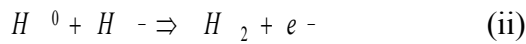
Dans la théorie sous polarisation anodique (dite inverse) le silicium est bloquant et on ne devrait observer aucun courant ; Or ce comportement n'est pas respecté, un faible courant de l'ordre de quelques  $\mu A/cm^2$  circule. Ce courant est attribué à l'injection des électrons dans la bande de conduction par les états de surface [III 27,28].

Dans nos échantillons hydrogénés ce courant montre une certaine saturation et dépend de la durée de traitement par le plasma, ce qui nous laisse penser à une dissolution permanente de la surfaces en produisant les réactions possibles suivantes :

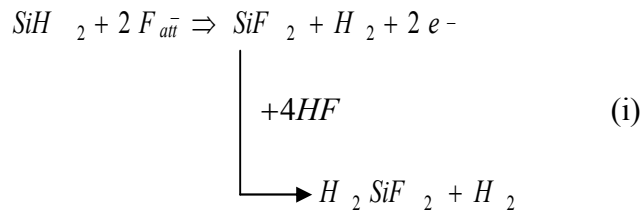


C'est une réaction électrochimique par laquelle deux électrons sont injectés dans la bande de conduction et une réaction auxiliaire due à la présence de  $H^0$  et  $H^-$  dans les couches sub-surfaciques de l'échantillon comme suit :





C'est une réaction électrochimique par laquelle un électron est injecté dans la bande de conduction. Ces réactions se passeront en surface et en même temps que les quatre réactions proposées par Memming et Schwandt [III 11] où la réaction (i) est la dissolution électrochimique du dihydride du silicium ( $SiH_2$ ) formé à la suite du traitement par le plasma :



Où  $F_{att}^-$  un ion de fluor attiré à la surface. Au cours de cette réaction en première étape deux électrons sont injectés dans la bande de conduction avec une formation d'une molécule d'hydrogène gazeux  $H_2$  puis en deuxième étape et suite à l'attaque du  $HF$  sur  $SiF_2$  qui se termine par la formation de  $H_2SiF_6$  et  $H_2$  gazeux, comme dans le cas de la réaction (2) et (4) proposées par Memming et Schwandt [III 11]. Il est intéressant à dire que ces réactions ont lieu en même temps que les quatre réactions de Memming et Schwandt. Durant la polarisation anodique et de ce fait le courant, à l'obscurité, des échantillons hydrogénés sera plus grand que celui du non hydrogénés.

Considérant maintenant le shift des potentiels de circuit ouvert (*OCP*) vers les potentiels négatifs des échantillons hydrogénés comparés à celui du non hydrogénés, il pourrait être expliqué par la présence d'une couche négativement chargée provenant de la persistance des  $H^-$  aux couches sub-surfaciques comme le montrera le modèle proposé à la fin de ce chapitre et modélisant l'interface. Cette couche ralentit la réduction de l'ion ( $H_3O^+$ ) en ( $H_2$ ) et évoque l'effet de l'hypothèse donné par Allongue et al [III 28], qui fait un lien entre le fort hystérésis observé dans leur travail et l'hydrogène adsorbé en grande quantité sur la surface de l'électrode.

Du point de vue électrochimique la réaction (i) est semblable aux réactions (3) et (4) proposées par Memming et Schwandt si elles étaient déroulées avec un de silicium lié à deux hydrogènes ( $SiH_2$ ) plutôt qu'un atome Silicium de surface non lié; La réaction (i) se déroulera en même temps que les réactions (3) et (4).

Nous avons favorisé la réaction (i) afin de rejoindre ce qui est établi dans l'hypothèse de Rappich et al [III 34]. Dans leur travail les auteurs ont prouvé par Infrarouge la disparition

de la liaison  $SiH_2$  après sa formation en surface suivie d'une augmentation d'un courant transitoire sous une polarisation fixe de l'échantillon dans le noir. L'échantillon était immergé dans une solution de concentration en fluorure de 0.2 M au lieu de 0.1M au même pH (pH = 5).

A partir de ces résultats et de l'augmentation du courant dans le noir obtenue dans ce travail et qui était directement liée à la quantité d'hydrogène incorporée on était amener à faire un rapport entre  $SiH_2$  et l'ion de fluor  $F^-$  et l'augmentation du courant dans le noir par la réaction (i). Le retour du courant, dans le noir, aux faibles valeurs ainsi le retour de *OCP* vers les valeurs plus positives après soit l'exo diffusion de l'hydrogène soit le décapage chimique, décrites dans la partie expérimentale, peut être expliquer par l'absence de la réaction (i) et (ii) puisqu'il n'y a pas d'hydrogène lié au silicium à la surface de l'échantillon. Il nous semble clair que la participation de la réaction (i) peut expliquer la perte de masse du substrat (c'est-à-dire la taille des ports) observée par M.E.B dans le cas des échantillons hydrogénés.

### III.3.2 Capacité différentielle :

Afin de connaître le shift de la bande plate des échantillons hydrogénés  $V_{fb}(H)$  et le changement de la pente des courbes de Mott-Schtky on suppose que l'hydrogène dans la couche atteinte se repartie en deux régions :

- La première région dans la quelle il y a un excès de  $H^-$  par rapport à la concentration du dopant  $N_D$  si cette région a ( $d$ ) comme profondeur et  $N_S$  comme densité de charge, toute la quantité en  $H^-$  par  $cm^2$  est égale à ( $d.N_S$ ).
- Au-delà de la profondeur ( $d$ ) commence la deuxième région dans laquelle la concentration nette en dopant actif a une variation linéaire par rapport à la profondeur due aux faibles neutralisations des donneurs dans cette deuxième région. La concentration nette du dopant actif est égale à ( $Nd$ ) au début de cette seconde région (c'est à dire à  $d$  exactement) et atteindra la concentration du dopant de départ ( $N_D$ ) en fin de cette région où elle a ( $D$ ) comme profondeur. La figure(III 8) montre le profil du dopant actif proposé de ce model.

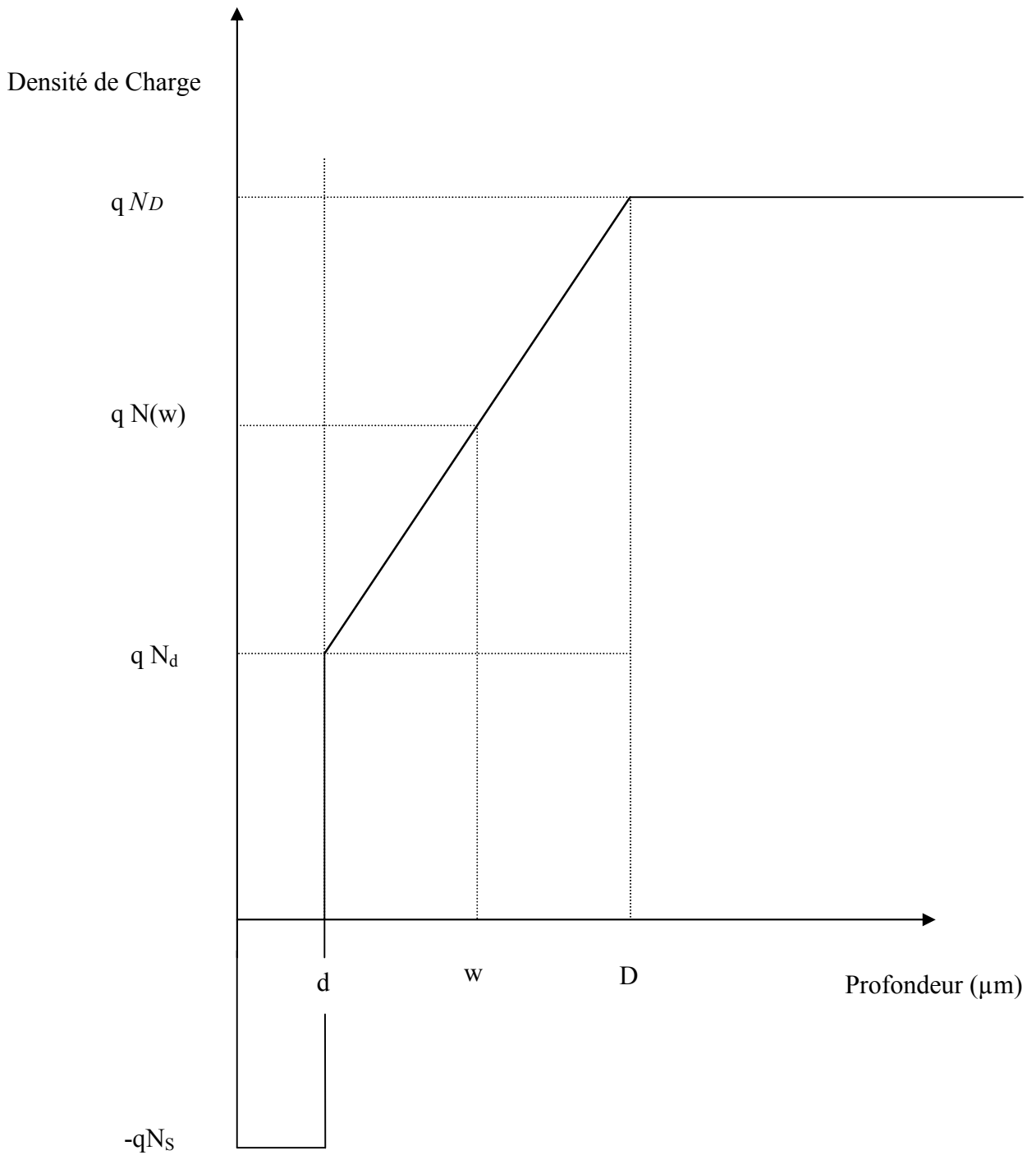


Fig.(III 8) : Le modèle du profile de charge utilisé dans le calcul de la capacité interfaciale. Entre  $d$  et  $D$ , la concentration des donneurs actifs est linéaire et prendra la forme:  $N(x) = ax + b$  ou  $N(w) = aw + b$ . Pour ( $x=d$  ou  $w=d$ ) on a  $N(d) = N_d$  et pour ( $x=D$  ou  $w=D$ ) on a  $N(D) = N_D$ ; ici  $N_D$  est la concentration initiale du dopant. La valeur de  $a$  et  $b$  sont tirées à partir du profile:  $a = \frac{N_D - N_d}{D - d}$  et  $b = \frac{N_d D - N_D d}{D - d}$ .

La résolution de l'équation de Poisson, (voir annexe I), dans la région hydrogénée, nous donne l'équation de M-S :  $C^{-2}(E)$  et le shift négatif de  $V_{fb}(H)$ :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{6}{q\epsilon} \cdot \frac{E - V_{fb}}{(2N(w) + b)} + \frac{3(2N_s + b)}{(2N(w) + b)} \cdot \frac{d^2}{\epsilon^2} \quad (\text{Eq 7})$$

$$V_{fb}(H)_{app} = V_{fb} - \frac{q(2N_s + b)}{2} \cdot \frac{d^2}{\epsilon} \quad (\text{Eq 11})$$

où  $V_{fb}(H)_{app} - V_{fb} = -\frac{q(2N_s + b)}{2} \cdot \frac{d^2}{\epsilon}$  représente le shift négatif.

Dans le but de déterminer le potentiel de bande plate de l'échantillon hydrogéné  $V_{fb}(H)$  et les paramètres  $N_s$ ,  $d$ ,  $D$  et  $N_d$  qui caractérisent la couche hydrogénée ( $H$ -layer) du  $Si$  de type  $n$ , nous utiliserons un programme de minimisation développé par Nedler et Mead

[35, 36] pour minimiser la différence  $\sum_1^n \left| \frac{1}{C^2(i)} - \frac{1}{C_{exp}^2(i)} \right|$  où  $C_{exp}(i)$  et  $C(i)$  sont les

valeurs expérimentales et théoriques de la capacité de l'interface de la couche hydrogénée ( $H$ -layer). La Figure.9 montre les résultats de simulation et le tableau (III 1) résume les valeurs de  $N_s$ ,  $d$ ,  $D$ ,  $N_d$ ,  $N_D$ ,  $(N_s \times d)$  et  $V_{fb}(H)$ .

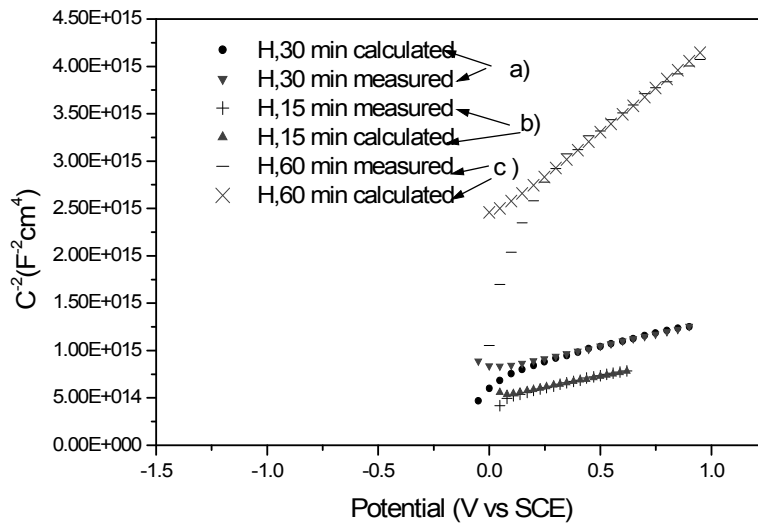


Figure (III 9) : Relation expérimentale et théorique de  $C^{-2}(V)$  pour différents traitements d'hydrogénation par plasma ; a) échantillon hydrogéné pendant 15 minutes, b) échantillon hydrogéné pendant 30 minutes, c) échantillon hydrogéné pendant 60 minutes.

Tableau (III.1) : Propriétés physiques de la couche hydrogéné du n-Si &lt;111&gt;.

t/min	Ns/electrons.cm <sup>-3</sup>	d/cm	D/cm	Nd/atoms.cm <sup>-3</sup>	ND/atoms.cm <sup>-3</sup>	N <sub>s</sub> xd/elec.cm <sup>-2</sup>	V <sub>fb</sub> (H)/V
15	4,80 10 <sup>15</sup>	0,20 10 <sup>-5</sup>	0,99 10 <sup>-5</sup>	2,70 10 <sup>+14</sup>	3,0 10 <sup>+15</sup>	1,0 10 <sup>+10</sup>	-0,55
30	8,00 10 <sup>15</sup>	0,31 10 <sup>-5</sup>	1,30 10 <sup>-5</sup>	7,10 10 <sup>+14</sup>	3,0 10 <sup>+15</sup>	2,4 10 <sup>+10</sup>	-0,77
60	2,80 10 <sup>16</sup>	1,00 10 <sup>-5</sup>	5,99 10 <sup>-5</sup>	2,60 10 <sup>+15</sup>	3,0 10 <sup>+15</sup>	2,8 10 <sup>+11</sup>	-0,9

Les valeurs de  $N_s$ ,  $d$ , et  $D$  obtenues du tableau (III 1) ne sont pas exactement conformes avec ce qui est donné en générale à partir des profils SIMS de l'hydrogène ; Les valeurs données par ce model sont sous estimées car les mesures de la capacité sont sensibles uniquement aux quantités actives, porteuses de charge ou liées, et à ces effets sur la concentration du dopant, alors que le SIMS donne la concentration totale de l'hydrogène à des profondeurs de diffusion dans la couche hydrogénée. La totale quantité ( $N_s \times d$ ) de  $H^-$ , dépend du temps de traitement; Cette dépendance évoque les même observations données par SIMS pour les quantités totale d'hydrogène.

### III.4 CONCLUSION:

Les caractéristiques courant-potentiel, du Si (n) <111> dans une solution de HF à une concentration en fluorure fixée à 0.03 M, pour les trois temps de traitement par le plasma d'hydrogène sont investiguées; Il est montré que la dissolution anodique du Si (n) hydrogéné suivant le comportement Tafélien apparaît aux potentiels faibles; dans cette gamme de potentiel, la dissolution implique le même coefficient de transfert charge dans les deux cas de traitements soixante minutes et trente minutes mais non pas la même concentration des spécimens réactants à la surface des échantillons. Le shift du potentiel de circuit ouvert (OCP) et la taille des pores sont reliés à la différence des concentrations du spécimen réactants à la surface des échantillons.

Sur une large gamme des potentiels une dissolution permanente de  $SiH_2$ , suivant la réaction (i) qui injecte deux électrons dans la bande de conduction et améliore le courant d'obscurité sous polarisation anodique. La participation de cette réaction (i) peut expliquer la perte de masse ainsi que la taille de pores observée par M.E.B des échantillons hydrogénés.

Un modèle a été établi pour décrire les propriétés de la couche hydrogénée du n-Si <111> et le shift négatif de  $V_{fb}(H)$ . Ce dont on n'a pas parlé dans cette étude, ce sont les états d'interfaces produits à la suite du traitement par le plasma d'hydrogène du fait que l'effet de ces états reste toujours masqué par les propriétés électriques de la couche hydrogénée. Une étude révélatrice des états d'interfaces fera l'objet du chapitre suivant, dans lequel on procèdera le chargement en hydrogène des échantillons par voie électrochimique; La suivie et la description des effets des états de surface se fera par le couplage entre  $J(V)$  et l'impédancemétrie.

## REFERENCES

- [III 1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57 ( 1990) 1046 .
- [III 2] V. Lehmann, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 58 ( 1990) 856.
- [III 3] V. A. Myamlin and Y. V. Pleskove, *Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum press, New York (1969).
- [III 4] S. M. Sze, *Physics of Semiconductors Devices*, Wiley Interscience, New York (1969).
- [III 5] V. Lehmann. *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2836.
- [III 6] M. Matsumura and S.R Morrison, *J. Electroanal. Chem.*, 147 (1983) 157.
- [III 7] M. J. E. Eddewes, H. J. Lewerenz and C. Pettenkofer, *Phys. Rev. B* 41 (1990).1592.
- [III 8] L. M. Peter, A. M. Borazio, H. J. Lewerenz, and J. Stumper, *J. Electroanal. Chem.*, 290 (1990) 229.
- [III 9] M. SAFI, "Etude électrochimique et spectroscopique du décapage du Silicium en milieu fluorure : Chimie de surface et réaction interfaciales" Thèse de doctorat, Université Ibn Toufail (2000).
- [III 10] D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 402.
- [III 11] R. Memming and G.Schwandt, *Surf. Sci.* , 4 (1966) 109.
- [III 12] I. Ronga, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, and A. Halimaoui, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1403.
- [III 13] I. Ronga-Lefebvre, Ph .D. Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble (1991).
- [III 14] P. C .Searson and X. G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1990)2539.
- [III 15] S. F. Chuang and R. L. Smith, in *Proceedings of the IEEE Workshop on solid-state Sensors and Actuators*, p. 151, Hilton Head, SC (1988).
- [III 16] Y. Arita and Y. Sunohara, *J. Electrochem. Soc.* , 124 (1977) 285.
- [III17] T. Unagami and M. Seki, *J. Electrochem. Soc.* , 125 (1978) 1389.
- [III18] J. N. Chazalviel, M. Etman and F.Ozanam, *J. Electroanal. Chem.*, 297 (1991) 533.
- [III19] A. Belaidi, J. N. Chazalviel, F. Ozanam, O. Gorochoy, A.Chari, B. Foutouhi and M. Etman, *J. Electroanal. Chem.*, 444(1998) 55.
- [III 20] H. H. Hassan, J.N. Chazalviel, M. Neuman-Spallart, F.Ozanam and M. Etman., *J. Electroanal. Chem.*, 381 (1995) 211.
- [III21] E.Yablonovitch, D. L. Allara, C.C. Chang,T. Gmitter and T.B.Bight, *Phys.Rev Lett.*, 57, 249 (1986).
- [III22] V. A. Burrows, Y.J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari and S.B. Christman, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 998 (1988).

- [III 23] A. Venkateswara Rao, F. Ozanam, and J. N. Chazalviel, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 153 (1991).
- [III 24] P. de Mierry, A. Etchberry, R. Risk, Etchegoin and M. Aucouturier, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 1539.
- [III 25] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, L. Pinsard, and M. C. Bernard, *Appl. Phys. Lett.*, 67(1995) 941.
- [III 26] V. Parkhutik and E. Andrad Ibara, *Materials Science and Engineering B58* (1999) 95.
- [III 27] H. Gerischer and M. Lubke, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 91 (1987) 394.
- [III 28] P. Allongue, V. Costa-Kieling, and H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 1018.
- [III 29] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, L. Pinsard, and M. C. Bernard, *Appl. Phys. Lett.*, 67 (1995) 941.
- [III 30] N. M. Johnson and C. Herring, *Phys. Rev. B* 38 1581(1988).
- [III31] A. J. Tavendale, D. Alexiev and A. A. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, 47 (1985) 317.
- [III32] A. J. Tavendale, A.A. Williams, D. Alexiev and S. J. Pearton, *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.*, 59 (1986) 469.
- [III33] J. Rappich and H. J. Lewerenz, *Thin Solid Films*, 276 (1996) 25.
- [III34] J. Rappich and H.J. Lewerenz, *Electrochem. Soc.* , 142 (1995) 1233.
- [III35] J. A. Nelder and R. Mead, *Computer Journal.*, 7 (1965) 308.
- [III36] H. W. Press, P. B. Flannery, A. S. Teukolsky and W. T. Vetterling *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*; Cambridge University Press, 289 (1987).



## **CHAPITRE IV**

**COMPORTEMENT À L'OBSCURITE DE  
SILICIUM DE TYPE (n) HYDROGENE PAR  
CHARGEMENT ELECTROCHIMIQUE.**

## Introduction

Les résultats de l'interface semi-conducteur / électrolyte sont souvent discutés suivant le model proposé par Gerisher [IV1]. Dans ce model les états d'interface sont éloignés. Le système redox dans le l'électrolyte est décrite par le model de Marcus [IV2] ou il a représenté l'énergie, du couple redox, fluctuante suivant une distribution gaussienne autour des énergies données dite  $E_{\text{Red}}$  et  $E_{\text{Ox}}$  (voir CH.I).

Le transfert des électrons aura lieu entre ces deux niveaux prédites et les bandes du semi-conducteur. Le couple redox dans la majorité des cas est une espèce dissoute dans la solution. Le silicium comme semi-conducteur dans des solutions de *HF*, leur couple redox fait partie du semi-conducteur lui-même c'est à dire l'oxydation des atomes de ce dernier; Le silicium est un semi-conducteur attaquant dans le milieu fluorure.

L'existence des états d'interface a fait l'objet de plusieurs discussions [IV 3-12]. Seulement Chazalviel [IV13-16] a fait une étude, pour modéliser l'interface, dans laquelle trois paramètres sont pris en considération. Ces paramètres sont la densité de courant, la médiation des états d'interface dans le courant et la quantification de ces états dans la bande interdite.

