

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENNE (U.S.T.H.B)**

FACULTE DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Matériaux

Par : El Mahdi MEDIA

Sujet :

**ANALYSE DE L'ABSORPTION INFRAROUGE DE LA
SURFACE DE SILICIUM EN CONTACT D'UNE SOLUTION
FLUOREE SOUS POLARISATION**

Soutenu publiquement le 13/ 02 / 2008, devant le jury composé de :

-F. BOUBNIDER	Professeur (USTHB)	Président
-R. OUTEMZABET	Maître de conférences (USTHB)	Directeur de thèse
-N. KESRI	Professeur (USTHB)	Examineur
-A. GOURARI	Maître de conférences (USTHB)	Examineur
-A. ZOUAOUI	Maître de conférences (USTHB)	Examineur

À ma mère

Mon père

Mes frères et sœurs ...

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de physique des semiconducteurs de la faculté de physique de l'USTHB.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et mon profond respect ainsi que mes plus vifs remerciements à madame R. OUTEMZABET, pour avoir accepté de m'encadrer dans ce travail, pour m'avoir dirigé tout au long de la préparation de ce mémoire, ses sérieux conseils, Ses compétences scientifiques et sa disponibilité m'ont beaucoup aidé à mener à terme les travaux,

Je souhaite aussi remercier Monsieur F. BOUBNIDER pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Je lui présente toute ma reconnaissance ainsi que mon respect.

Je voudrais aussi remercier Mlle N. KESRI pour s'être intéressée à ce travail et avoir accepté de faire partie du jury.

Je suis reconnaissant à Monsieur A. GOURARI pour avoir bien voulu faire partie du jury de ce mémoire.

Monsieur A. ZOUAOUI, m'a fait l'honneur d'avoir accepter d'examiner mon travail, je le remercie vivement.

Je tiens également à témoigner l'expression de ma gratitude à mes amis ainsi qu'à toutes les personnes que j'ai eu la chance de connaître et de côtoyer durant mon cursus universitaire.

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE	1
Historique de l'électrochimie du silicium	1
Motivation	2

Chapitre I - Définition d'un électrolyte et propriétés cristallographiques du silicium

I-1 Introduction	6
I-2) Solution d'électrolyte	6
I-3) Conductivité d'une solution HF en fonction de la concentration	7
I-4) Définition des espèces Oxydantes Ox et Réductrices Réd	8
I-5) Bandes d'énergies d'un électrolyte	8
I-6) Propriétés cristallographiques des semiconducteurs	8
I-7) Propriétés chimiques du silicium	10
I-8) Diagramme des bandes énergétiques	11
I-9) Zone de Brillouin	11
I-10) Structure des bandes d'énergie dans les trois orientations cristallographiques.....	13

Chapitre II - Jonction Semiconducteur/Électrolyte.

II-1) Introduction	15
II-2) Etat de charges à l'interface semiconducteur/électrolyte	15
II-3) Réaction d'oxydo-réduction	16
II-4) Diagramme énergétique de l'interface semiconducteur/électrolyte	17
II-5) Caractéristique courant-tension de la jonction semiconducteur/électrolyte	18

II-5-a) Comportement électronique à l'interface silicium/électrolyte	18
II-5-b) Caractéristiques I-V de la jonction silicium/électrolyte dans un électrolyte fluorhydrique	19
II-6) Comportement de la jonction silicium/électrolyte sous rayonnement Infrarouge	21
II-6-a) Introduction	21
II-6-b) Spectroscopie Infra Rouge de surface à transformée de Fourier.....	21
II-6-c) Absorption Infrarouge de surface....	22
II-6-d) Polarisation S et P du faisceau infrarouge.....	23
II-7) Spectroscopie Infra Rouge de surface à transformée de Fourier en mode ATR	23
II-7-a) Description de la méthode ATR	23
II-7-b) Modes vibrationnels des groupements atomiques.....	24
 <i><u>Chapitre III - Etude mathématique</u></i>	
III-1) Introduction	25
III-2) Ajustement d'un modèle aux observations	25
III-3) Moindres carrés et loi de distribution normale	26
III-4) Modèles non-linéaires et Méthode de Levenberg-Marquardt	26
III-4-a) Minimisation d'une forme quadratique et d'une forme quelconque	26
III-4-b) Gradient et Hessien du χ^2	27
III-5) Développement mathématique	28
III-6) Procédure de calcul	29
 <i><u>Chapitre IV - Résultats et Discussion</u></i>	
IV-1) Introduction	31

IV-2) Morphologie de la surface de silicium en contact d'une solution HF après	
anodisation	31
IV-2-a) Détails expérimentaux.....	31
IV-2-b) Résultats obtenus.....	31
IV-2-c) Vitesse de dissolution en fonction de l'orientation.....	33
IV-3) Mesures d'absorbances infrarouges en mode ATR	34
IV- 3-a) Procédure expérimentale.....	34
IV-3-b) Spectres d'absorbances infrarouges en mode ATR en polarisation	
P et S du faisceau infrarouge.....	34
IV-4) Résultats des mesures d'absorbances infrarouges en mode ATR	37
IV-4-a) Spectres d'absorbances infrarouges en mode ATR pour deux orientations	37
IV-4-b) Spectres d'absorbances infrarouges pour la polarisation anodique	
"aller" et "retour"	39
IV-5) Etude qualitative des modes de vibration	39
IV-5-a) les modes de vibration Si-O _x	39
IV-5-b) Les modes de vibration Si-H _x	44
IV-6) Etude quantitative des espèces SiO _x	47
IV-6-a) Introduction	47
IV-6-b) Modes de vibration νSiO en polarisation S du faisceau IR	48
IV-6-c) Modes de vibration νSiO en polarisation P du faisceau IR	50
IV-7) Modes de vibration des dipôles SiH _x	54
IV-7- a) Modes de vibration νSiH en polarisation S du faisceau IR	54

IV-7-b) Comparaison des absorbances intégrées pour les trois orientations	
(Polarisation S)	56
IV-7-c) Modes de vibration ν_{SiH} en polarisation P du faisceau IR	57
IV-7-d) Comparaison des absorbances intégrées pour les trois orientations	
(Polarisation P)	59
IV-8) Mécanismes chimiques et électrochimiques	61
<i><u>Chapitre V - Modélisation de l'anisotropie de dissolution électrochimique du contact silicium/électrolyte</u></i>	
V-1) Introduction	65
V-2) Modèle analytique	65
V-2-a) Schéma cinétique de l'oxydation et de la dissolution du silicium.....	65
V-2-b) Equations régissant la cinétique d'oxydation et de dissolution du silicium	66
V-2-c) Paramètres indépendants et dépendants de l'orientation	67
V-3) Résultats de la simulation	68
V-4) Discussion des résultats	68
V-5) Conclusion	69
CONCLUSION GENERALE	70
<i><u>Annexes</u></i>	72
Bibliographie	75

Introduction

INTRODUCTION GENERALE

Au 20^{ème} siècle, la