Une étude récente élaborés par Gerko Oskam et al [IV 17] dans laquelle les auteurs ont entrepris l'énergie et la cinétique des états d'interface ainsi leur détermination à partir de la solution électrolytique. Ils ont abouti à deux sortes d'état d'interface présente dans le système silicium (n) / électrolyte et qui sont électriquement actifs en fonction du pH de la solution.

La capaciemétrie est souvent utilisé pour étudier la distribution du potentiel de l'interface semi-conductrice/électrolyte. Généralement la capacité de l'électrode semi-conductrice est mesurée à haute fréquence. On assume que le système semi-conducteur / électrolyte est modélisé par un circuit électrique équivalent [IV 18] en considérant que la solution à une résistance ( $R_s$ ) en série avec la charge d'espace du semi-conducteur ( $C_{sc}$ ) toute en négligeant la contribution de la capacité, de Helmholtz ( $C_H$ ), de la solution qui est en série avec  $C_{sc}$  du fait que  $C_H \gg C_{sc}$ . Dans plusieurs cas il est très difficile d'interpréter les résultats de la capaciemétrie pour une fréquence donnée. Il est très avantageux de mesurer l'impédance de l'électrode dans une gamme large de fréquences ; car ceci aide à visualiser le différent comportement de l'interface. Même dans une large gamme de fréquence, sans faire introduire les états d'interface et leur médiation, restent difficiles à interpréter les résultats de l'interface.

Le travail élaboré par Vanmaekelbergh [IV19,20] expose le modèle de transfert direct des électrons entre la bande de conduction et le couple redox et le transfert des électrons via des états d'interface entre la bande de conduction et le couple redox. Dans son étude impédance métrique l'auteur a pris en considération dans son modèle la variation de ces états d'interface (charge-décharge) et les potentiels au sein du semi-conducteur et la couche de Helmholtz en fonction du potentiel appliqué à l'interface.

L'étude expérimentale des états d'interfaces reste jusqu'à présent non enrichie notamment la création de ces états d'interfaces par une technique précise [IV.20]. L'objet de ce chapitre est de provoquer un certain nombre de ces états par le chargement électrochimique en hydrogène des échantillons. Il est intéressant de dire que le chargement de silicium par cette technique a fait l'objet de plusieurs études [IV21,22]. Pour une période faible de temps le chargement reste subsurfacique elle est de l'ordre de  $0.1\ \mu\text{m}$  pour un temps de 40 heures. Le choix du périodes de chargement dans ce travail est arbitraire ; elle est de 15 minutes et de 60 minutes respectivement.

L'objectif de ce chapitre est de suivre non seulement la voltampérométrie en fonction de la concentration en fluor dans les solutions ; mais aussi l'impédance-métrie de l'interface semi-conductrice/électrolyte dans différentes concentrations de fluor à différentes polarisations. La gamme des fréquences aussi est variée en allant de 0.1 jusqu'à 200k Hz.

La distribution du potentiel le long de l'interface semi-conductrice/électrolyte sera investiguée en utilisant la conjonction de la capaciémétrie avec l'impédance-métrie à la prédite large domaine de fréquences.

Dans une première partie on décrira l'évolution des voltampérogrammes  $J(V)$  des systèmes électrochimiques (interface semi-conducteur/électrolyte) par action, sur les substances électroactives qui en l'occurrence l'électrode de travail (du silicium de type n) en lui faisant un chargement électrochimique en hydrogène et/ou sur leur produit d'électrolyse, notamment la variation de la concentration en ion fluor de la l'électrolyte.

Dans une deuxième partie on étudiera l'effet de la concentration sur le comportement de l'interface semi-conducteur/électrolyte par spectroscopie d'impédance de l'interface,  $Z_{\text{im}}$  en fonction de  $Z_{\text{réelle}}$ , après le chargement électrochimique des échantillons par la prédite méthode.

## IV.1 Etude par Voltamétrie du Si (n) chargé électrochimiquement en hydrogène :

### IV.1.1 Caractéristique $J(V)$ dans le noir sans chargement électrochimique en hydrogène :

Le silicium de type n a un comportement redresseur en polarisation anodique dans le milieu fluorure. La figure (IV.1 ) montre le comportement de la jonction, sans chargement électrochimique en hydrogène préalable, dans une solution de concentration en ion fluorure  $C_f = 0.03M/l$  et de  $pH = 3$ , provient d'un mélange de ( $NH_4F$ ,  $HF$  et  $NH_4Cl$ ) dans les proportions sont les suivantes 0.012M 0.021M et 0.92M (voir techniques expérimentales) ; le sel de fond est le  $NH_4Cl$  de concentration égale à 1M.

En polarisation anodique jusqu'à +3volts/ecs la figure (IV.1) montre que le courant est de l'ordre de  $6\mu A/cm^2$ . Pour tous nos échantillons, non hydrogénés, une parfaite reproductibilité a été observée. Ce faible courant violant le comportement redresseur a été expliqué par l'injection des électrons dans la bande de conduction par les états de surface dans le milieu acide et subsiste même dans le milieu basique (voir Chapitre III).

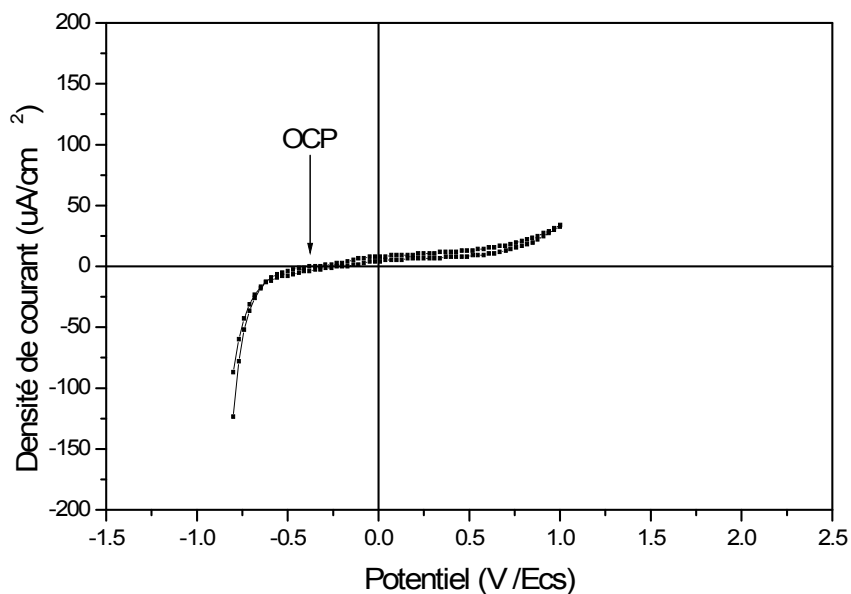


Figure ( IV. 1) : Caractéristique  $J(V)$  à l'obscurité sur Si(n) non hydrogéné dans une solution  $HF(C_f=0.03M$ .  
 $NH_4Cl = 1M$  et  $pH = 3$ ).

### IV.1.2) Effet de chargement électrochimique en hydrogène sur le caractéristique $J(V)$ dans le noir :

Le comportement de la jonction, sans chargement, à l'obscurité a été exposé dans le paragraphe précédent. On suivra dans ce qui suit, dans la même solution et à l'obscurité, le comportement de la jonction par voltamétrie des courbes  $J(V)$ , après deux périodes de chargement électrochimique. Suivant les conditions décrites dans la partie expérimentale, les périodes de temps de traitement des échantillons étaient 15 minutes et 60 minutes. Les courbes  $J(V)$  sont par fois comparées à celle de l'échantillon non chargé de la figure (IV. 2 c).

La figure (IV.2 a et b) montre les caractéristiques  $J(V)$  dans le milieu HF du Si (n) hydrogéné électrochimiquement pour les deux différentes périodes de temps prédits.

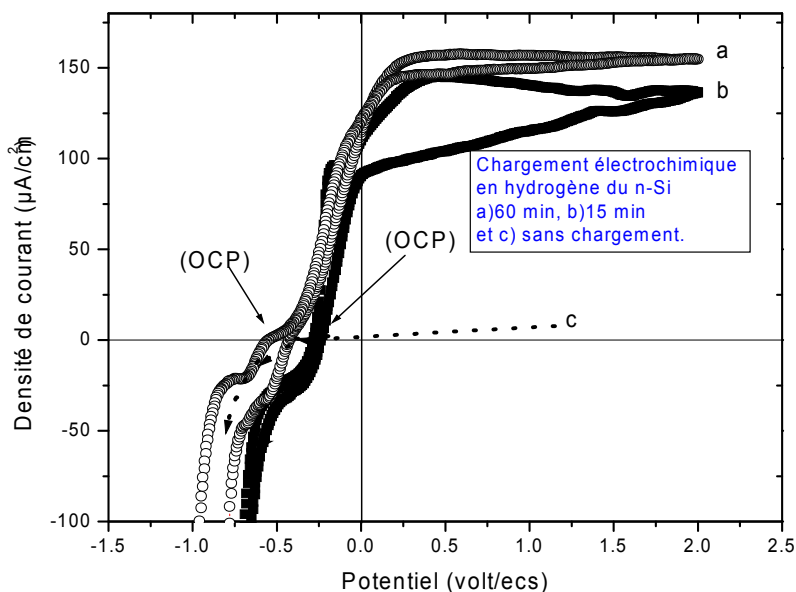


Figure IV.2 : Caractéristiques  $J(V)$  à l'obscurité sur Si(n) dans une solution HF ( $C_F=0.03M$ ,  $NH_4Cl=1M$  et  $\text{pH}=3$ ), après un chargement électrochimique en hydrogène a) 60min, b) 15min et c) sans chargement.

On voit que pour les deux traitements les courbes  $J(V)$  présentent une nette amélioration du courant anodique et un déplacement du potentiel de circuit ouvert (OCP)

dans la direction des potentiels négatifs par rapport à ce lui de l'échantillon non traité (hydrogéné) donnée par la figure (IV. 2 c) qui est de l'ordre de  $-0.46$  volts/ecs. A titre de comparaison entre elles les courbes  $J(V)$  montrent que les comportements sont liés aux temps de chargement en hydrogène. Outre le shift du potentiel du circuit ouvert (OCP), la région Tafelienne est devenue plus large pour les traitements de 60 minutes par rapport au traitement de 15 minutes. Dans cette région la densité logarithmique de courant en fonction de potentiel suit une loi monotone ; elle commence à partir de  $-0.40$  jusqu'à  $-0.15$  volts/ecs dans le cas de 60 minutes. Alors que cette région se trouve entre la gamme de  $-0.35$  jusqu'à  $-0.17$  volts/ecs pour le traitement de 15 minutes voir (figure IV. 3a et b). A mesure que le potentiel augmente, le courant atteint une valeur constante dépendant aussi du temps de traitement. La partie droite de la figure (IV.2 a et b) montre l'ordre de grandeur du courant ; pour le traitement de soixante minutes le courant est de  $160 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  alors qu'il est inférieur pour celui de 15 minutes. Ce courant est un courant de saturation ; Il suit un plateau entre les potentiels  $0.35$  et  $2$  volts/ecs (limite de polarisation). Entre la région Tafelienne et la région du courant de saturation se trouve la zone de transition. Cette zone est caractérisée par la fin de formation du silicium poreux et l'apparition du couche d'oxyde.

La figure (IV. 3a et b) montre la région de Tafel c'est là où la densité logarithmique de courant en fonction du potentiel suit une loi monotone. La valeur de la pente est de  $60\text{mVolts}/\text{décade}$  pour les deux traitements mais les plages sont différentes. C'est sur cette monté que la dissolution du silicium est divalente.

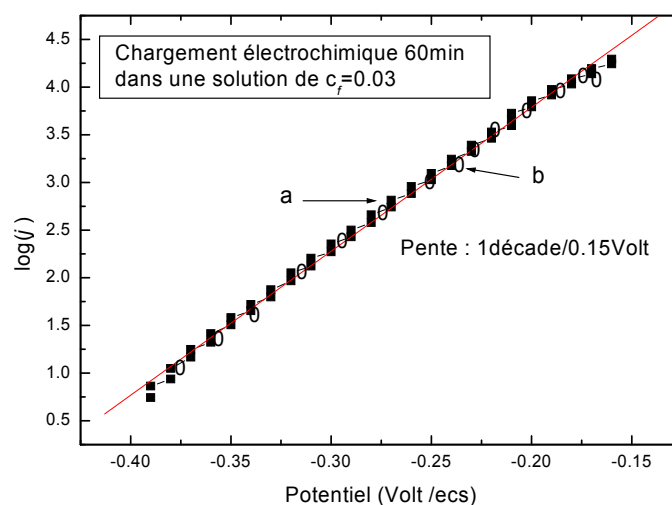


Figure (IV. 3 a et b) : Logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel de polarisation dans la région de formation du silicium poreux. a) échantillon chargé électrochimiquement pendant 60 minutes. b) échantillon chargé électrochimiquement 15 minutes .

### IV.1.3) Effet de la concentration en fluorure sur le caractéristique $J(V)$ dans le noir du Si (n) chargé électrochimique en hydrogène :

La figure (IV.4) montrent les caractéristiques courant-tension des échantillons de Si(n) chargé en hydrogène électrochimiquement pendant soixante minutes. Ces deux voltampérogrammes sont obtenues dans deux solutions à différente concentration en ion fluorure soient  $C_f$  égale à  $0.1M$  et  $C_f$  égale à  $0.03M$ . Le potentiel de circuit ouvert (OCP) est autour de  $(-0.45V/ecs)$  puis le courant augmente rapidement en passant par la région Tafelienne à la zone transitoire sur une plage de potentiel  $(-0.4$  à  $-0.004 V/ecs)$  y compris la zone transitoire.

On voit aussi que la densité du courant au plateau est remarquablement augmenté, à la suite du chargement électrochimiquement. La densité de courant  $J(V)$  est liée à la concentration en fluorure dans la solution ; En polarisation anodique il est de l'ordre de  $300 \mu A/cm^2$  dans le domaine de potentiels supérieurs à  $0.01V/ecs$ , pour une solution de fluorure de  $C_f = 0.1M$  ; alors qu'elle est de l'ordre de  $150 \mu A/cm^2$  pour la solution de  $0.03M$ . on peut dire que la limitation du courant est liée aux phénomènes de diffusion. La région où le comportement de  $J(V)$  est Tafelien s'étale sur une gamme de  $-0.4V$  à  $-0.1V/ecs$  pour la concentration de  $C_f$  égale à  $0.1M$  et sur gamme allant de  $-0.35V$  à  $-0.17V/ecs$  pour celle de  $C_f$  égale à  $0.03M$ .

Au potentiels élevés, supérieur à  $0.2volts/ecs$ , on remarque un courant de saturation lie à la concentration en fluor comme le montre la figure. Entre la gamme de potentiel où le comportement Tafelien a eu lieu et la plage du potentiel du courant de saturation se trouve la zone transitoire, elle est très étroite et que la forme du voltampérogramme se différencie de ce qui est publié (zone transitoire large) ; ceci s'explique par la rapidité de transfert de charge, (la cinétique de transfert à l'interface), dû aux participations des états d'interface créée par le chargement électrochimique et qui jouent le relais ou le rôle d'un médiateur entre l'électrolyte et le semi-conducteur. De ce fait on voit que le passage du comportement Tafelien au comportement, dite souvent, d'électroplissage est beaucoup changé. En ce qui concerne ces états d'interface et leur (charge-décharge) on utilisera l'impédance-métrie à basse fréquence pour les mettre en évidence (voir ultérieurement).

Figure(IV 4)

#### IV.1.4) Effet de temps de vieillissement sur le caractéristique $J(V)$ dans le noir du $Si(n)$ chargé électrochimiquement en hydrogène :

Les figures (IV.5 et 6) montrent les caractéristiques courant-tension  $J(V)$  (voltampérogrammes) des échantillons de  $Si(n)$  chargé, en hydrogène, électrochimiquement pendant 15min et 60 min, par polarisation cathodique. Ces voltampérogrammes sont obtenues dans une solution de fluorure de  $C_f$  est égale à 0.033M.

A l'inverse du chargement de 15 min, on remarque que le potentiel de circuit ouvert, de l'échantillon chargé 60min est affecté par l'abondance dans la solution. Un shift de  $-0.5V/ecs$  à  $-0.25 V/ecs$  ( shift vers les potentiels positifs) a eu lieu en partant du cycle (a) au cycle (f) soit un temps d'immersion dans la solution égale 300 minutes alors que pour le chargement de 15 min le shift n'a pas eu lieu. Quant au courant au plateau il passe du cycle (a) au cycle (f) de la valeur de  $150$  à  $50 \mu A/cm^2$  ; Pour le chargement de 15min les même constatations sont obtenues que pour le chargement de 60min. L'abaissement du courant aux plateaux d'un cycle à l'autre se traduit par la disparition d'un certain nombres des états d'interface due à l'attaque chimique et électrochimique de la surface par l'ion fluorure ; ces états qui ont joué le rôle d'un médiateur entre le couples redox et la bande de conduction du semi-conducteur se trouve diminuer en concentration à la surface de l'échantillon.

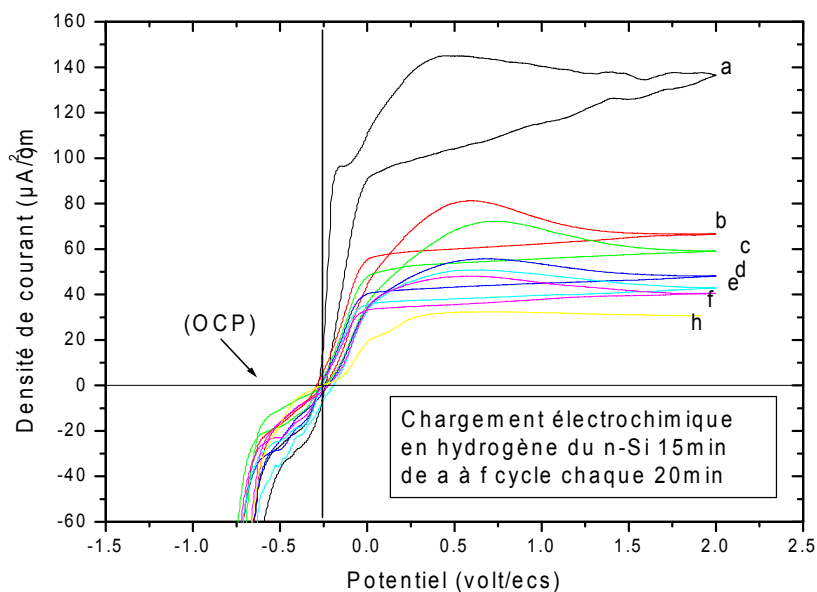


Figure (IV 5 a-h) : Caractéristiques  $J(V)$  à l'obscurité sur  $Si(n)$  dans une solution  $HF(C_f = 0.03M, NH_4Cl = 1M$  et  $pH = 3)$ . après un chargement électrochimique en hydrogène 15min. Les voltampérogrammes de (a-f) sont pris à une succession de temps de 30min y compris le temps du cycle.



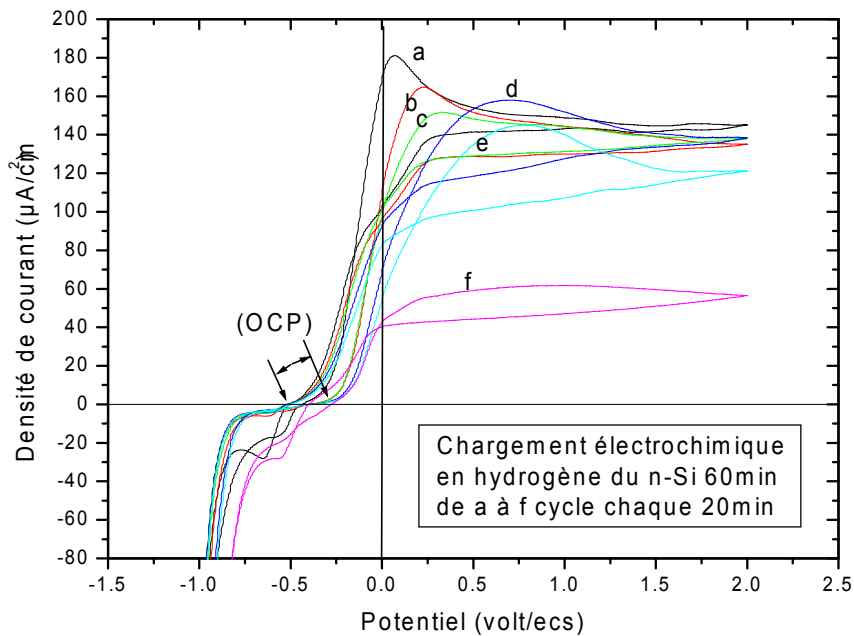
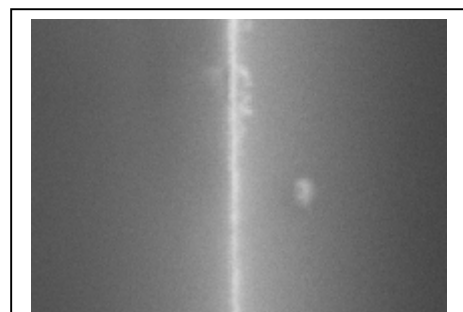
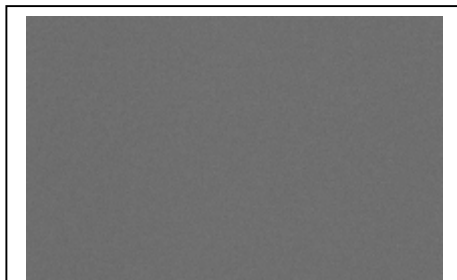
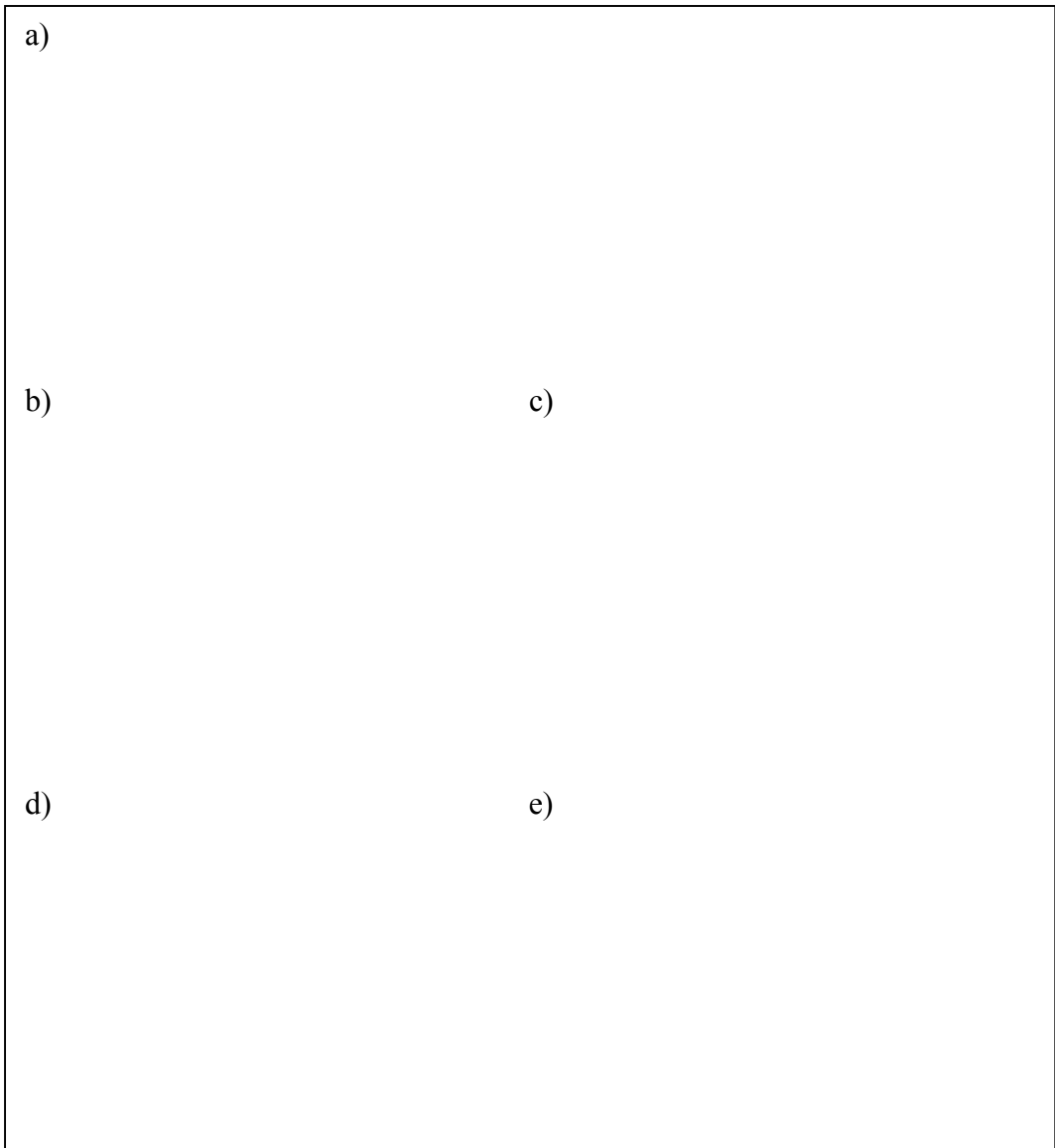


Figure (IV 6 a-f) : Caractéristiques  $J(V)$  à l'obscurité sur Si(n) dans une solution  $HF(C_f=0.03M, NH_4Cl=1M$  et  $pH=3)$ . après un chargement électrochimique en hydrogène 60min. Les voltampérogrammes de (a-f) sont pris à une succession de temps de 30min y compris le temps du cycle.

A l'œil nu et juste après le chargement les échantillons ne présentent aucune différence à celui non chargé mais, après des séries des cycles  $J(V)$ , les faces qui étaient en contact avec la solution ont des couleurs de reflet variées elles présentent la couleur brune, marron, verte et bleue ce ci reflète l'activité de la surfaces en vers la solution. Il reste à connaître la nature des ces états d'interface obtenus à la suite du chargement électrochimique. Il est très difficile de trancher en ce qui concerne le nature de ces états.

Les images données par MEB sont illustrées aux figures (IV. 7 a-e). L'examen de la morphologie de surface juste après le chargement montre qu'il existe des micro fissures à la surface. Il est possible que ces micro fissures formées à la suite du chargement en hydrogène jouent le rôles des centres médiateurs par leur charge-décharge ou bien l'hydrogène confiné sous forme ( $H^-$ ) aux couches subsurfaciques. L'abondant des échantillons dans la solution rond une grande partie de ces états électriquement inactifs du fait que le courant diminue on fonction du temps d'immersion de l'échantillon dans la solution. Ce ci s'explique par l'effet que la solution abrase les couches où se trouve les centres médiateurs. Les figures (IV. 7 d et e) montre la surface d'un échantillon sous différent agrandissement ; ces surfaces présente des micros pores.



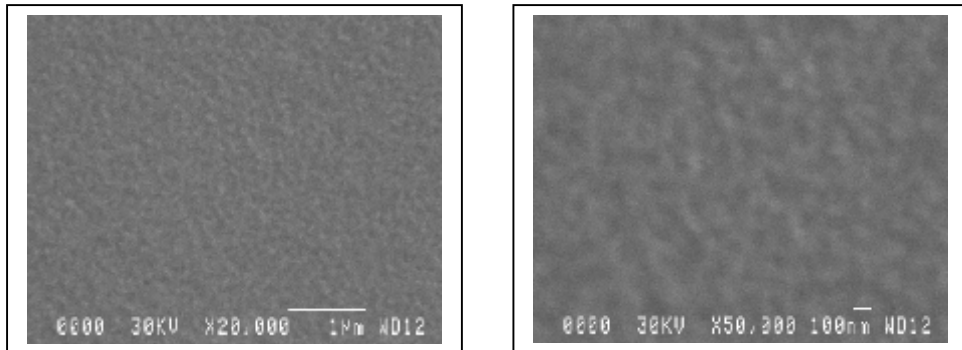


Figure (IV.7a-e) : Morphologies de surfaces des échantillons de silicium de type n ; a) échantillon non chargé électrochimiquement ; b) échantillon chargé pendant 15 minutes et c) vue tête bêche de b ; d) et e) échantillon chargé pendant 60 minutes, sous différents agrandissements après le même nombre de cycle  $J(V)$ , dans une solution de  $C_f=0.03 M$  .  $NH_4Cl=1M$  .

## IV.2 Etude par Impédance-mètre Du Si(n) chargé Electrochimiquement en Hydrogène :

Une étude par Impédance-mètre nous permettra de suivre sur une large gamme de fréquences la chute de potentiel à travers l'interface semi-conductrice/électrolyte et de donner le circuit équivalent à l'interface. Aussi l'effet de l'abondance des échantillons dans la solution

La figure (IV10) montre la rampe de polarisation dans une solution de  $C_f$  est égale à  $0.033M$ . En commençant par la première polarisation autour de (OCP) jusqu'au potentiel

supérieur à 0.6 volts/ecs (limite de polarisation) le rond de polarisation aux quels sont pris les spectres d'impédance est désigné du 1<sup>ère</sup> au 9<sup>ème</sup> polarisation sur la figure.

Le temps consacré pour chaque mesure est de 10 min et que chaque mesure est espacée de l'autre de 30 min soit un temps de \_\_\_ pour toute la rampe.

Les figures (IV.11 a à i ) montre les spectres d'impédance associés aux polarisations de la figure (IV.10). Les valeurs du potentiel sont indiquées dans les tableaux près du rond de polarisation.

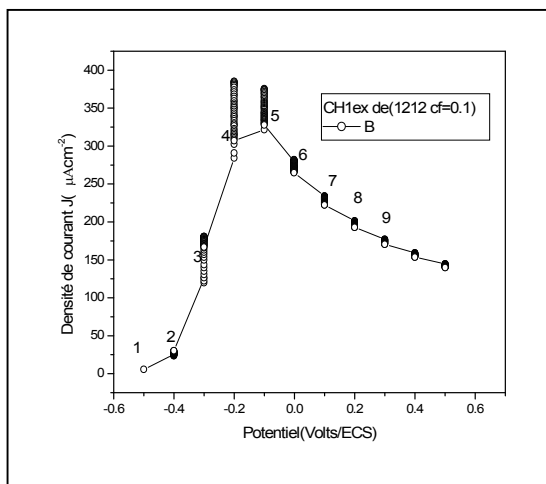
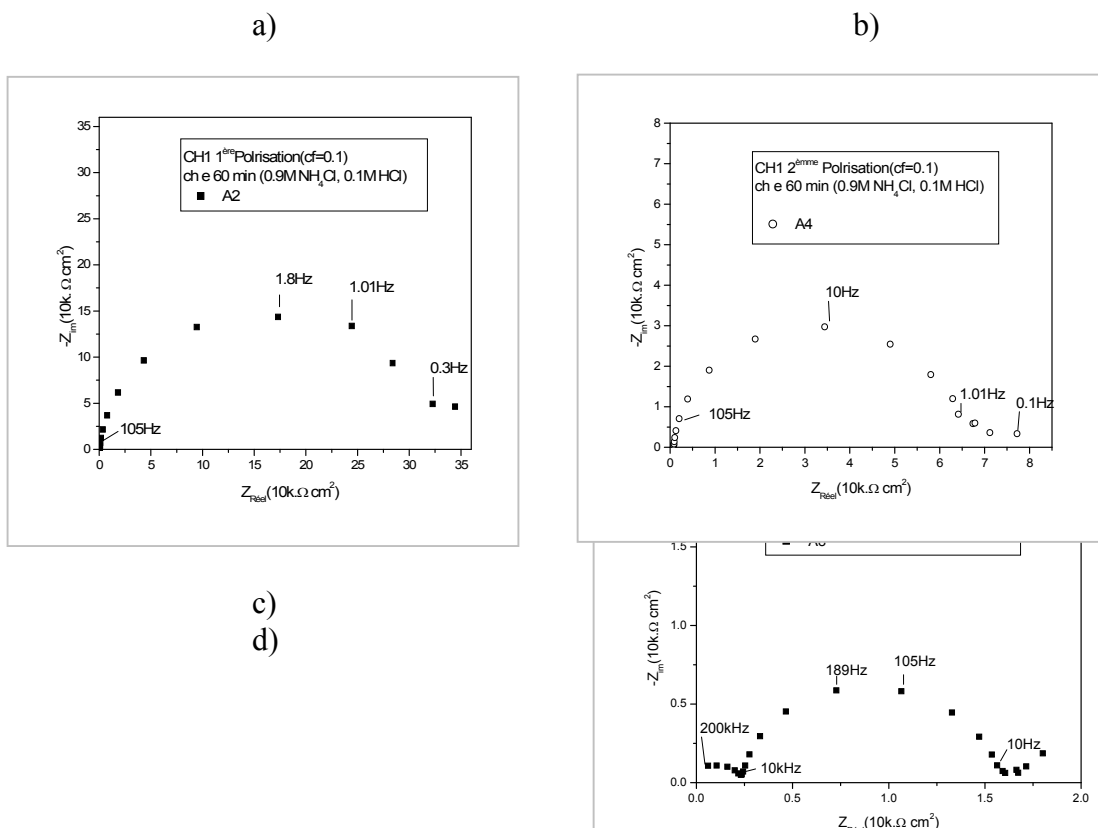
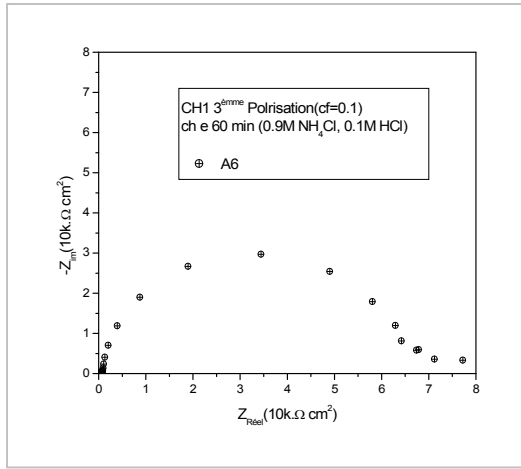
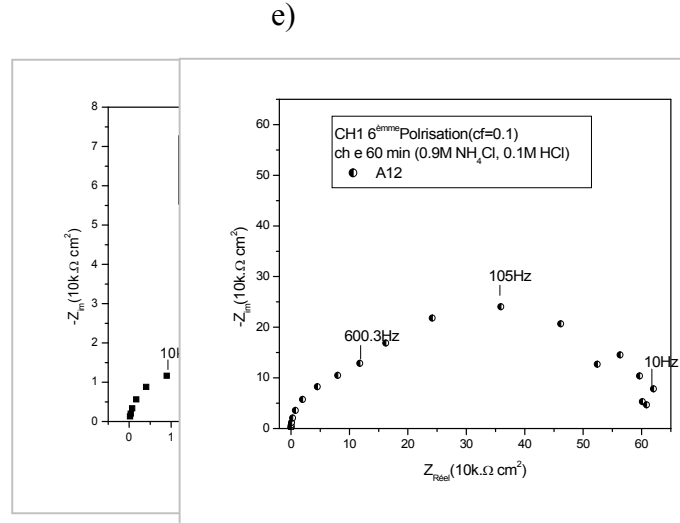


Figure (IV. 10) : Représentation la rampe de polarisation, à laquelle sont pris les spectres d'impédances, dans une solution de  $C_f$  est égale à 0.1M.

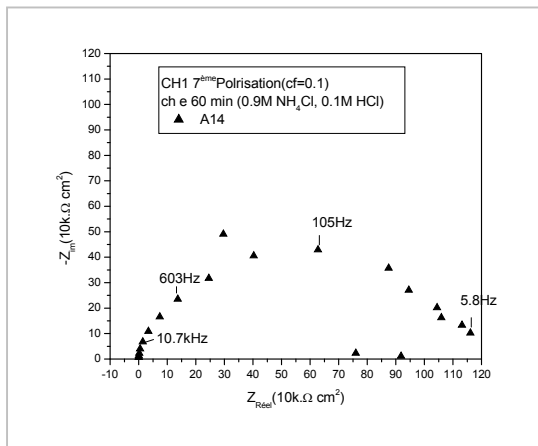




f)



g)



i)

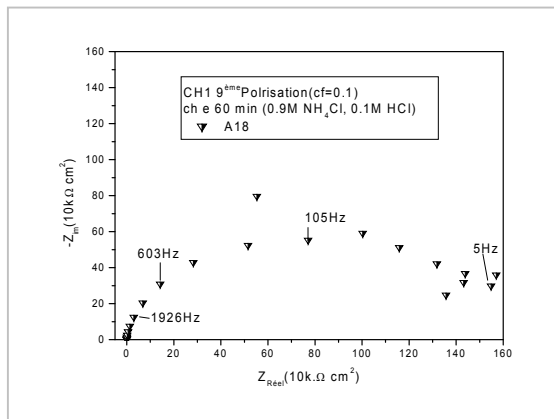
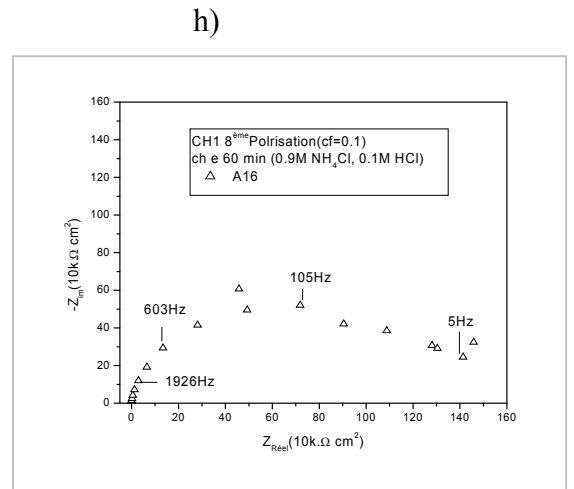
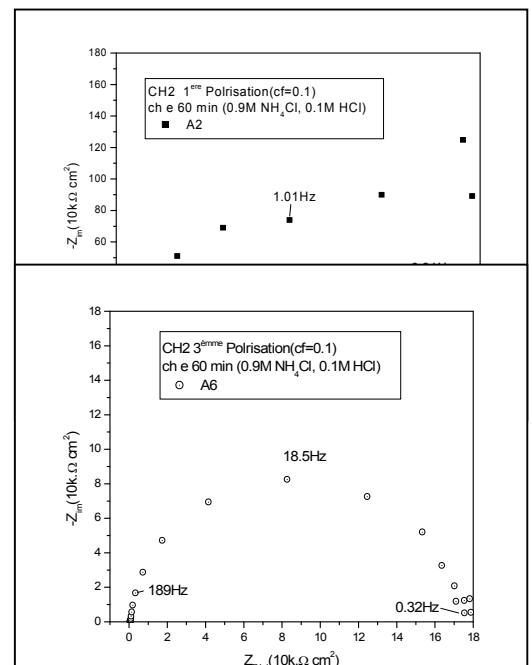
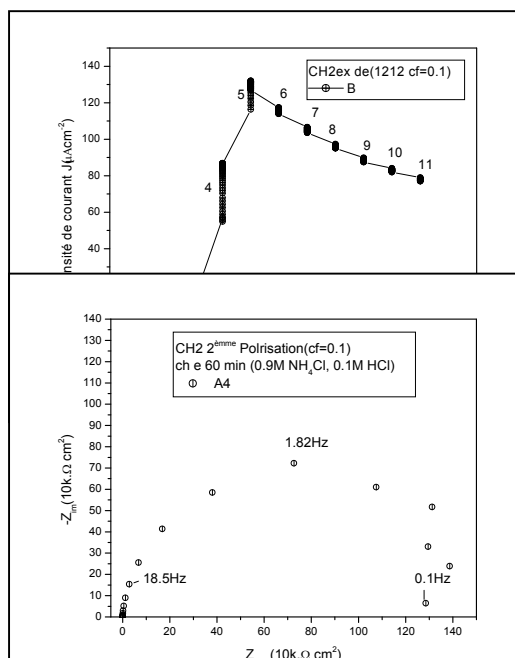


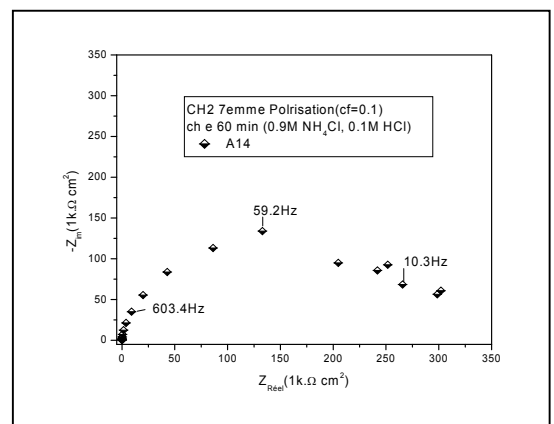
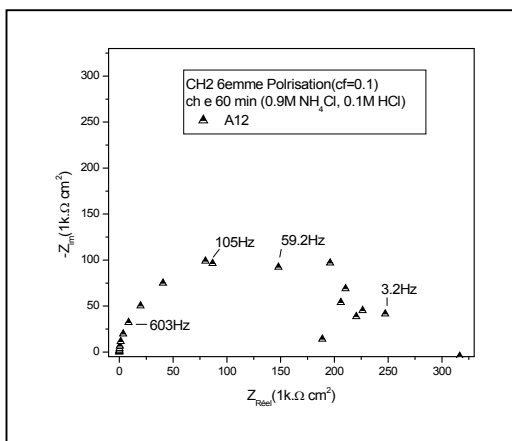
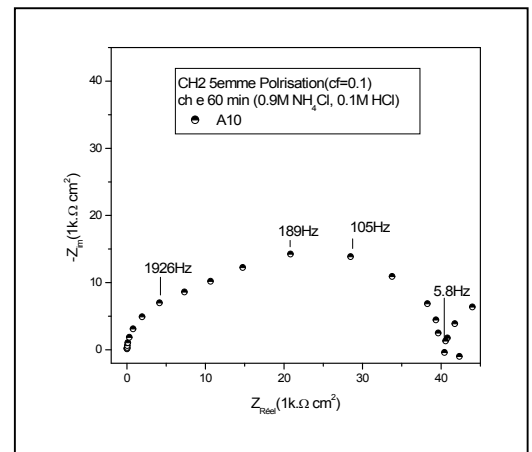
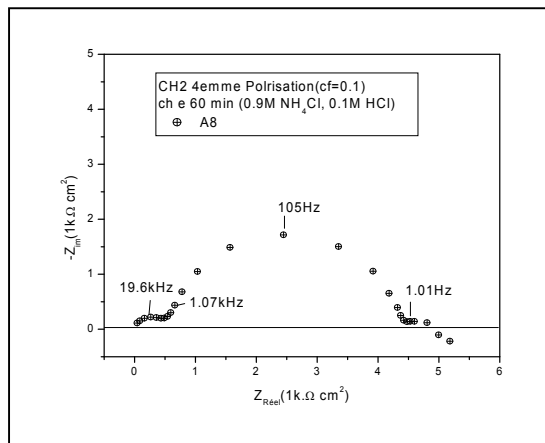
Figure ( IV.11/12 ) : diagramme d'impédance de l'interface n- Si/électrolyte , au voisinage du potentiel d'équilibre et aux potentiels indiqués sur la courbe  $J(V)$  , dans une solution de  $C_f = 0.1M$  le potentiel de l'électrode est indiqué aux figures

La figure (IV.11 a) montre le plan complexe d'impédance de l'interface autour du potentiel du circuit ouvert ( $-0.45V/e.c.s$  correspond 1<sup>ère</sup> polarisation) dans une gamme de fréquence de 2k Hz à 0.1Hz et les figures (IV.11 b et c ) correspondent aux de 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> polarisation. Une seule boucle capacitive est observée jusqu'à la troisième polarisation comme il est montré dans les figures (IV.11 a, b et c). La capacité de chaque boucle est calculée à partir de la relation  $\tau = RC$  [le produit RC ( $second^{-1}$ ) est la constante de temps du circuit en question au sommet de la boucle] en assumant qu'une capacité est en parallèle à une résistance série R. Les capacités calculées sont illustrées dans le tableau (IV.1).pour toute les spectres d'impédances.

Puis à partir de la 4<sup>ème</sup> polarisation on voit l'apparition d'une deuxième boucle capacitive ( voir figure IV. d, e et f ). Ces deux boucles capacitives dont celui du haute fréquence est reliée à la chute du potentiel dans le semi-conducteur [IV20] alors que la deuxième, vue aux basses fréquences, est dû aux états d'interface [IV.20,21]. Les valeurs de la s capacités de ces boucles sont calculées à partir de la constante de temps  $\tau = RC$  ; elles sont données dans le tableau (IV 1). Une seule boucle capacitive est observée à partir du 7<sup>ème</sup> polarisation dans la figure (IV.11 g, h et i) dont le caractéristique capacitif est 0.7 nF/cm<sup>2</sup> . De l'examen de cet changement dans le spectre d'impédance dans cette gamme de potentiel il est clair que la relaxation vue dans la figure (IV.11 g, h et i) correspond à la boucle de basses fréquences de la figure (IV. d, e et f).

Il est intéressant de dire que le comportement de l'interface, dans les deux solution de différente  $C_f$  , est pratiquement le même avec un élargissement du domaine de coexistence de deux boucles de basses et hautes fréquences.







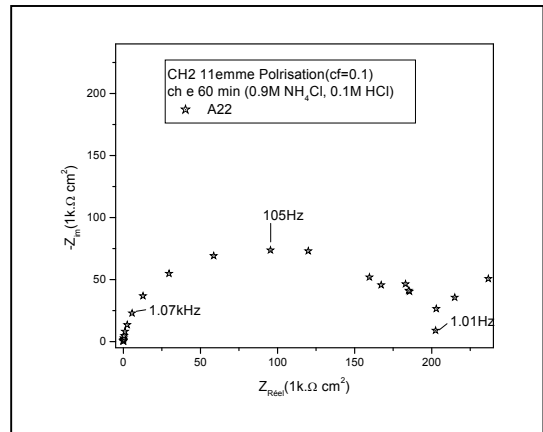
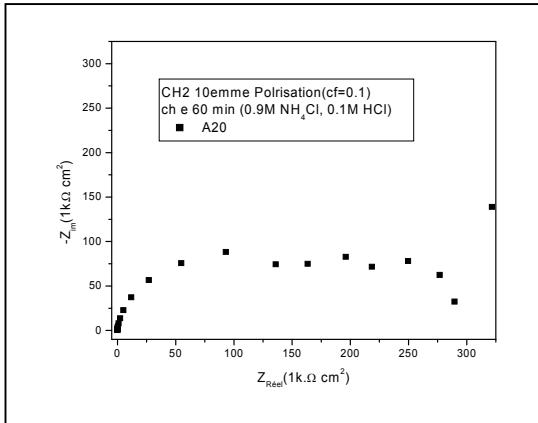
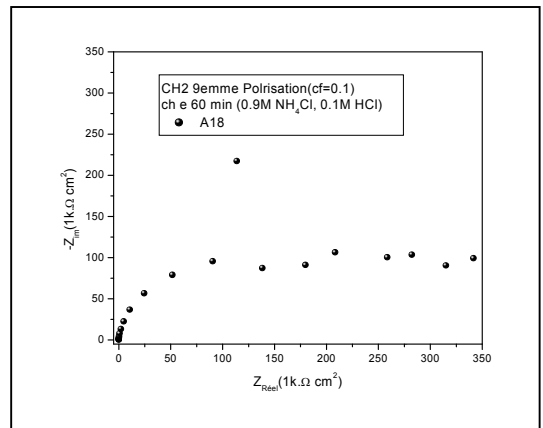
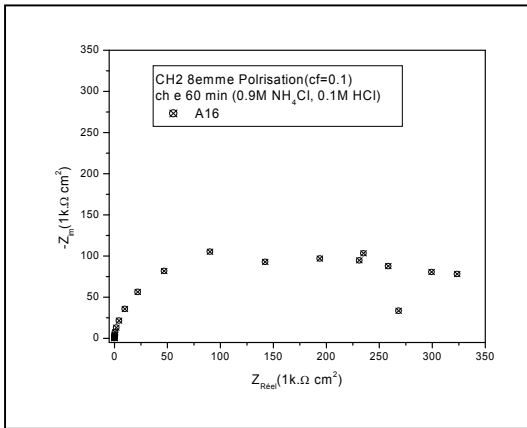
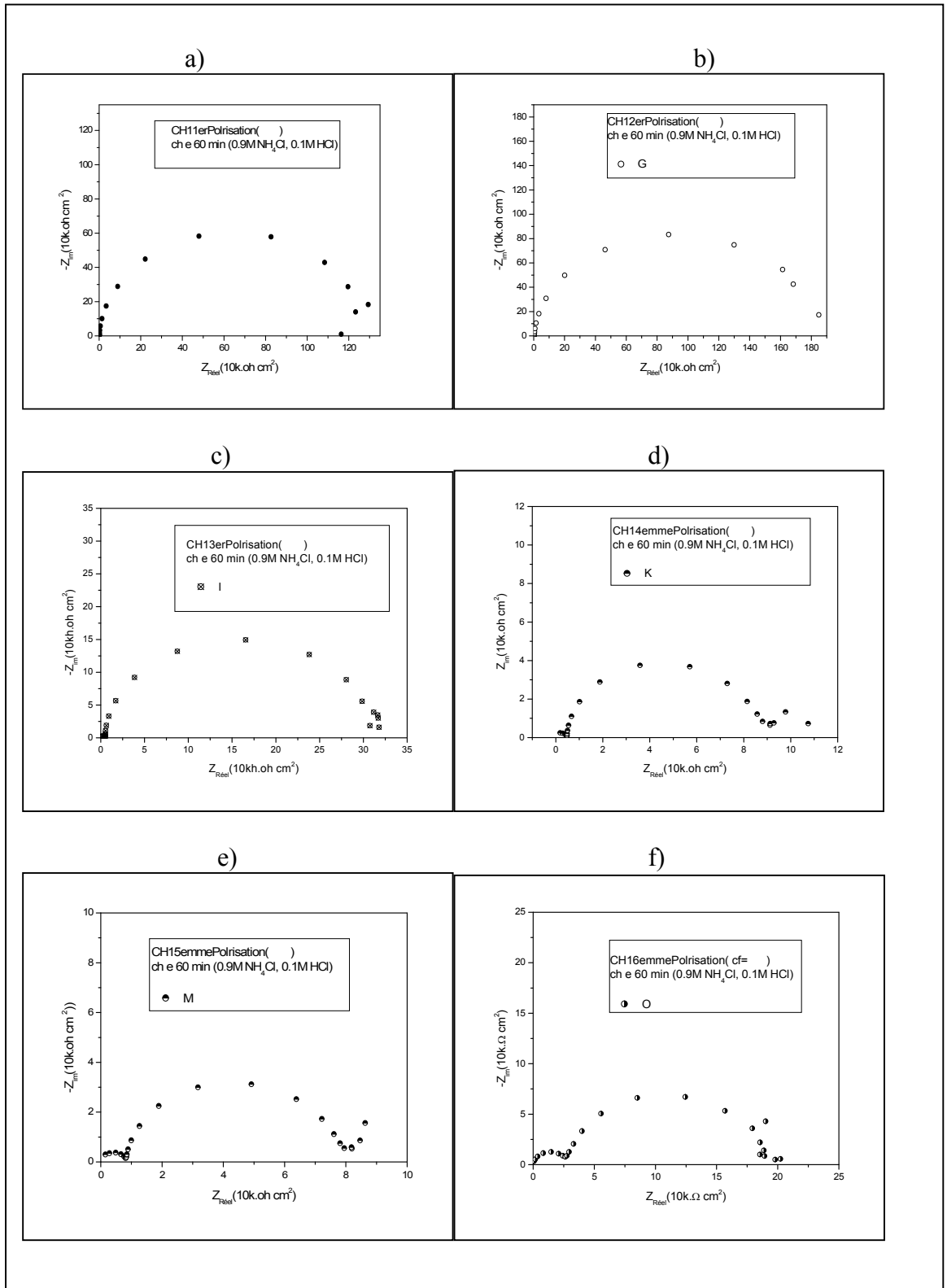


Figure ( IV.11/12 ) : diagramme d'impédance de l'interface n- Si/électrolyte , au voisinage du potentiel d'équilibre et aux potentiel indiqués sur la courbe  $J(V)$  , dans une solution de  $C_f = 0.1M$  le potentiel de l'électrode est indiqué aux figures



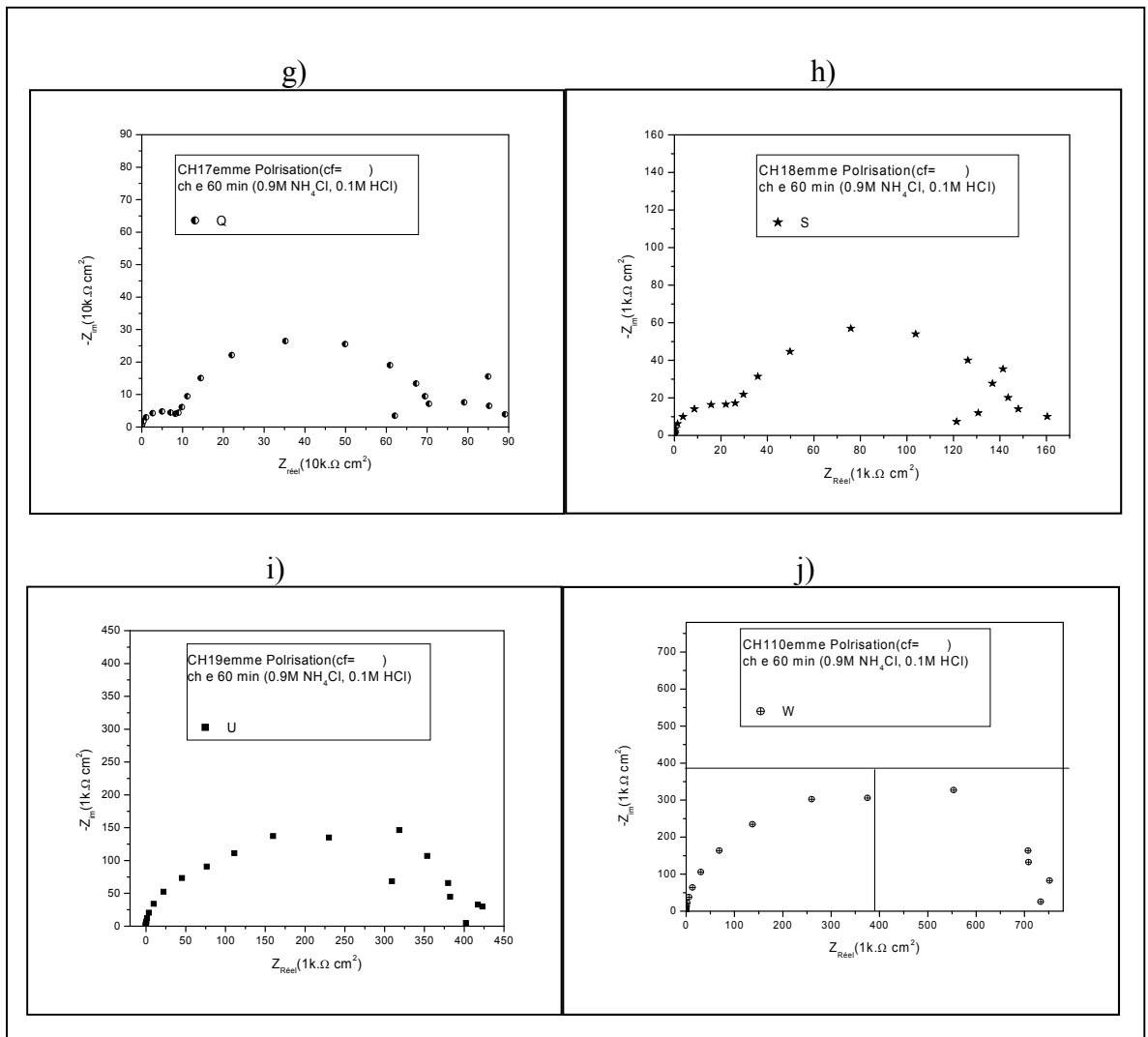


Figure ( IV.11/12 ) : diagramme d'impédance de l'interface n- Si/électrolyte , au voisinage du potentiel d'équilibre et aux potentiel indiqués sur la courbe  $J(V)$  , dans une solution de  $C_f = 0.033M$  le potentiel de l'électrode est indiqué aux figures

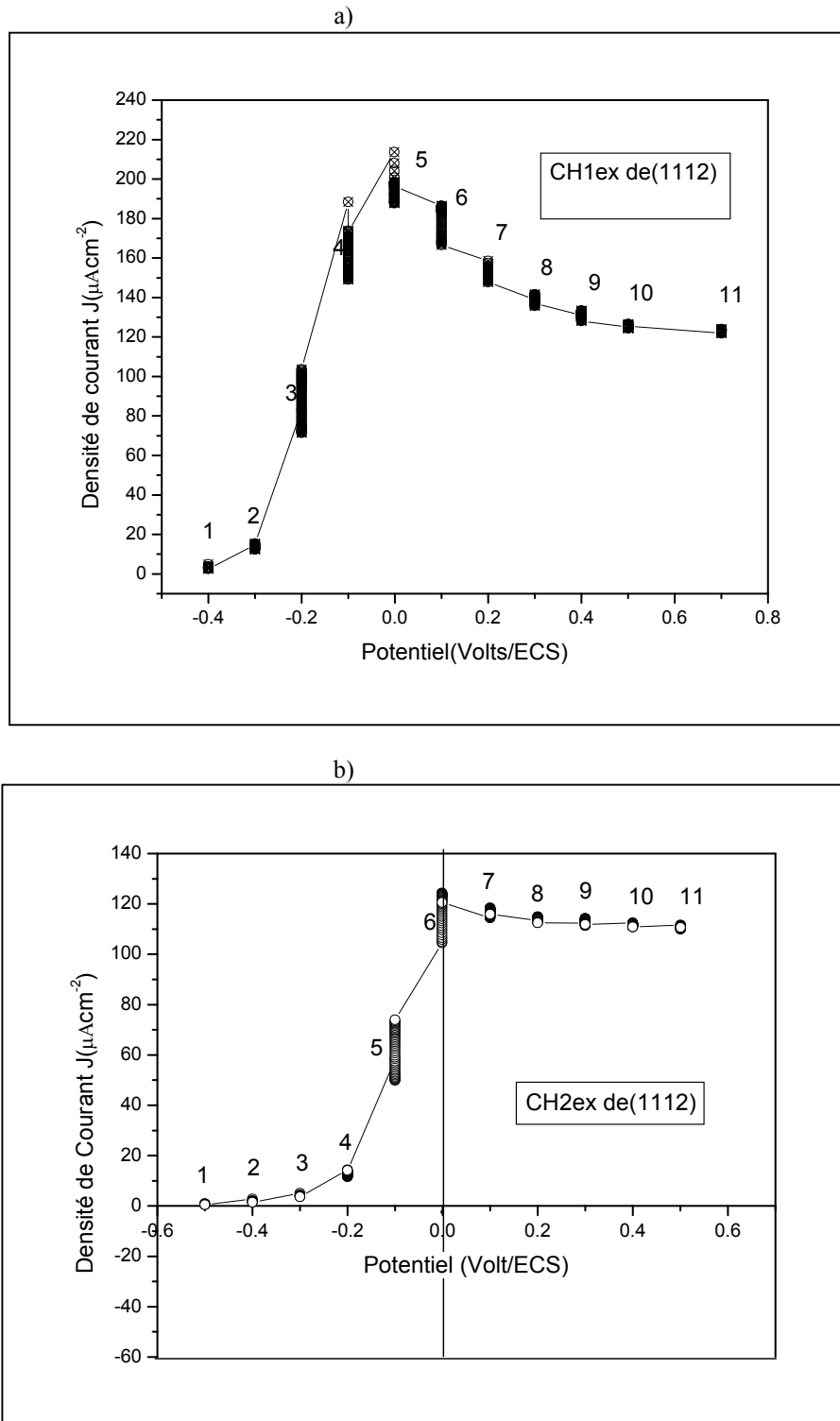
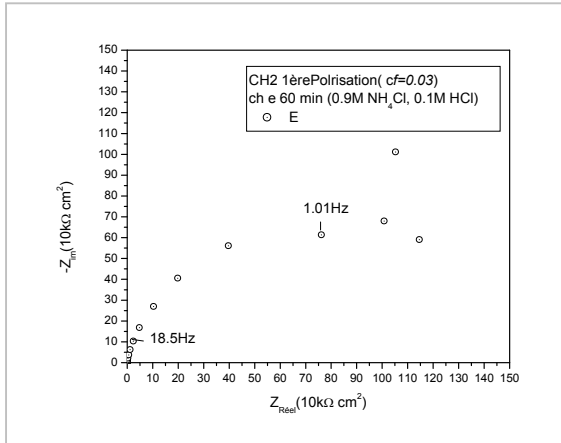
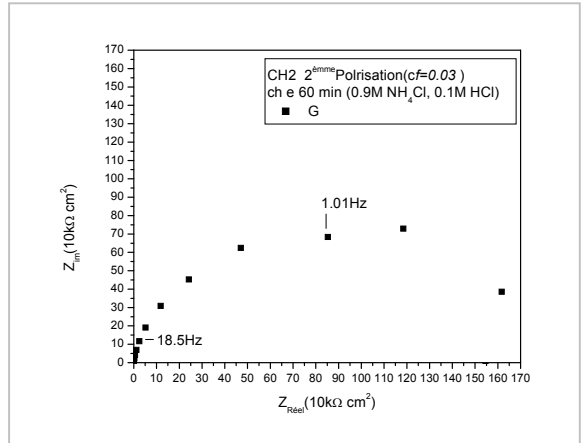


Figure (IV. 10) : Représentation la rampe de polarisation, à laquelle sont pris les spectres d'impédances, dans une solution de  $C_f$  est égale à 0.033M. a) échantillon frais b) après les mesures de spectre d'impédance de la rampe a).

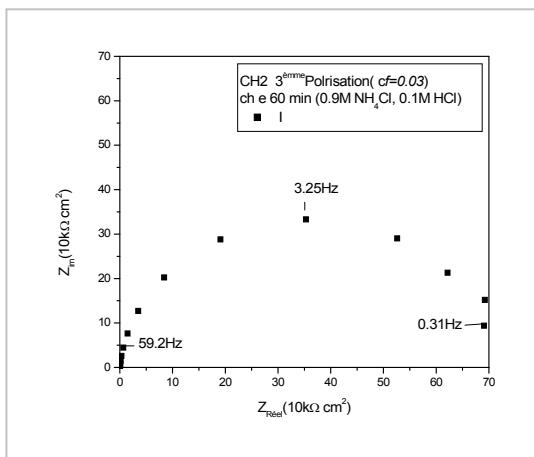
a)



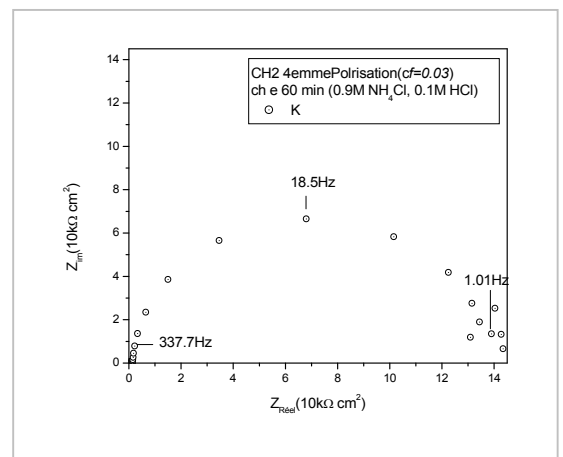
b)



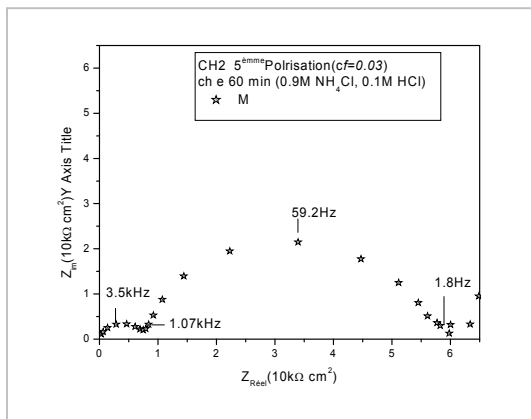
c)



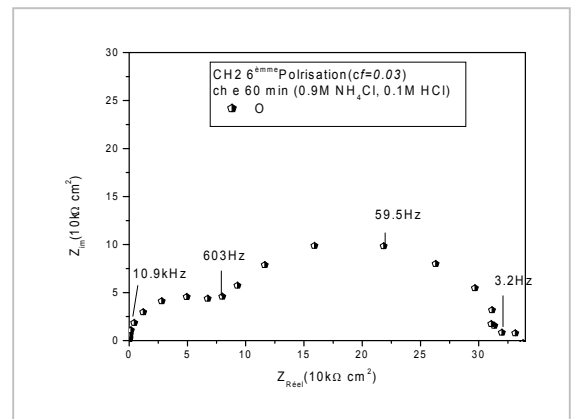
d)



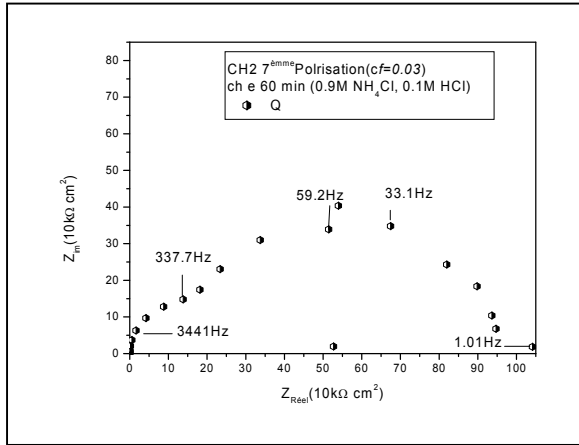
e)



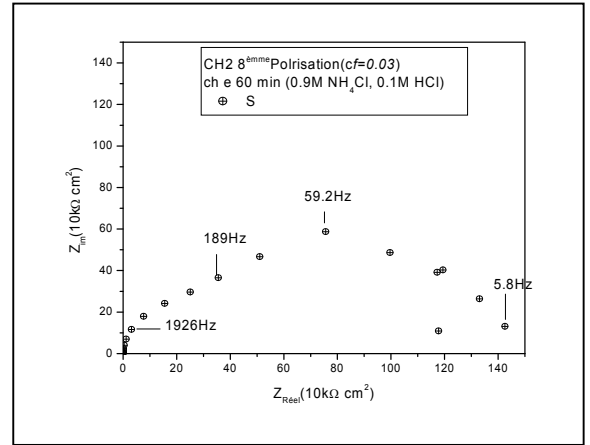
f)



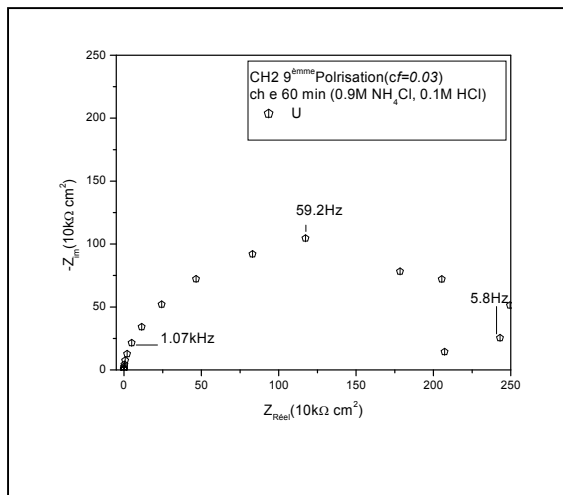
g)



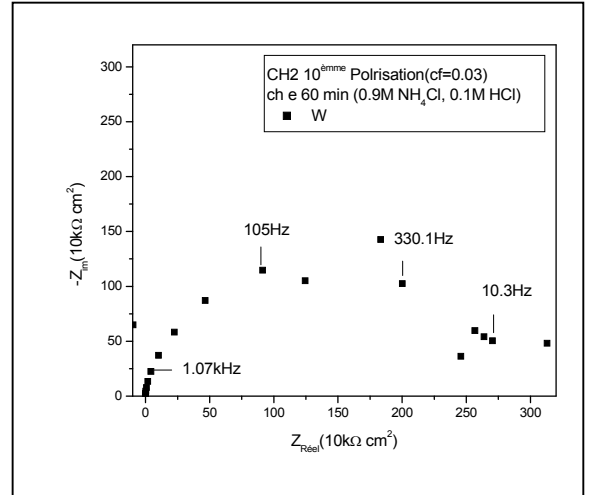
h)



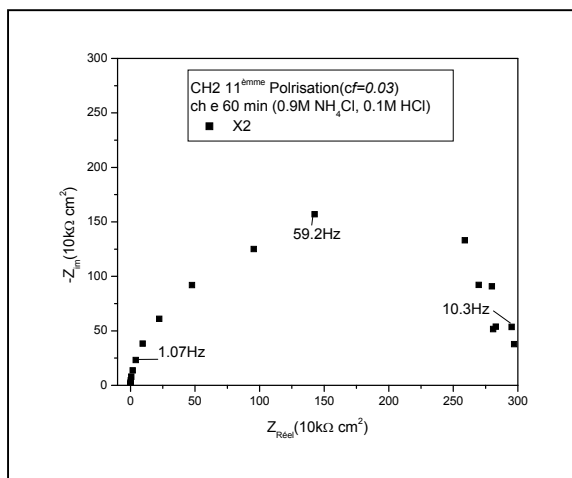
i)



j)



k)



1112ch1										
Polarisation	$R_S(k\Omega/cm^2)/Précision$		$R_1(k\Omega/cm^2)/Précision$		$C_1(nF/cm^2)/Précision$		$R_2(k\Omega/cm^2)/Précision$		$C_2(nF/cm^2)/Précision$	
1	0.5	6%	400	8%	137	5%				
2	1.3	5%	558	7%	135	3%				
3	1.7	2%	100.7	10%	135	1.9%				
4	1.59	2%	26.7	2%	120	2%				
5	0.14	40%	22.3	2.1%	91.8	3%	2.6	2%	0.790	5%
6	0.21	34%	50.6	4%	38.3	5%	8.8	3%	0.807	5%
7	0.16	42%	200	3.5%	15.3	5%	30.2	3%	0.746	2.9%
8	0.16	38%	385	3.9%	8.09	4.9%	90	3%	0.719	2%
9	0.16	58%	1000	4%	2.66	10%	285	10%	0.819	4%
10	0.6	176%					2260	6%	0.680	5%
11	0.18	128%					2724	8%	0.627	5%

1112ch2										
Polarisation	$R_S(k\Omega/cm^2)/Précision$		$R_1(k\Omega/cm^2)/Précision$		$C_1(nF/cm^2)/Précision$		$R_2(k\Omega/cm^2)/Précision$		$C_2(nF/cm^2)/Précision$	
1	0.23	8%	1049	13%	74.4	5%				
2	0.297	9%	1043	15%	65.0	5%				
3	0.63	6%	670.0	8%	57.9	4.8%				
4	0.07	137%	135	2.1%	60.3	2.5%	1.3	7%	0.749	17%
5	0.23	34%	46.6	4%	43.6	5%	7.4	3%	0.818	4%
6	0.16	32%	225	3.5%	9.37	5%	79.8	3%	0.784	2%
7	0.14	39%	734	3.9%	4.04	5%	183	5%	0.802	2%
8	0.14	45%	1073	4%	2.82	7%	293	8%	0.808	3%
9	0.16	151%					1986	9%	0.660	5%
10	0.16	123%					2535	7%	0.625	4%
11	0.159	147%					2875	8%	0.609	4%

1212ch1										
Polarisation	$R_s(k\Omega/cm^2)/Précision$		$R_2(k\Omega/cm^2)/Précision$		$C_3(nF/cm^2)/Précision$		$R_4(k\Omega/cm^2)/Précision$		$C_5(nF/cm^2)/Précision$	
1	0.54	6%	303.5	10%	218	6%				
2	0.8	4%	61.6	3.9%	206	3%				
3	0.9	2%	19	2.5%	142	2.5%				
4	0.27	35%	13	1.8%	83	2.8%	2.2	4%	0.889	10%
5	0.2	30%	56	2.9%	15.9	6%	23.2	3%	0.769	2%
6	0.2	35%	488	3%	3.02	7%	116	8%	0.860	3%
7	0.5	157%					930	8%	0.747	7%
8	0.48	146%					1103	8%	0.674	6%
9	0.2	144%					1240	8%	0.627	6%
10	0.2	140%					1218	8%	0.594	6%
11	0.2	136%					1201	8%	0.576	6%

1212ch2										
Polarisation	$R_s(k\Omega/cm^2)/Précision$		$R_1(k\Omega/cm^2)/Précision$		$C_1(F/cm^2)/Précision$		$R_2(k\Omega/cm^2)/Précision$		$C_2(F/cm^2)/Précision$	
1	0.3	9%	1553	12%	61.7	6%				
2	0.4	8%	1391	5%	52.0	3%				
3	0.8	5%	168	5.9%	47.6	2.5%				
4	0.29	37%	37.5	4%	36.0	6.3%	4.9	5%	0.882	8%
5	0.4	28%	293	2.5%	3.85	6%	101	5%	0.959	2%
6	0.37	111%					2170	5%	0.747	3%
7	0.36	141%					2580	6%	0.701	7%
8										

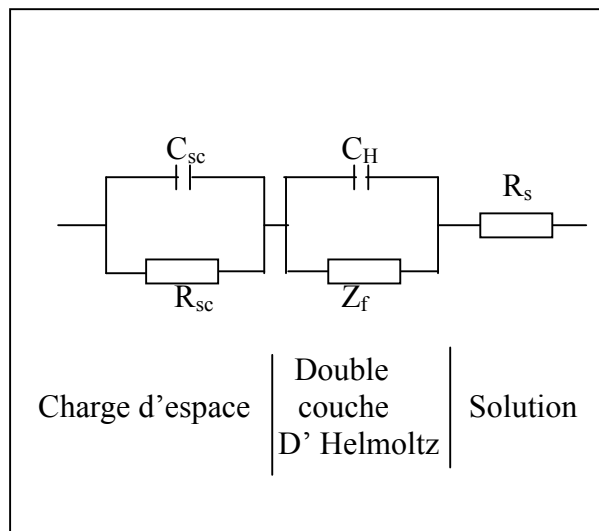




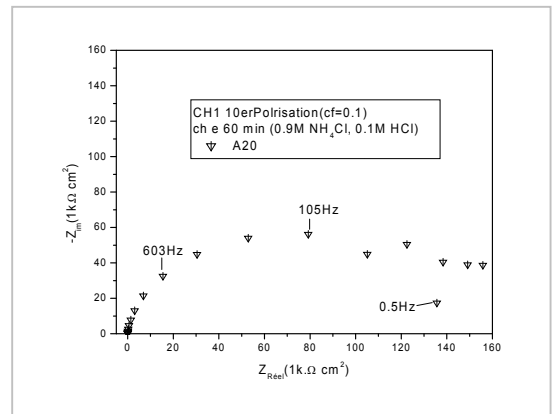
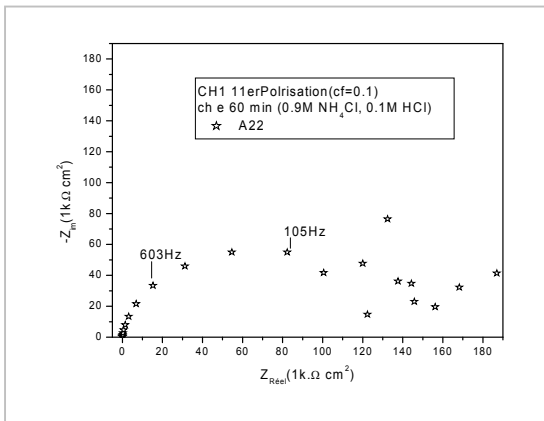
Figure ( ) le circuit équivalent conçu pour les résultats expérimentaux.  $C_{sc}$ ,  $R_s$  sont les capacité et la résistance de la charge d'espace ;  $C_H$  la capacité de la double couche de Helmholtz ;  $Z_f$  est l'impédance faradique et  $R_s$  la résistance de la solution .

Figure ( ) diagramme d'impédance de l'interface n- Si/électrolyte , au voisinage du potentiel d'équilibre au potentiel indique sur la courbe  $J(V)$  , en fonction de la concentration de HF :  
 a)  $C_f = 0.1M$  ; b)  $C_f = 0.03 M$  le potentiel de l'électrode est indiqué aux figures

-----  
 -----

figure ( ) courant potentiel de l'interface n- Si / Solution HF ; le potentiel de a-f correspond au diagramme d'impédance . dans une solution  $C_f = 0.1$

$C_f = 0.03$



**Discussion**

A l'œil nu et juste après le chargement les échantillons ne présentent aucune différence à celui non chargé mais, après des séries des cycles  $J(V)$ , les faces qui étaient en contact avec la solution ont des couleurs de reflet variées elles présentent la couleur brune, marron, verte et bleue ce qui reflète l'activité de la surfaces en vers la solution du la présence des états de surface après le chargement. Il reste à connaître la nature des ces états d'interface obtenus à la suite du chargement électrochimique. Il est très difficile de trancher en ce qui concerne la nature de ces états.

Les images données par MEB sont illustrées aux figures (IV. 7 a-e ). Ces figures montrent qu'il existe des micro fissures à la surface. Il est possible que ces micro fissures formées à la suite du chargement en hydrogène jouent le rôles des centres médiateurs par leur charge-décharge ou bien l'hydrogène confiné sous forme ( $H^-$ ) aux couches subsurfaciques. L'abondant des échantillons dans la solution rond une grande partie de ces états électriquement inactifs du fait que le courant diminue on fonction du temps d'immersion de l'échantillon dans la solution. Ce ci s'explique par l'effet que la solution abrase les couches où se trouve les centres médiateurs.

Pour un silicium de type n fortement dopé, Meek [(II .12)] établit un lien entre la densité de courant à l'obscurité et l'aspect de la surface (couleur) du silicium. Au-dessous de  $J_{crit}$ , il constate que la couche poreuse formée est de couleur brune ; Et que dans un domaine restreint au-dessus de  $J_{crit}$  et avant l'électropolissage la dissolution se produit sans formation de film, mais avec un changement d'aspect et de couleur. La surface du silicium devient rugueuse et noire.

Pou un silicium faiblement dopé, watanabé [(II.14)] observe la formation de figures de corrosion (etch pits) dans un large domaine de densités de courant différentes.

Theunissen [(II.13)] montre que, dans le silicium de type n, les couches de couleur brunes, les figures de corrosions sont les canaux se réfèrent essentiellement au même phénomène de dissolution partielle. Ces caractéristiques différentes sont attribuées à un degré d'attaque variable du monocristal.

Dans les deux cas des solutions de  $C_f$  égale à  $0.1M$  et à  $0.03M$  le diagramme d'impédance présente le même comportement : Une seule boucle capacitive pour une gamme de polarisation puis deux boucles capacitives bien distinctes. Celle qui apparaît en hautes fréquences est attribuée à la capacité de charge d'espace, alors que l'autre observée

en basses fréquences a été interprétée par la présence des états de surface [IV.26]. En fin de polarisation une seule boucle capacitive subsiste est attribuée à la relaxation des états de surface aussi [IV.27]. Il découle de ce ci que l'interface peut être représenté par deux circuits équivalents comme le montre la figure (IV.13 ). Où le premier schéma de la figure (IV.13 ) ne tient pas compte des états d'interface mais le second tient on considération l'effet des ces états de surface.

Toute variation du potentiel de l'électrode résulte en une variation du potentiel de l'interface  $d\Delta V$ . Cette chute de potentiel  $\Delta V$  est composé de deux distributions  $\Delta V_{SC}$  au sein de la charge d'espace et  $\Delta V_H$  à travers la couche de Helmholtz (voir CH I équations (I 8et 9)):

$$\Delta V = \Delta V_{SC} + \Delta V_H \quad (\text{IV. 1})$$

$$\text{Avec : } \Delta V_{SC} = V_b - V_0$$

$$\Delta V_H = V_0 - V_S \quad (\text{IV. 2})$$

$V_0$ ,  $V_b$  et  $V_S$  sont respectivement le potentiel juste à la surface du semi-conducteur, le potentiel dans le volume de semi-conducteur et le potentiel dans la solution à la fin de la couche de Helmholtz.

La relation entre les concentrations ( $n_s$  et  $n$ ) des électrons à la surface et en volume du semi-conducteur, du fait qu'on a ( $e \Delta V_{SC} = E_{C,S} - E_{C,b}$  voir CH I ), est la suivante :

$$n_s = n \exp(-e \Delta V_{SC} / kT) \quad (\text{IV. 3})$$

l'extraction d'un électron de la bande de conduction ou l'injection d'un électron dans celle-ci est immédiatement équilibré par la circulation extérieure du circuit. Ce ci signifie que la de potentiel  $\Delta V$  au sein de la charge d'espace et à travers la couche de Helmholtz ne se change pas durant ce processus de transfert direct. Si on tient compte du schéma de la figure (IV.13 a) ; la densité de courant circulant à travers la cellule électrochimique est donnée par :

$$J = J_c + J_a + \gamma_H C_{SC} (d \Delta V / dt) \quad (\text{IV. 4})$$

L'équation ( IV. 4 ) montre que la densité totale de courant est composée d'une densité de courant Faradique  $J_c + J_a$ , et d'une densité de courant dû à la charge-décharge des double couche de capacité. Cette densité de courant est donnée par  $\gamma_H C_{SC} (d \Delta V / dt)$  si on pose :

$$\gamma_H = C_H / (C_{SC} + C_H) \quad (\text{IV.5})$$

Dans le cas du transfert par médiation la localisation temporaire d'un électron en un état d'interface change la densité de charge à la surface de l'électrode et par conséquent la distribution du potentiel à travers la charge d'espace et la couche de Helmholtz. Le schéma

de la figure( IV. 13b) tient compte de cet effet. La densité de courant circulant à travers la cellule électrochimique est donnée par :

$$\begin{aligned}
 J &= J_c^{SC} + J_a^{SC} + C_{SC} (d \Delta V_{SC} / dt ) \\
 &= J_c^H + J_a^H + C_H (d \Delta V_H / dt ) \quad (IV.6)
 \end{aligned}$$

**Transfert direct des électrons**

Dans cette section la densité de courant  $J$  et le potentiel  $V$  sera discuté on tenant compte uniquement du transfert direct entre la bande de conduction et le système Redox.

La situation d'équilibre entre le système Redox et le semi-conducteur de type n est donnée par ( $E_{FRedox} = E_F^{eq}$ ) ; toute quantité à l'équilibre sera indiquée par le(super script  $^{eq}$ ). La substitution des équations (I. 25a, 35 ) dans (I.34 ) donne la densité de courant cathodique partiel à l'équilibre :

$$J_c^{eq} = - e k_c^{eq} . C_{Ox} = - e v . n_S^{eq} . C_{Ox} (4\pi k T \lambda)^{-1/2} \exp[-(E_{C,S}^{eq} - E_{Ox})^2 / 4\pi k T \lambda] \quad (IV. 7)$$

La densité de courant anodique partiel à l'équilibre est donnée par la substitution des équations (I. 25b, 37 ) dans (I.36 ):

$$J_a^{eq} = e k_a^{eq} . C_{Red} = e v . N_C . C_{Red} (4\pi k T \lambda)^{-1/2} \exp[-(E_{C,S}^{eq} - E_{Red})^2 / 4\pi k T \lambda] \quad (IV. 8)$$

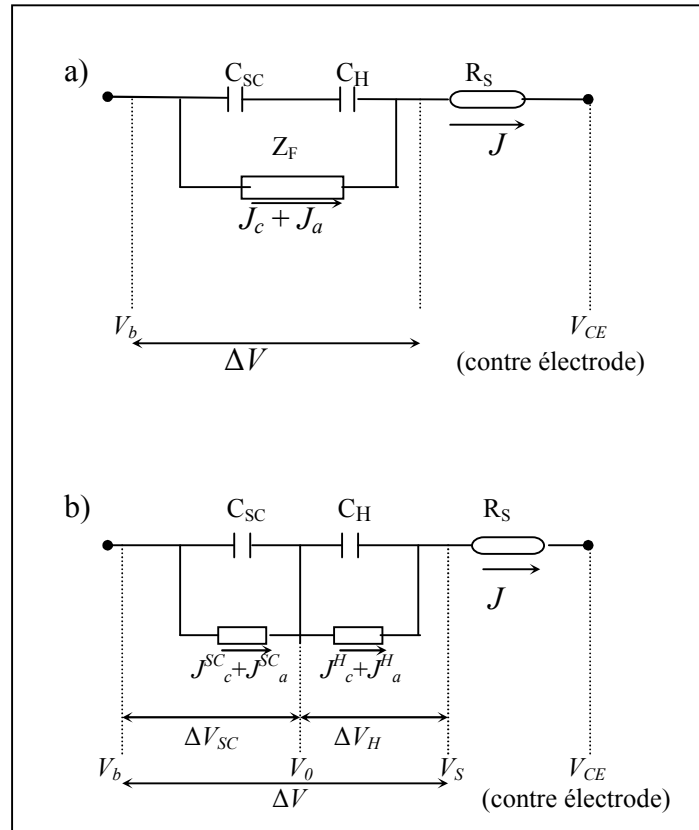


Figure IV.13 : Représentation schématique du circuit équivalent d'une électrode, semi-conductrice, de travail dans une cellule électrochimique, conçu pour les résultats expérimentaux. L'interface est constituée de la capacité de la charge d'espace  $C_{sc}$  en série avec la capacité de la double couche de Helmholtz  $C_H$ .  $C_{sc}$  et  $C_H$  sont en parallèle avec l'impédance faradique  $Z_f$ .  $R_s$  est la résistance de la solution. a) Transfert direct des électrons entre la bande de conduction et le système Redox.  $V_b$  est le potentiel au volume de l'électrode,  $V_s$  est le potentiel à la fin de la couche de Helmholtz dans la solution et  $V_{CE}$  est celui de la contre électrode. La chute de potentiel à travers l'interface est  $\Delta V$ . La densité de courant d'échange Faradique est  $J_c + J_a$ . La densité de courant totale à travers la cellule est dénotée par  $J$ ; b) Transfert des électrons entre la bande de conduction et le système Redox via les états de surface. La densité partielle de courant d'échange entre les porteurs majoritaires et les états de surface est désignée par  $J_c^{SC} + J_a^{SC}$ , alors que celle entre les états de surface et le système Redox correspond à  $J_c^H + J_a^H$ . La distribution du potentiel d'interface  $\Delta V$  entre la charge d'espace (chute de potentiel  $\Delta V_{SC}$ ) et la couche de Helmholtz (chute de potentiel  $\Delta V_H$ ) dépend de l'occupation des états de surface.  $V_0$  désigne le potentiel juste à la surface de l'électrode.

Dans le cas où  $C_{Ox} = C_{Red}$  (c'est l'oxydation du silicium : le couple redox fait partie du substrat lui même chaque atome oxydé est issu atome réduit au départ) on trouve  $-J_c^{eq} = J_a^{eq}$  si on remplace  $n_S^{eq}$  de l'équation (IV. 7) par  $N_C \exp[-(E_{C,S}^{eq} - E_{Redox})/kT]$ . Dans ce qui suit la densité absolue du courant d'échange sera dénotée comme ( $J^{eq} = -J_c^{eq} = J_a^{eq}$ ).

La relation entre la densité de courant  $J$  et le potentiel appliqué  $V$  est discuté suivant les conditions ci dessus ( $C_{Ox} = C_{Red}$  et  $J^{eq} = -J_c^{eq} = J_a^{eq}$ ) et que toute variation  $\Delta V$  du potentiel d'équilibre  $V^{eq}$  sera donnée par  $\Delta V = V - V^{eq}$ . La densité de courant  $J(V)$  obtenue à partir des équations (I. 34-37) s'écrit :

$$J(V) = [(k_a / k_a^{eq}) - (k_c / k_c^{eq})] \quad (IV. 9)$$

$$\text{Avec: } (k_a / k_a^{eq}) = [W_{Red}(E_{C,S}) / W_{Red}(E_{C,S}^{eq})] \quad (IV.10)$$

$$(k_c / k_c^{eq}) = (n_S / n_S^{eq}) [W_{Ox}(E_{C,S}) / W_{Ox}(E_{C,S}^{eq})] \quad (IV.11)$$

Le facteur  $n_S / n_S^{eq}$  sera donné par :

$$(n_S / n_S^{eq}) = \exp[-e(V_{C,S} - V_{C,S}^{eq})/kT] \quad (IV.12)$$

la variation  $\Delta V$  du potentiel sera distribuée entre la zone de charge d'espace en  $\Delta V_{SC}$  la couche de Helmholtz en  $\Delta V_H$ . Dans le cas d'un transfert direct la chute de potentiel à travers l'interface dépend uniquement de  $C_{SC}$  et  $C_H$ :

$$d(\Delta V_{SC}) = \gamma_H (d \Delta V) \quad (IV.12)$$

Pour un potentiel appliqué  $V - V^{eq}$  (avec  $\gamma_H$  est égale à 1) la variation du potentiel se fait entièrement au niveau de la zone de charge d'espace. Le niveau d'énergie  $E_{C,S}$  à la surface ne change pas avec le changement de  $V$  on aura par conséquent,  $k_a = k_a^{eq}$  et  $(k_c / k_c^{eq}) = (n_S / n_S^{eq}) = \exp[-e(V - V^{eq})/kT]$ . De l'équation (IV. 9) il découle :

$$J(V) = J^{eq} [1 - \exp[-e(V - V^{eq})/kT]] \quad (IV.13)$$

L'équation (IV.13) correspond au comportement idéal d'un semi-conducteur ; la densité du courant anodique est égale celle de l'équilibre alors que la densité du courant cathodique croît exponentiellement quant le potentiel  $V$  décroît.

### **Transfert direct des électrons via l'états d'interface**

Dans le cas du transfert des porteurs majoritaires entre la bande de conduction d'un semi-conducteur de type n et le système Redox via les états de surface. Il est nécessaire de discuter tout d'abord les conditions d'équilibre, un telle condition est illustré dans (la figure I. 5 b voir CH I) où l'énergie ( $E_S^{eq}$ ) d'un état de surface mono-énergétique est prise égale à ( $E_{F, Redox}$ ). Il est nécessaire de remarquer que c'est pas une condition préconisée pour l'équilibre. En équilibre on peut maintenir :

$$(J_a^{SC})^{eq} = (-J_c^{SC})^{eq} = (J^{SC})^{eq} \quad (IV.14)$$

$$(J_a^H)^{eq} = (-J_c^H)^{eq} = (J^H)^{eq} \quad (IV.15)$$

A partir de l'équation (IV.14) avec l'utilisation des équations (I.40-42) et à partir de (IV.15) avec l'utilisation des équations (I.41- 44) et (I.25 a-b) il découle que, à l'équilibre, l'occupation des états de surfaces est déterminée par la statistique de Fermi :

$$\theta^{eq} / (1-\theta)^{eq} = \exp[-(E_S^{eq} - E_{F,Redox})/kT]. \quad (IV.16)$$

Ce ci n'implique pas que le niveau d'énergie  $E_S^{eq}$  est nécessairement égale aux niveaux de Fermi du système Redox et du semi-conducteur.

La variation de la densité du courant d'échange entre les états, mono-énergétique, de surface et le système Redox sera une fonction de la différence entre  $E_S^{eq}$  et  $E_{F,Redox}$ . La substitution des équations (I.25 b), (I.46) et (IV.16) dans l'équation (I.45) montre que ( $J^H$ )<sup>eq</sup> comme fonction de ( $E_S^{eq} - E_{F,Redox}$ ) passe par un maximum pour ( $E_S^{eq} - E_{F,Redox} = 0$ ). Ce résultats est similaire celle qui exprime la densité du courant d'échange un métal et le système Redox [IV.28,29]. Si l'états de surface sont présent sur gamme dans la bande interdite ceux qui ont exactement la valeur  $E_{F,Redox}$  seront les dominants impliqués dans les échanges entre le semi-conducteur et le système Redox.

Il découle de l'équation ( IV.6 ) que la densité de courant faradique est donnée par :

$$J = J_c^{SC} + J_a^{SC} = J_c^H + J_a^H \quad (IV.17)$$

La fonction d'occupation  $\theta$  dérive de l'équation (I.45x) :

$$\theta = \delta[\beta_n n_S + (I_a/s) C_{Red}] \quad (IV.18)$$

dans l'équation ( IV.18 ),

$$\delta = [\beta_n n_S + (I_a/s) C_{Red} + \epsilon_n + (I_c/s) C_{Ox}] \quad (IV.19)$$

la densité de courant est obtenue par la substitution des équations (I.41-42 ) [ou (I. 43-45)] et ( IV.18-19) dans ( IV.17) :

$$J = (e s) \delta [ \epsilon_n (I_a/s) C_{Red} - \beta_n n_S (I_c/s) C_{Ox}] \quad (IV.20)$$

La discussion quantitative de la densité de courant  $J$  en fonction du potentiel  $V$  de l'électrode exige le calcul des facteurs  $\beta_n n_S$ ,  $(I_a/s) C_{Red}$  et  $(I_c/s) C_{Ox}$  en fonction du potentiel  $V$ . Puis la distribution du potentiel  $\Delta V$  à travers la zone de charge d'espace et la couche de Helmholtz est déterminée.

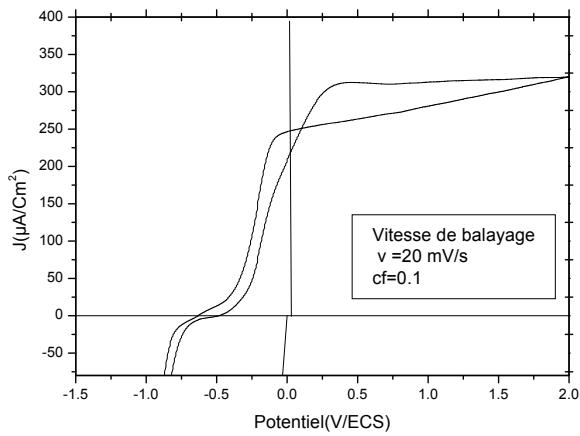
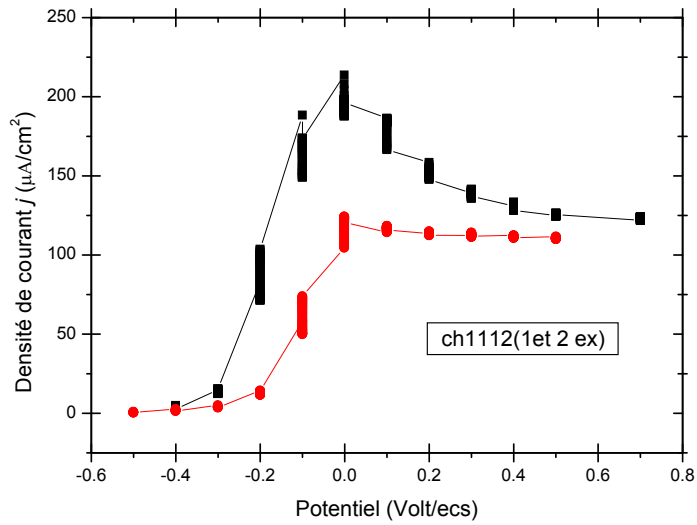
On discute premièrement le caractéristique  $J(V)$  qualitativement. Si la densité des états de surface n'est pas assez large l'occupation des ces états par les électrons n'influe la distribution du potentiel à travers la charge d'espace et la couche de Helmholtz. Ce le cas rencontré où le potentiel de circuit ouvert (  $OCP$  ) n'était pas affecté par traitement de 15 min ce qui exprime que la densité des ces états, pour le traitement de 15 min, n'était importante. Aussi, pour le traitement de 60 min, le retour du potentiel de circuit ouvert, en fonction du nombre de cycle  $J(V)$  effectué, vers celui de l'échantillon non traité ( ce retour était expliqué par l'abrasion du surface de l'échantillon par la solution  $HF$ . L'abrasion de la surface rond la densité des états de surface moins large). Dans ce cas tout changement de  $V$  se traduit une variation du potentiel à travers la zone de charge d'espace uniquement. Donc  $\beta_n n_S$  seulement dépend de  $V$ . Pour des potentiels suffisamment positifs par rapport à  $V^{eq}$ ,  $\epsilon_n$  peut être plus grande que  $\beta_n n_S$  et la densité totale du courant sera égale à la densité partielle du courant anodique qui est donnée par :

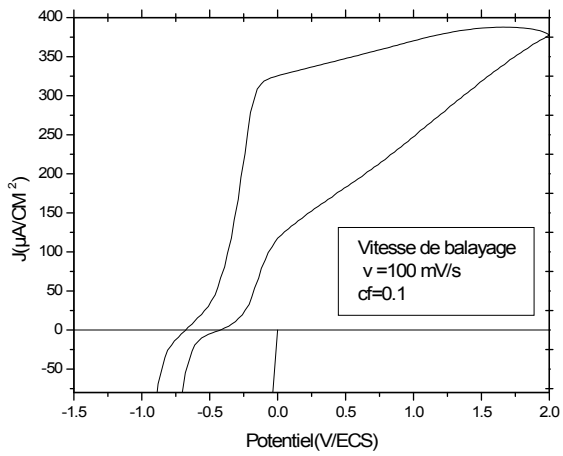
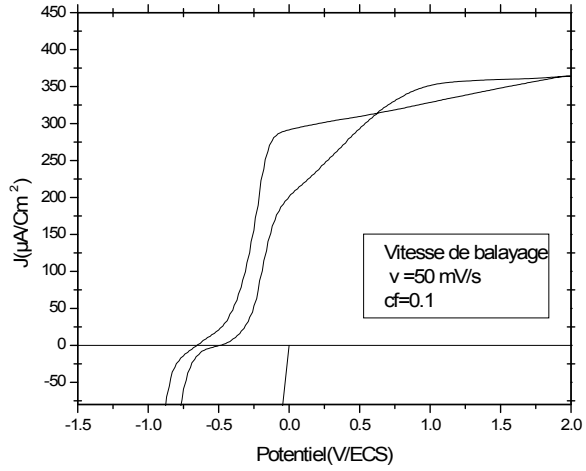
$$J = (e s) \epsilon_n (I_a/s) C_{Red} / [\beta_n n_S + (I_a/s) C_{Red} + (I_c/s) C_{Ox}]. \quad (IV.21)$$

Si le potentiel à travers la couche de Helmholtz reste constant, il découle de l'équation ( IV.21) que la densité de courant anodique est indépendante du potentiel  $V$ . ce qui a été observé dans les spectres d'impédances au delà du 7<sup>ème</sup> polarisation où on trouve une seule boucle capacitive due aux états de surfaces avec une capacité presque constante( voir tableau IV xxx).

- [IV 2] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **24**, 966 (1956).
- [IV 3] P. J. Boddy and W. H. Brattain, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 812 (1962); **112**, 1053 (1965)
- [IV 4] H. Gerischer, *Surf. Sci.*, **18**, 97 (1969).
- [IV 5] R. H. Wilson, *J. Appl. Phys.* **48**, 4292 (1977).
- [IV 6] S. N. Frank and A. J. Brad, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4667 (1977).
- [IV 7] H. Reiss, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 937 (1978).
- [IV 8] B. A. Parkinson, A. Heller, and B. Miller, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1273 (1979).
- [IV 9] D. Laser, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1011 (1979).
- [IV 10] J. Reichman, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 574 (1980).
- [IV 11] M. A. Butler and D. S. Ginley, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1273 (1980).
- [IV 12] A. J. Bad, A. B. Bocarsly, F. R. F. Fan, E. Walton, and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3671 (1980).
- [IV 13] J.-N. Chazalviel, *Surf. Sci.*, **88**, 204 (1979).
- [IV 14] J.-N. Chazalviel, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1822 (1980).
- [IV 15] J.-N. Chazalviel and T. B. Truong, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **114**, 299 (1980)
- [IV 16] J.-N. Chazalviel, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, No. 5, 963 (1982).
- [II.17] G. Oskam, P. M. Hoffmann, et P. C. Searson, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1521 (1996).
- [IV 18] P. C. Searson and X. G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2539 (1990).
- [IV 19] D. Vanmaekelbergh, *J. Electrochimica Acta*. Vol. **42**, No. 7, pp 1121-1134, 1997.
- [IV 20] D. Vanmaekelbergh, *J. Electrochimica Acta*. Vol. **42**, No. 7, pp 1135-1141, 1997.
- [IV 21] P. de Mierry, A. Etchberry, R. Risk, Etchegoin and M. Aucouturier, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 1539.
- [IV.22] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, L. Pinsard, and M. C. Bernard, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995) 941.
- [IV.23]
- [IV.24]
- [IV.25]
- [IV.26]
- [IV.27]
- [IV.28]
- [IV.29]







## INTRODUCTION

L'objectif des chapitres III et IV était de suivre, dans le noir, les différents effets de traitement soit par plasma ou par le chargement électrochimique de l'hydrogène dans le silicium de type n faiblement dopé. Les techniques de caractérisation utilisées étaient la voltamétrie (courant-tension)  $J(V)$ , la capacimétrie  $C(V)$  et l'impédancemétrie. Sous éclairage l'étude est beaucoup plus restreinte et se limite, uniquement, dans ce contexte à l'étude voltamétrique  $J(V)$  et à l'étude courant-temps  $J(t)$ .

L'objectif de ce chapitre est de dégager les différences de comportement entre les deux types de semi-conducteurs sans faire des traitements. Les traitements par plasma sont limités au silicium de type n. Une étude comparative aura lieu entre le type (p) à l'obscurité et le type (n) sous éclairage. La comparaison s'élargit par la suite aux échantillons de type (n) traités par plasma entre eux et avec celui non traité de même type.

### V.1 Comportement de Si(n) sans Hydrogène sous illumination

Pour des raisons d'aisance dans les éléments de comparaison il est commode de suivre, pour un échantillon sans traitement, le comportement de la densité de courant  $J(V)$  dans une solution de concentration fixe avec la variation de l'intensité lumineuse. L'observation se fera en suite à titre de comparaison entre un échantillon du silicium de type (n) et de type(p) pour dégager les différences entre les deux types de matériaux.

#### V.1.1 Effet de l'intensité lumineuse sur les caractéristique $J(V)$

La figure (V.1) montre les caractéristiques  $J(V)$  de l'interface  $Si(n)/HF$  de concentration en fluor égale à 0.1M, à l'obscurité et sous différentes intensités lumineuses.

On voit qu'en allant des faibles aux fortes intensités les allures des cycles changent de comportement. De ce comportement nous pouvons dégager deux types de cycle  $J(V)$  :

Aux faibles intensités lumineuses, on voit qu'un seul plateau du courant anodique qui augmente avec l'intensité de la lumière (voir figure V.1 b et c) ce plateau se forme même à l'obscurité (voir figure V.1 a). Lorsque l'intensité devient plus importante, on observe le changement de l'allure du voltamogramme qui se traduit par l'apparition de deux pics et deux paliers de courant (voir courbe d). Dans ce cas, l'allure de la courbe  $J(V)$  devient similaire à celle obtenue pour l'interface  $Si(p)/HF$  à l'obscurité où on a mis, à titre de comparaison, avec les cycles du silicium de type n un de type p qui présente les fameuses

densités  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$  et  $J_4$  où  $J_1$  et  $J_3$  sont des pics et  $J_2$  et  $J_4$  sont des paliers. Il est intéressant de dire que la surface des échantillons de type n est aussi recouverte de bulles d'hydrogène gazeux ( $H_2$ ). Restant toujours dans le cadre de comparaison avec le type p on observe un déplacement des pics  $J_1$  et  $J_3$  vers des potentiels cathodiques dans le cas du Si de type n par rapport à ceux de type p. Ceci provient de la différence entre les positions des niveaux de fermi ainsi que les potentiels des bandes plates dans les deux types de matériaux. En effet, pour une solution donnée, le potentiel de bandes plates du Si de type n est largement inférieur à celui du type p; il en résulte un déplacement du potentiel d'équilibre vers des valeurs plus négatives dans le cas Silicium de type n.

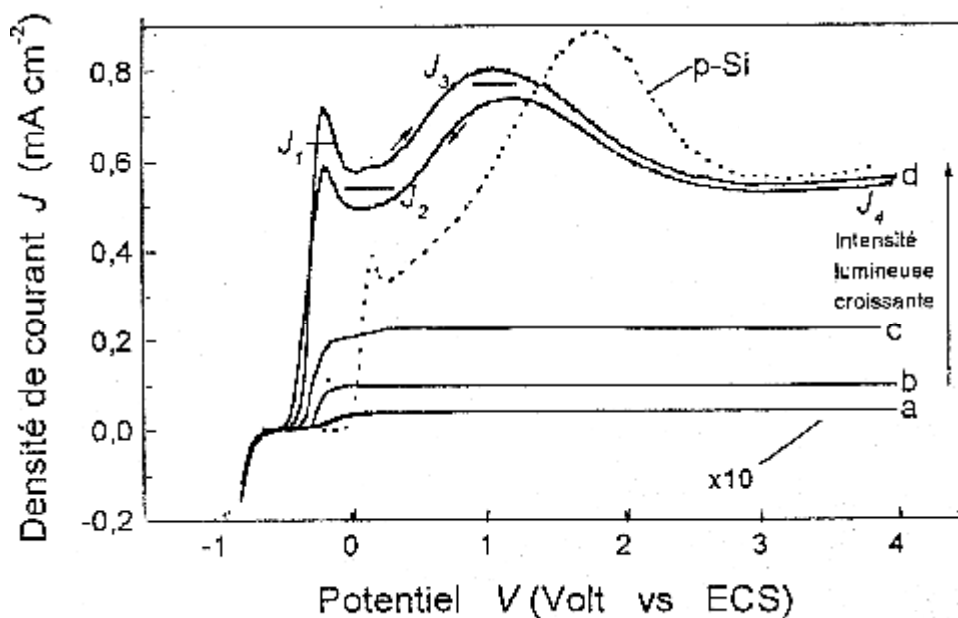


Figure ( V.1 ) : Caractéristiques  $J(V)$  d'une électrode du silicium de type n dans une solution de  $HF$  0.1M (pH  $\sim 3$ ), sous éclairement à différentes intensités lumineuses : (a) à l'obscurité, (b) et (c) sous faible intensité (d) à forte intensité. La courbe en pointillés représente la caractéristique  $J(V)$  d'une électrode de type p dans la même condition à l'obscurité. La vitesse de balayage du potentiel est de 5 mV/Seconde.

Le comportement anodique de l'interface  $Si(n)/HF$ , sous faible éclairement, est caractérisé par le phénomène de limitation du courant. Ce dernier reste limité par la concentration des trous photo-générés à la surface de l'électrode. Le modèle de dissolution du silicium se partage en deux processus. Le premier qui donne naissance à la formation d'une espèce intermédiaire de dissolution qui est  $Si(II)$ ; le second est la transformation de  $Si(II)$  par la suite au produit final  $Si(V)$ . Les électrons sont injectés dans la bande de

conduction. IL en résulte donc que quatre charges peuvent être mesurées dans le circuit externe pour chaque paire photon-trou.

Le comportement anodique de l'interface  $Si(n)/HF$ , sous fort éclairage, est caractérisé par le phénomène de suffisance et la disponibilité des trous produits par l'absorption des photons dans l'électrode. Cependant il y a aussi une limitation du courant. A titre de comparaison le palier  $J_4$  du silicium de type n est comparable à celui de type p à l'obscurité. Le courant est limité par l'apport des trous à la surface sous l'effet du champ électrique régnant dans la couche de charge d'espace. Pour la mise en évidence de cet effet on a préféré travailler en imposant les champs par la fixation du potentiel.

### V.1.2 Effet de l'imposition du potentiel d'électrode sur les caractéristiques $J(V)$

Dans ce contexte on essaie de mettre en évidence les effets de l'éclairage et celui du potentiel sur l'évolution du courant dans le temps ; pour cela on a choisi de travailler sous deux conditions différentes qui sont le faible potentiel à forte intensité lumineuse et le fort potentiel à faible intensité lumineuse.

La figure (V.2) montre l'évolution du courant en fonction du temps lors d'une polarisation de l'électrode à  $-0.3V/ecs$  sous forte intensité lumineuse et à  $2V/ecs$  sous faible intensité lumineuse.

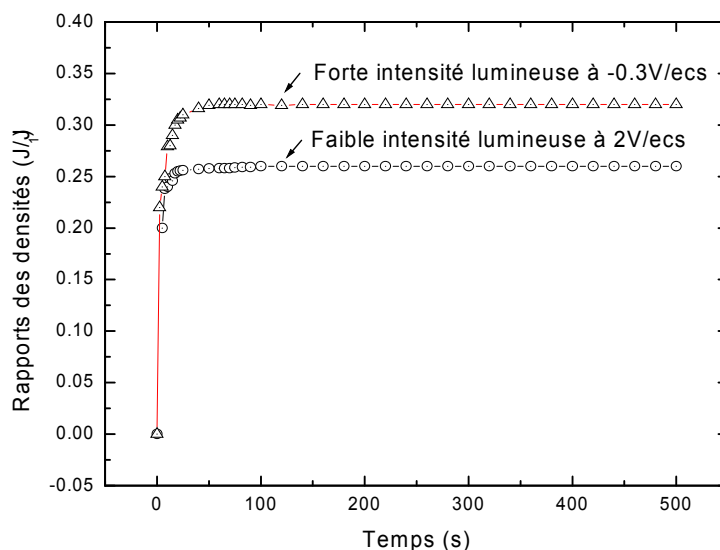


Figure ( V.2 ) : Evolution du caractéristique  $J(V)$  dans le temps d'une électrode du silicium de type n dans une solution de HF 0.1M (pH  $\sim$ 3), sous potentiel imposé.

On voit que dans les deux cas, le courant augmente dans les premiers moments de polarisation puis tend vers une valeur stationnaire. Ces valeurs stationnaires reflètent la compétition entre deux phénomènes qui sont la limitation du courant par le faible champ malgré la forte intensité lumineuse (production des paires photons-électrons) et la limitation du courant par la faible génération des paires photon-électron malgré le fort champ.

L'observation de l'échantillon durant l'expérience révèle que, dans le cas du potentiel (- 0.3V/ecs), la surface est recouverte par l'hydrogène gazeux alors que sa couleur en fin d'expérience était marron.

La dissolution se fait de façon sélective et conduit à la formation d'une surface poreuse qui reste largement recouverte par l'hydrogène pour des potentiels plus positifs que le potentiel du premier pic  $J_1$  observé dans le voltamogramme ; A partir des potentiels supérieur à  $J_3$  une couche d'oxyde prend place à la surface, par conséquent, le courant sera limité par la dissolution chimique de l'oxyde de silicium par le *HF*.

## V.2 Comportement du Si (n) Hydrogéné sous illumination

### V.2.1 Effet de plasma d'hydrogène sur les caractéristiques $J(V)$

A une intensité de lumière fixe la réponse  $J(V)$  de l'interface *Si(H)/ HF* des trois échantillons ( non hydrogéné, hydrogéné 30 minutes et exo diffusé) et à une *Cf* égale à 0.1M, est illustrée sur la figure (V.3). On voit que pour l'échantillon hydrogéné (voir figure V.3b) un rétrécissement de la plage d'existence de  $J_1$ ,  $J_2$  et  $J_3$  avec un glissement vers les potentiels négatifs de  $J_1$ , la plage de formation du silicium poreux est donc rétréci. On peut constater aussi que l'ordre de courant est amélioré ceci exprime que la participation des espèces produites par le plasma notamment (*SiH<sub>2</sub>*), par sa dissolution, subsiste même sous éclairage d'où l'augmentation de la surface effective de l'échantillon. Le plasma d'hydrogène est aussi connu par l'augmentation de la longueur de diffusion des porteurs de charge photo-généré (passivation des centres recombinants). Nous commenterons plus loin la figure (V.3c).

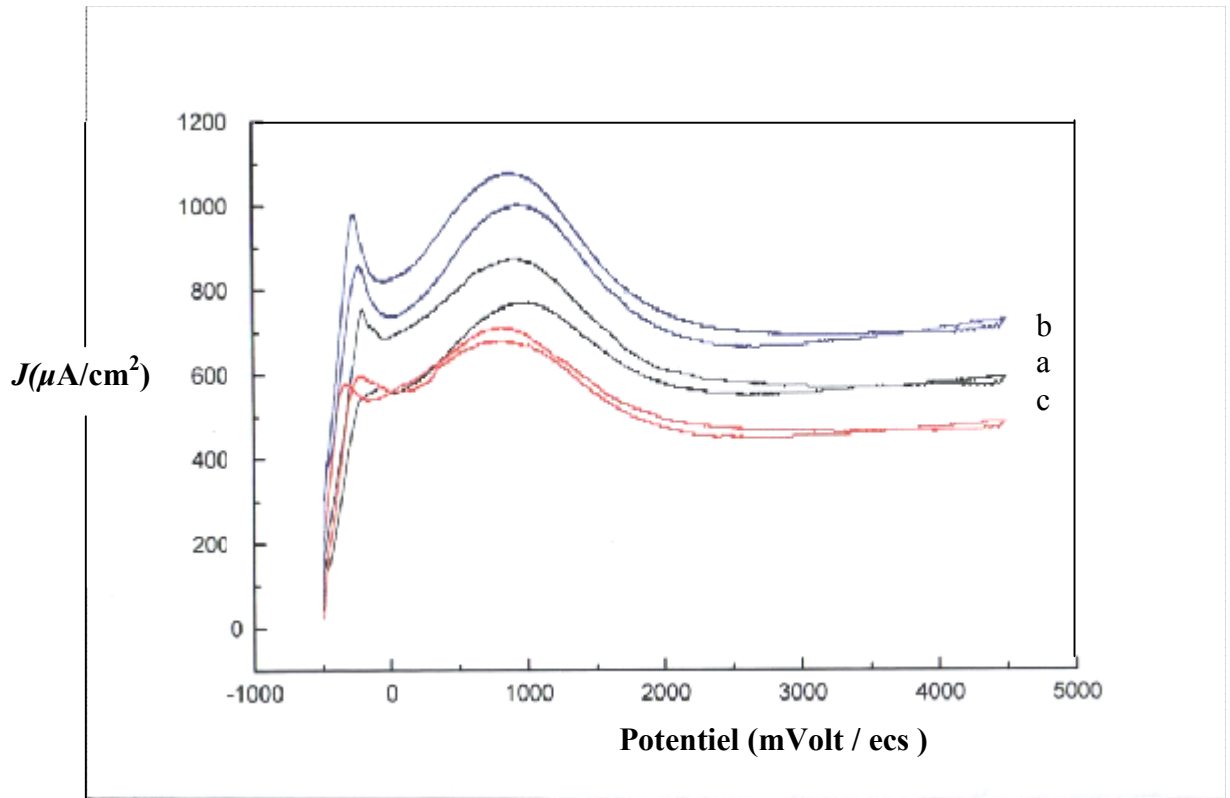


Figure ( V.3 ) : Caractéristiques  $J(V)$  des électrodes de silicium de type n non hydrogénés et hydrogéné par plasma dans une solution de HF 0.1M (pH  $\sim$ 3), sous éclairage a) non hydrogéné, b) hydrogéné 30min par plasma c) exo diffusé. La vitesse de balayage du potentiel est de 5 mV/Seconde.

### V.2.2 Effet du temps de plasma d'hydrogène sur les caractéristique $J(V)$

La figure (V.4) regroupe, dans les mêmes conditions, outre les cycles  $J(V)$  de la figure (V.3) ceux pour des traitements de 60minutes et 30 minutes.

De la figure (V.4d) on voit que pour le traitement de 60min par plasma le plateau  $J_2$  ( domaine de limitation du courant par la formation d'une couche d'oxyde) se trouve au même ordre de grandeur que  $J_1$ . Ceci reflète que la couche d'oxyde n'impose pas sa limitation au courant par sa propriété isolante. Pour l'échantillon traité pendant 20 minutes

par le plasma le courant est intermédiaire entre celui de l'échantillon traité pendant 30minutes et celui non traité.

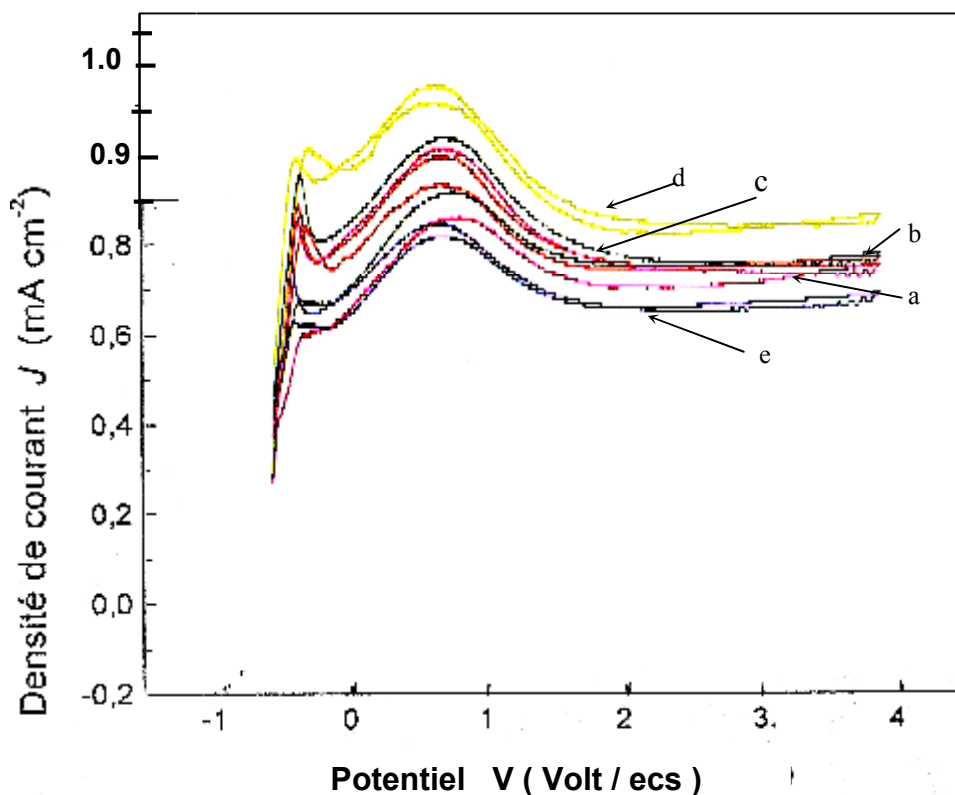


Figure ( V.4 ) : Caractéristiques  $J(V)$  des électrodes de silicium de type n non hydrogénée et hydrogéné par plasma dans une solution de HF 0.1M (pH ~3), sous éclairage a) non hydrogénée, b) hydrogéné 20min par plasma c) hydrogéné 30min par plasma d) hydrogéné 60min par plasma e) exo diffusé . La vitesse de balayage du potentiel est de 5 mV/Seconde.

Le courant en générale est amélioré après chaque traitement en comparaison avec celui de l'échantillon non hydrogéné. Quant à l'échantillon exo diffusé, le courant en grandeur se trouve diminué par rapport à celui non hydrogéné. On peut dire que l'hydrogène après son évacuation laisse des centres sous forme des pièges pour les paires photo générées en volume et des liaisons pendantes, en surface, susceptibles de former des groupements des oxydes de silicium. On aura par conséquent l'abaissement du courant tout le long du cycle ( voir figure V.3c et V.4c).

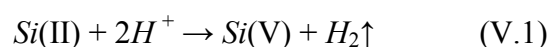


### V.3 DISCUSSION

L'interface  $Si(n)/HF$ , sans traitement, à l'obscurité et sous faible intensité d'éclairement de l'électrode, en polarisation anodique, débite un courant faible sur tout le domaine de polarisation. On peut dire que ce faible courant anodique sur tout le domaine de polarisation reflète l'absence de la dissolution de l'électrode [V.1]. Alors que pour une légère augmentation de la faible intensité lumineuse on constate une augmentation du courant qui atteint en suite un plateau de saturation. Dans ce cas, il y a une dissolution du Si à cause de la génération des paires photons-trous à la surface [V.2]. La saturation du courant provient d'une limitation du processus inter facial par le nombre de trous créés.

- Sous faible éclairement, le comportement anodique de l'interface  $Si(n)/HF$  est caractérisé par le phénomène de dédoublement et de quadruplement du courant [V.2-7]. Ce dernier reste limité par la concentration des trous photo-générés à la surface de l'électrode. Le quadruplement du courant a été expliqué selon un modèle de dissolution du silicium à quatre étapes électrochimiques [V. 5,6,8,9]. Pour chaque paire photon-trou la capture d'un trou à la surface, donne naissance à la formation d'une espèce intermédiaire de dissolution qui est  $Si(II)$ ; cette dernière se transforme par la suite au produit final  $Si(V)$ , en trois étapes électrochimiques, dans lesquelles les quatre électrons produits seront drainés dans le circuit extérieur.

Quant au dédoublement du courant, il a été expliqué par une compétition entre l'injection des électrons et la capture des trous pendant l'oxydation des intermédiaires de dissolution [V.5, 8]. Cependant, les mécanismes qui s'avèrent les plus conforme à l'expérience sont ceux qui tiennent compte de la formation de l'hydrogène [V.7, 10]. Suivant ces mécanismes, la capture d'un trou est suivie par l'injection d'un électron, ce qui est en accord avec la valeur du courant mesuré. Puis, il y a oxydation chimique de l'espèce intermédiaire  $Si(II)$  qui conduit directement au produit final de dissolution  $Si(IV)$ . Cette réaction chimique donne naissance à la formation de l'hydrogène suivant la réaction :



- Aux fortes intensités lumineuses, les trous produits par l'absorption des photons deviennent suffisamment disponibles dans l'électrode. Ainsi, dans le domaine de potentiel compris entre le potentiel libre et celui du premier pic  $J_1$ , le courant est limité par l'apport

de ces trous à la surface sous l'effet du champ électrique régnant dans la zone de charge d'espace. La dissolution se fait de façon sélective et conduit à la formation d'une surface poreuse [V.11-14] qui reste largement recouverte par l'hydrogène pour des potentiels plus positifs que le potentiel du premier pic  $J_1$ ; A partir de ces potentiels une couche d'oxyde prend place à la surface, par conséquent, le courant sera limité par la dissolution chimique de l'oxyde de silicium par le  $HF$ .

La dissolution du silicium dans ce cas conduit à une surface uniforme [V.14]. Aux fortes intensités lumineuses le comportement du silicium de type n évoque celui du type p à l'obscurité, et qu'il dépend de la valeur du potentiel appliqué. Dans ces conditions on peut dire que la formation du silicium poreux ou l'électropolissage peuvent avoir lieu suivant le potentiel imposé.

D'autre part la dissolution de silicium c'est à dire le passage de  $Si(0)$  à  $Si(V)$ , soit  $SiF_6^{2-}$  en milieu  $HF$ , devrait impliquer théoriquement quatre charges. On constate que la valence de la dissolution fournie par l'expérience reste inférieur aux prévisions théoriques. Ce résultat laisse supposer l'existence d'étapes d'oxydation chimique dans le processus de dissolution du silicium. En effet, d'après les études faites par différents auteurs le passage de  $Si(II)$  (intermédiaire divalent lié à la surface sous forme de  $SiF_2$ ) à  $Si(V)$  (produit final de dissolution sous forme de  $SiF_6^{2-}$ ) se fait plutôt par voie chimique que par injection d'électrons. La réaction chimique mise en jeu s'accompagne par la formation d'hydrogène gazeux ( $Si(II) + 2H^+ \rightarrow Si(V) + H_2\uparrow$ ) [V.1, 15].

La présence d'une telle réaction est également conforme aux résultats fournis par l'étude cinétique de la photo-dissolution anodique du silicium de type n en milieu fluorure. En effet, les valeurs des constantes de vitesse associées aux étapes d'injection d'électrons à partir de  $Si(I)$ ,  $Si(II)$  et  $Si(III)$  sont respectivement  $2.10^4 \text{ second}^{-1}$ ,  $500 \text{ second}^{-1}$  et  $0.5 \text{ second}^{-1}$  [V.8]. Ceci indique clairement que la cinétique du processus d'injection d'électrons diminue considérablement avec du degré d'oxydation de l'espèce intermédiaire. En conséquence, une réaction chimique de  $Si(II)$  avec les espèces de la solution, conduisant directement à  $Si(V)$ , est plus favorable.

Quant à l'interface  $Si(H)/HF$ , la participation des espèces produit par le plasma notamment ( $SiH_2$ ), par sa dissolution, subsiste même sous éclairage d'où l'augmentation de la surface effective de l'échantillon. Aussi l'excès d'hydrogène sous forme de  $H^-$  par sa réduction ( $H^- + H^- \rightarrow H_2\uparrow + 2e^-$  voir CH.II) fourni des électrons dans la bande de conduction. En fin il n'est pas éloigné que l'hydrogène guérisse les centres recombinant au

sein de la zone de production des paires photo-générées c'est à dire l'augmentation de la durée de vie des trous pour atteindre la surface et participe à la dissolution du silicium. Ces phénomènes subsistent le long de tout le voltamogramme. Ceci explique l'effet que les quatre pics augmentent en valeur par rapport à l'échantillon non hydrogéné.

A partir de la réponse  $J(V)$  obtenue pour l'interface  $Si(H)/HF$  à la concentration précitée ; On peut partager le voltamogramme en trois régions :

- 1) Première région ( région de silicium poreux dans le cas de type n) : elle commence à partir du démarrage du courant anodique jusqu'au premier pic ( $J_1$ ) avec un changement de l'allure de voltamogramme qui se résume en un shift vers les potentiels négatifs et un rétrécissement de la région Tafélienne. Dans cette région le courant est limité par l'apport de trous à la surface du semi-conducteur. Cette limitation du courant est due à la faible polarisation de l'interface et non pas à la lumière du fait que l'augmentation du flux lumineux ne change pas le caractère de cette première partie du voltamogramme. Les mêmes constatations subsistent en ce qui concerne le dégagement d'un gaz à partir de la surface de l'échantillon; ce gaz est attribué à l'hydrogène. Alors que la surface poreuse est beaucoup affectée par le temps d'hydrogénation. Le potentiel d'apparition de cette première région se déplace vers les potentiels supérieurs pour les échantillons hydrogénés ; quant au pic ( $J_1$ ) on remarque un déplacement vers les potentiels inférieurs ce qui entraîne un rétrécissement de cette plage où se forme le silicium poreux. Le rétrécissement du domaine de formation du silicium poreux s'explique par la participation des intermédiaires dans le transfert des charges notamment la couche négative de ( $H^-$ ) et la dissolution de l'espèce  $SiH_2$  formé aux couches subsurfaciques de l'échantillon. Aussi il n'est pas éloigné que l'hydrogène guérisse les centres recombinant au sein de la zone de production des paires photo-générées.
- 2) Deuxième région (région d'oxyde humide) : la limitation du courant au premier pic ( $J_1$ ) est due à la formation d'une couche d'oxyde. Cette couche devient de plus en plus importante en augmentant la polarisation, ce qui provoque la décroissance du courant anodique jusqu'au premier plateau ( $J_2$ ). Du fait de la présence des ions fluorures cette couche fragile se dissout facilement en provoquant la croissance du courant anodique de nouveau jusqu'au deuxième pic ( $J_3$ ). Pour une longue durée de polarisation dans cette région de potentiel la surface polarisée est exempte des pores,

et est complètement lisse et brillante. Pour les échantillons hydrogénés on remarque aussi un rétrécissement de ce plateau. La valeur du courant de ce plateau croît avec le temps d'hydrogénation; ceci s'explique par la subsistance de la réaction électrochimique proposée, dans le chapitre III, la dissolution des hydroxydes formés à partir de  $Si-H$ ,  $Si-H_2$  et  $Si-H_3$  avec l'oxygène fournissent des électrons en plus le long du domaine de polarisation anodique, aussi par le fait que la taille de pores, qui se forment le long de la première région, rend la surface de contact avec la solution plus grande (surface effective des échantillons hydrogénés). La guérison des centres recombinants par le plasma a aussi son effet.

- 3) Troisième région (région d'oxyde sec) : à partir du troisième pic le courant anodique décroît avec l'augmentation du potentiel. Cette décroissance du courant est attribuée à la formation d'une couche isolante de l'oxyde à l'interface  $Si(n)/HF$  qui limite le passage du courant à travers celle-ci. Le courant observé est le résultat de la compétition entre la formation de la couche d'oxyde et sa dissolution chimique par l'acide fluorhydrique. La surface observée dans ce cas est lisse et brillante. Dans le cas du silicium hydrogéné et du fait de l'existence de pores, la surface de contact avec la solution est plus importante. Par ailleurs il y a coexistence entre l'espèce  $SiH_2$  et  $H^-$ . L'oxydation de  $H^-$  ( $H^- + H^- \rightarrow H_2\uparrow + 2e^-$  voir CH.II) injecte deux électrons dans la bande de conduction ; cette injection et la dissolution de  $SiH_2$  s'ajoute à la dissolution du silicium pour augmenter le courant par rapport à celui observé dans le silicium non hydrogéné.

#### V. 4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence les principaux changements des caractéristiques des voltammogrammes suivant l'intensité de l'éclairement, le temps de plasma et l'imposition du potentiel de l'électrode ainsi que le type de matériaux. La photodissolution du silicium conduit suivant le potentiel imposé soit à la formation du silicium poreux ou à l'électropolissage.

Le silicium poreux peut s'obtenir de deux façons différentes par l'augmentation de l'intensité lumineuse ou par l'imposition du potentiel de l'électrode. L'effet du plasma d'hydrogène peut aussi accélérer la formation du silicium poreux et rendre le domaine de potentiel de sa production plus étroit.

Aux fortes intensités lumineuses le comportement du silicium de type n évoque celui du type p sous obscurité, et il dépend de la valeur du potentiel appliqué. Dans ces conditions on peut dire que la formation du silicium poreux ou l'électropolissage peuvent avoir lieu suivant le potentiel imposé.

Dans le cas des échantillons hydrogénés l'existence  $H^-$  et  $SiH_2$  permet par l'oxydation de la première espèce et la dissolution de la seconde, en plus de  $Si$  d'augmenter le courant par rapport à l'échantillon non hydrogéné.

Le plasma d'hydrogène est aussi connu par l'augmentation du parcours de diffusion des porteurs de charges photo-générés en passivant les centres recombinants.

**REFERECES**

- [V.1] R. Memming et G. Schwandt, *Surface Sci.*, 4, 109(1966)
- [V.2] M. Matsumura and S. R. Morrison, *J. Electrochem. Chem.*, 147(1983) 157.
- [V. 3] H. Gerischer and M. Lübke, *Electrochem. Soc.*,135 (1988) 2782 .
- [V. 4] H. Gerischer and M. Lübke, *Ber. Bunsenges. Phys Chem.*, 91 (1987)394.
- [V. 5] H. J. Lewerenz, J. Stuper, and L. M. Peter, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 1989.
- [V. 6] J. Stuper and L. M. Peter, *L. Electroanal. Chem.*, 309 (1991) 325.
- [V. 7] H. Gerischer, P. Allonnue, and V. Costa Keling, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 97 (1993) 753.
- [V. 8] L. M. Peter, A. M. Borazio, H. J. Lewerenz, and J. Stumper, *J. Electroanal. Chem.*, 290 (1990) 229.
- [V. 9] D. J. Blackwood, A. Borazio, R. Greef L. M. Peter, and J. Stumper, *Electrochimica Acta.*, 37 (1992) 889.
- [V. 10] V. Lehmann and U. Gosel, *J. Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 856.
- [V. 11] V. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2836.
- [V. 12] T. Unagami, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1990)656.
- [V. 13] M. I. J. Beale, N. G. Chew, M. J. Uren, A. G. Cullis, and J. D. Benjamin. *J. Appl. Phys. Lett.*, 56(1985)86
- [V. 14] X. G. Zhang, S. D. Collins, and R. L. Smith, *J. Electrochem. Soc.*,136(1989)1561.
- [V. 15] D.R. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, 105, (1958) 402.

## CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans cette thèse concerne l'étude des mécanismes de la dissolution anodique du silicium hydrogéné en milieu  $HF$  aqueux. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux effets des deux sortes de chargements en hydrogène sur les régimes de formation du silicium poreux et l'électropolissage.

Dans une première partie nous avons cherché à caractériser le comportement du système  $Si(n)$  /solution de  $HF$  à une concentration en fluorure fixée à  $0.03M$ , pour les trois temps de traitement par le plasma d'hydrogène. Il est montré que la dissolution anodique du  $Si(n)$  hydrogéné suivant le comportement Tafélien apparaît aux potentiels faibles; dans cette gamme de potentiel, la dissolution garde le même coefficient de transfert de charge dans les deux cas de traitements soixante minutes et trente minutes mais non pas la même concentration des espèces réactives à la surface des échantillons. Le shift du potentiel de circuit ouvert ( $OCP$ ) et la taille des pores sont liés à la différence des concentrations de espèce réactive à la surface des échantillons.

Sur une large gamme de potentiel, la dissolution de l'espèce  $SiH_2$ , suivant la réaction (i), injecte deux électrons dans la bande de conduction et augmente le courant à l'obscurité.

Un modèle a été établi pour décrire les propriétés de la couche hydrogénée du  $n-Si [111]$  de type  $n$  et le shift négatif de  $V_{fb}(H)$ .

Dans cette étude nous avons introduit les états d'interfaces produits à la suite du traitement par le plasma d'hydrogène malgré que ces états restent toujours masqués par les propriétés électriques de la couche hydrogénée.

Une étude révélatrice des états d'interfaces a fait l'objet du deuxième partie travail, dans laquelle le chargement en hydrogène des échantillons a été fait par voie électrochimique. La suivi, de ses effets, se fait par le couplage de deux techniques de caractérisation, la voltamétrie et l'impédancemétrie.

Par ces deux techniques de caractérisation utilisées nous sommes arrivés aux résultats suivant :

Pour les deux traitements de chargement électrochimique, une nette amélioration du courant anodique et un déplacement du potentiel de circuit ouvert ( $OCP$ ) dans la direction

des potentiels négatifs se produisent par rapport à ce lui de l'échantillon non traité (hydrogéné). La densité de courant, le shift du potentiel du circuit ouvert (*OCP*) et la région Tafélienne sont liés aux temps de chargement en hydrogène.

Aux potentiels élevés, le courant atteint une valeur constante (de saturation) dépendant aussi du temps de traitement. Un rétrécissement de la zone transitoire est observé.

Pour un traitement donné, la densité de courant est liée à la concentration en fluorure dans la solution. Cette limitation du courant est liée aux phénomènes de diffusion. La région Tafélienne s'élargie en fonction de la concentration en ion fluorure dans la solution.

La cinétique de transfert à l'interface est due à la participation des états d'interface créée par le chargement électrochimique et qui jouent le relais ou le rôle d'un médiateur entre l'électrolyte et le semi-conducteur.

L'effet du vieillissement de l'échantillon dans la solution se traduit par une diminution du courant due à la disparition de certains nombres des états d'interface.

En ce qui concerne les états d'interface et leur (charge-décharge) on a utilisé l'impédancemétrie à basse fréquence pour les mettre en évidence.

-L'interface a en générale deux comportements dont le premier est l'apparition d'une seule boucle capacitive jusqu'au fin de zone de formation du silicium poreux. Cette boucle est associée à la zone de charge d'espace, elle se produit à hautes fréquences. Au-delà de certain potentiel apparaît une deuxième boucle capacitive entière ; Cette boucle est associée aux états de surface. Elle subsiste jusqu'à la fin de polarisation en se mêlant tout d'abord avec celle de hautes fréquences.

-Le comportement de l'interface, dans les deux solutions de différente  $C_f$ , est pratiquement le même. Un élargissement du domaine de potentiel de coexistence de deux boucles de basses et hautes fréquences est observé pour la solution de  $C_f$  égale à  $0.03M$ .

-L'effet du vieillissement de l'échantillon dans la solution se traduit par un rétrécissement du domaine de coexistence de deux boucles capacitatives dû à la disparition de certains nombres des états d'interface.

Une discussion qualitative d'un modèle pour les états de surface produit à la suite des chargements électrochimiques a été évoquée.

Quant au comportement du silicium hydrogéné sous éclairage, nous avons mis en évidence les principaux changements des caractéristiques des voltampérogrammes



suivant l'intensité de l'éclairement, le temps de plasma et du potentiel imposé à l'électrode ainsi que le type de matériaux. La photo-dissolution du silicium conduit suivant le potentiel imposé soit à la formation du silicium poreux où à l'électropolissage.

Le silicium poreux peut s'obtenir de deux façons différentes par l'augmentation de l'intensité d'illumination ou par l'imposition du potentiel de l'électrode. Aussi l'effet du plasma d'hydrogène peut accélérer la formation du silicium poreux et rendre le domaine de potentiel de sa production étroit.

Aux fortes intensités lumineuses le comportement du silicium de type n évoque celui du type p sous obscurité

Pour les échantillons hydrogénés, du fait que la taille de pores laisse la surface de contact avec la solution plus grande et du fait de la coexistence de la couche ( $H^-$ ) et l'espèce  $SiH_2$  dont le premier par son oxydation ( $H^- + H^- \rightarrow H_2\uparrow + 2e^-$ ) injecte des électrons dans la bande de conduction, le second par sa dissolution participe, en plus de celle de  $Si$ , à l'augmentation du courant par rapport à l'échantillon non hydrogéné.

Le plasma d'hydrogène est aussi connu par l'augmentation du parcours de diffusion des porteurs de charges photo-générés en passivant les centres recombinants.

## BIBLIOGRAPHIE

### CHAPITRE I

### CHAPITRE II

- [II 1] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 52, 313, (1974).
- [II 2] S. Trasatti, *J. Chem. Phys.*, 69, 2938, (1979).
- [II 3] R. Gomer and G. Tryson, *J. Chem. Phys.*, 139, 1, (1982).
- [II 4] S. M Sze, J. Wiley et Sons, *Physics of semi-conductors Devices* 2<sup>ème</sup> Edition, New York, (1981).
- [II 5] J.R. Macdonald (Ed), *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
- [II 6] M. Pourbaix *Atlas d'équilibre électrochimiques à 25°C*. Gauthier-Villars et Cie, Ed., Paris (1963).
- [II 7] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57 ( 1990) 1046 .
- [II 8] V. Lehmann, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 58 ( 1990) 856.
- [II 9] M. Yamana, N. Kashwazaki, A. Kinoshita, T. Nakano, M. Yomamoto, and C.W Walton, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3842 (1990).
- [II 10] R. L. Smith, S.-F. Chang, and S. D. Collins, *sensors and actuators*, A23 (1990) 825.
- [II 11] R. S. Blewer, S. S. Tsao, M. E. Tracy, and G. Gutierrez, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1988) 477.
- [II 12] J. L Delnes, S.-M. Ku ,R., Ponomiak, and P. J. Tsang , US. Patent N°. 4, 028, 149 (June 7, 1977).
- [II 13] Y. Duvaut-Herrera, N. Jaffrezic-Renaut, P. Clechet, J. Srpinet, and D. Morel, *colloid. Surf.*, 50(1990) 197.
- [II. 14] D.R. Turner , *J. Electrochem. Soc.*, 105, 402 (1958).
- [II. 15] K.H. Beckmann, *Surface Sci.*, 3, 314 (1965).
- [II. 16] R. Memming et G. Schwandt, *Surface Sci.*, 4, 109 (1966)
- [II. 17] R. L. Meek , *J. Electrochem. Soc.*, 118 , 437 (1971).
- [II. 18] a) M. J. J. Theunissen , *J. Electrochem. Soc.*, 119 , 351 (1972);  
b) M. J. J. Theunissen , J. A. Appels, et W. H. C. Verkuylen, *J. Electrochem. Soc.*, 117 , 959 (1970).
- [II. 19] Y. Watanabe, Y. Arita , T. Yokoyama et Y. Igarashi , *J. . Electrochem. Soc.*, 122 , 1351 (1975).

- [II. 20] Y. Arita et Y. Sunohara, *J. Electrochem. Soc.*, 124 , 285 (1977).
- [II. 21] a) T. Unahami et M. Seki , *J. Electrochem. Soc.*, 125 , 1339(1978).  
b) T. Unahami, J. . *Electrochem. Soc.*, 127 , 476(1980).
- [II. 22] A. Uhlir, *Bell Syst . Tech. J.*, 35, 333 (1956).
- [II. 23] D. Baker et J.R. Tillman , *Solid State Electronics*, 6, 589 (1963).
- [II. 24] M. V. Sullivan , D.L. Klein ,R. M. Finne , F.A. Pompliano et G.A Kolb, *J. Electrochem . Soc .* , 110,412(1963).
- [II. 25] H.J.A. van Dijk et J. de jone , *J. Electrochem. Soc.*, 117, 553 (1970).
- [II. 26] R.L. Meek, *J. Electrochem . Soc .* , 118, 1241(1971).
- [II. 27] M. Matsumura et S.R. Morrison , *J. Electroanal. Chem.*, 144, 113(1983).
- [II. 28] H. Gerischer et M. Lübke , *Ber . Bunsenges . Phys . Chem .* , 91, 394(1987),  
et *J. Electroanal. Ssoc .* , 135,2782(1988).
- [II. 29] H.J. Lewerenz , J. Stumper et L.M .Peter. *Phys . Rev . Lett.*, 61 , 1989(1988).
- [II. 30] L. M. Peter , A.M. Borazio, H.J. lewerenz et J. Stumper, *J. Electroanal. Chem.*, 290, 229 (1990).
- [II. 31] J. S. Judge, *J. Electrochem. Soc.*, 118 , 1772 (1971).
- [II. 32] E. Yablonovitch , D. L. Allara , C.C. Chang, T. Gmitter et T.B . Bright , *Phys Rev . Lett.*, 57 , 249 (1986).
- [II. 33] V. A. Burrows, Y.J. Chabal , G.S. Higashi, K. Raghavachari et S. B. Christman, *Appl. Phys . Lett.*, 53, 998 (1988).
- [II. 34] A. Venkateswara Rao , F. Ozanam et J.-N. Chazalviel , *J. Electrochem . Soc.*,  
138, 153 (1991).
- [II. 35] V.Lehmann, *J. Electrochem . Soc.*, 140, (1993) 2836.
- [II. 36] M. Matsumura et S.R. Morrison , *J. Electroanal. Chem.*, 147, 157 (1983).
- [II.37]M. J. E. Eddows, H. J. Lewerenz and C. Pettenkofer, *Phys Rev. B*41 (1990)  
1592.
- [II. 38] H. Robins, B. Schartz, *J. Electrochem . Soc.*, 106 (1959) 505 ; *ibid.*, 107  
(1991) 108; *ibid.*, 108, (1961) 365.
- [II. 39] J-N.Chazalviel, M. Etman and F. Ozanam, *J. Electroanal. Chem.*, 297, 533  
(1991).
- [II. 40] D.R. Turner , *J. Electrochem. Soc.*, 107, 810 (1960).
- [II. 41] R. Memming and G.Schwandt, *Surf. Sci.* , 4 (1966) 109.

- [II. 42] S. Christophe, Thèse de doctorat es Science de l'université de Joseph Fourier-Grenoble1(1992).
- [II. 43] J.-N. Chazalviel, J. Electrochem. Soc., **129**, No. 5. 963 (1982).
- [II.44] G. Oskam, P. M. Hoffmann, et P. C. Searson, Phys. Rev. Lett., 76 , 1521(1996).
- [II.45] D.Vanmaekelbergh, J. Electrochimica Acta. Vol. **42**, No. 7, pp 1121-1134, 1997.
- [II.46] D.Vanmaekelbergh, J. Electrochimica Acta. Vol. **42**, No. 7, pp 1135-1141, 1997.
- [II. 47] M. J. J. Theunissen , J. Electrochem. Soc., 119 , 351 (1972).
- [II.48]M. J. J. Theunissen , J. A. Appels, et W. H. C. Verkuylen, J. Electrochem. Soc.,117, 959 (1970).
- [II. 49] H. Gerischer et M. Lübke , Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92, 573 (1988).
- [II. 50]M. J. E. Eddows, J. Electroanal. Chem., 280, 297 (1990).
- [II. 51]M. J. E. Eddows, J. Electrochem. Soc.,137, 3514 (1990).
- [II. 52]V.Lehmann, et H. Föll, J. Electrochem. Soc., 135, 2831 (1988).
- [II. 53] V.Lehmann, et H. Föll, J. Electrochem. Soc., 137, 653 (1990).
- [II 54] P. C. Searson and X. G. Zhang, J. Electrochem. Soc., 138, 2539 (1990).
- [II 55] X. G. Zhang, S. D. Collins et R. L. Smith J. Electrochem. Soc., 136, 1561 (1989).
- [II 56] P. C. Searson, J. M Macaulay et S. M Prokes, J. Electrochem. Soc., 139, 3373 (1990).
- [II. 57] J-N.Chazalviel et F. Ozanam, J. Electrochem. Soc., 139, 2501 (1992).
- [II. 58] J-N.Chazalviel, F. Ozanam et Ber Bunsenges Phys. Chem., 96, 1809 (1992).

### **CHAPITRE III**

- [III 1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57 ( 1990) 1046 .
- [III 2] V. Lehmann, U. Gösele, Appl. Phys. Lett. 58 ( 1990) 856.
- [III 3]V. A. Myamlin and Y. V. Pleskove, Electrochemistry of Semiconductors, Plenum press, New York (1969).
- [III 4] S. M. Sze, Physics of Semiconductors Devices, Wiley Interscience, New York (1969).
- [III 5] V. Lehmann. J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 2836.

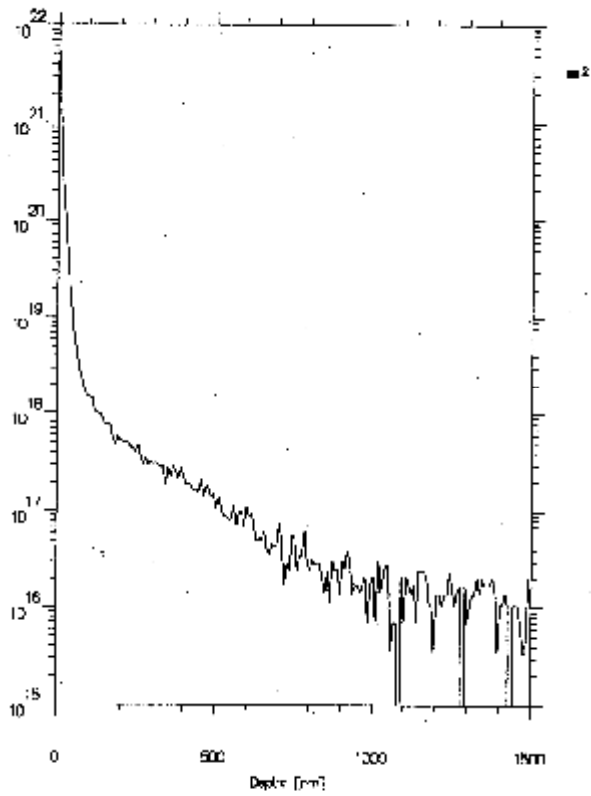
- [III 6] M. Matsumura and S.R Morrison, *J. Electroanal. Chem.*, 147 (1983) 157.
- [III 7] M. J. E. Eddewes, H. J. Lewerenz and C. Pettenkofer, *Phys. Rev. B* 41 (1990).1592.
- [III 8] L. M. Peter, A. M. Borazio, H. J. Lewerenz, and J. Stumper, *J. Electroanal. Chem.*, 290 (1990) 229.
- [III 9] M. SAFI, "Etude électrochimique et spectroscopique du décapage du Silicium en milieu fluorure : Chimie de surface et réaction interfaciales" Thèse de doctorat, Université Ibn Toufaïl (2000).
- [III 10] D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 402.
- [III 11] R. Memming and G.Schwandt, *Surf. Sci.* , 4 (1966) 109.
- [III 12] I. Ronga, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, and A. Halimaoui, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1403.
- [III 13] I. Ronga-Lefebvre, Ph .D. Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble (1991).
- [III 14] P. C .Searson and X. G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1990)2539.
- [III 15] S. F. Chuang and R. L. Smith, in *Proceedings of the IEEE Workshop on solid-state Sensors and Actuators*, p. 151, Hilton Head, SC (1988).
- [III 16] Y. Arita and Y. Sunohara, *J. Electrochem. Soc.* , 124 (1977) 285.
- [III17] T. Unagami and M. Seki, *J. Electrochem. Soc.* , 125 (1978) 1389.
- [III18] J. N. Chazalviel, M. Etman and F.Ozanam, *J. Electroanal. Chem.*, 297 (1991) 533.
- [III19] A. Belaidi, J. N. Chazalviel, F. Ozanam, O. Gorochoy, A.Chari, B. Foutouhi and M. Etman, *J. Electroanal. Chem.*, 444(1998) 55.
- [III 20] H. H. Hassan, J.N. Chazalviel, M. Neuman-Spallart, F.Ozanam and M. Etman., *J. Electroanal. Chem.*, 381 (1995) 211.
- [III21] E.Yablonovitch, D. L. Allara, C.C. Chang,T. Gmitter and T.B.Bight, *Phys.Rev Lett.*, 57, 249 (1986).
- [III22] V. A. Burrows, Y.J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari and S.B. Christman, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 998 (1988).
- [III 23] A. Venkateswara Rao, F.Ozanam, and J. N. Chazalviel, *J. Electrochem.Soc.*, 138, 153 (1991).
- [III 24] P. de Mierry, A. Etchberry, R. Risk, Etchegoin and M. Aucouturier, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 1539.

- [III 25] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, L. Pinsard, and M. C. Bernard, Appl. Phys. Lett., 67(1995) 941.
- [III 26] V. Parkhutik and E. Andrad Ibara, Materials Science and Engineering B58 (1999) 95.
- [III 27] H. Gerischer and M. Lubke, Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 91 (1987) 394.
- [III 28] P. Allongue, V. Costa-Kieling, and H. Gerischer, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 1018.
- [III 29] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, L. Pinsard, and M. C. Bernard, Appl. Phys. Lett., 67 (1995) 941.
- [III 30] N. M. Johnson and C. Herring, Phys. Rev. B38 1581(1988).
- [III31] A. J. Tavendale, D. Alexiev and A. A. Williams, Appl. Phys. Lett., 47 (1985) 317.
- [III32] A. J. Tavendale, A.A. Williams, D. Alexiev and S. J. Pearton, Proc. Mater. Res. Soc. Symp., 59 (1986) 469.
- [III33] J. Rappich and H. J. Lewerenz, Thin Solid Films, 276 (1996) 25.
- [III34] J. Rappich and H.J. Lewerenz, Electrochem. Soc. , 142 (1995) 1233.
- [III35] J. A. Nelder and R. Mead, Computer Journal., 7 (1965) 308.
- [III36] H. W. Press, P. B. Flannery, A. S. Teukolsky and W. T. Vetterling Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing; Cambridge University Press, 289 (1987).

## REFERECES

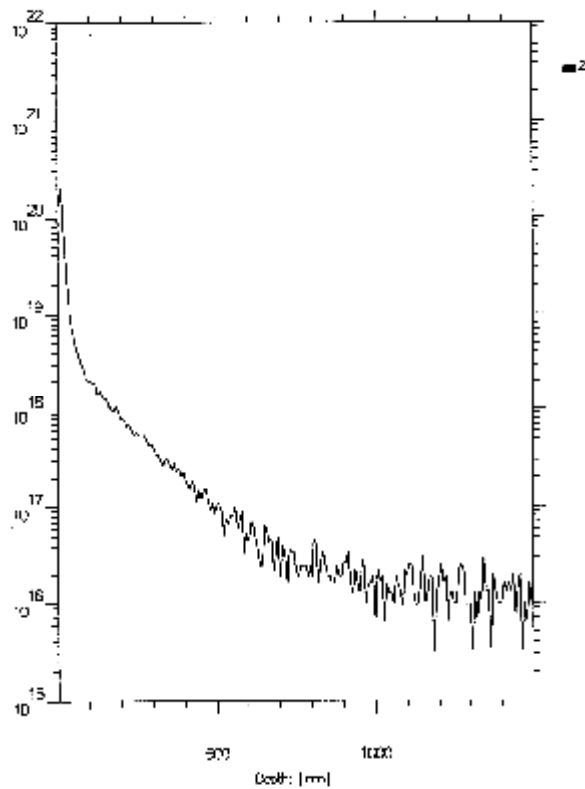
- [V.1] R. Memming et G. Schwandt, Surface Sci ., 4, 109(1966)
- [V.2] M. Matsumura and S. R. Morrison, J. Electrochem. Chem., 147(1983) 157.
- [V. 3] H. Gerischer and M. Lübke , Electrochem. Soc.,135 (1988) 2782 .
- [V. 4] H. Gerischer and M. Lübke, Ber. Bunsenges .Phys Chem. , 91 (1987)394.
- [V. 5] H. J. Lewerenz , J. Stuper, and L. M. Peter , Phys .Rev. Lett. 61 (1988) 1989.
- [V. 6] J. Stuper and L. M. Peter, L. Electroanal. Chem., 309 (1991) 325.
- [V. 7] H. Gerischer, P. Allonnue, and V. Costa Keling, Ber. Bunsenges. Phys. Chem ., 97 (1993) 753.
- [V. 8] L. M. Peter, A. M. Borazio, H.Jlewerenz , and J. Stumper, J. Electroanal. Chem., 290 (1990) 229.
- [V. 9] D. J. Blackwood, A. Borazio, R. Greef L. M. Peter, and J. Stumper, Electrochimica Acta., 37 (1992) 889.
- [V. 10] V. Lehmann and U. Gosel, J. Appl. Phys . Lett. 58 (1991) 856.
- [V. 11] V. Lehmann, J. Electrochem. Soc ., 140 (1993) 2836.
- [V. 12] T. Unagami, J. Electrochem. Soc ., 127 (1990)656.
- [V. 13] M. I. J. Beale, N. G. Chew, M. J.Uren, A. G. Cullis, and J. D. Benjamin. J. Appl. Phys. Lett., 56(1985)86
- [V. 14] X. G. Zhang, S. D. Collins, and R. L. Smith, J. Electrochem.Soc.,136(1989)1561.
- [V. 15] D.R. Turner , J. Electrochem. Soc., 105, (1958) 402.

[Amplitude]



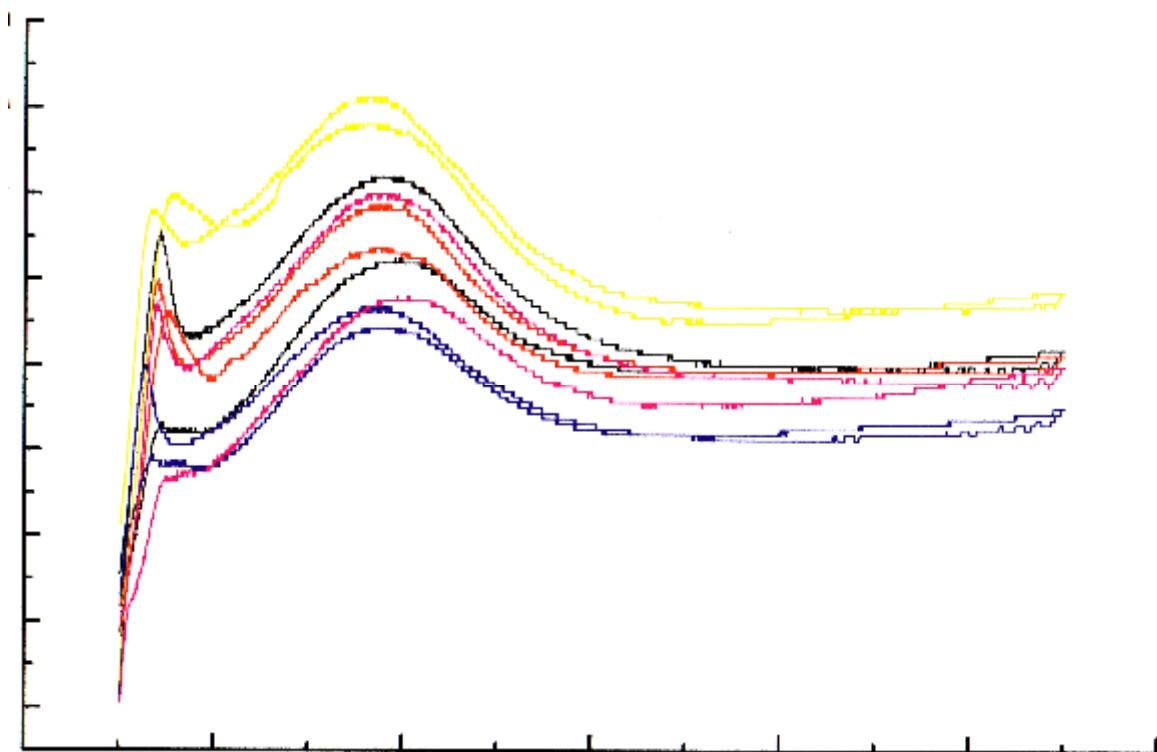
SPC2031.dp 04.12.05

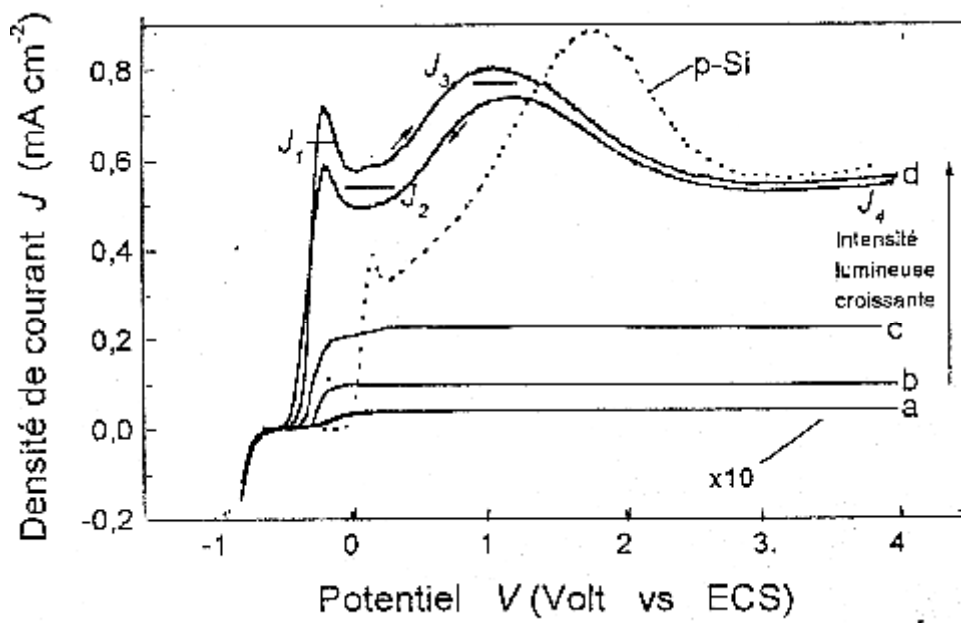
[Amplitude]



SPC2032.dp 04.12.05







INPE Meubler-Bellevue SO2 Decharge (800 120 degre 01) SIPCzD11.db

(A/cm²)

(V)

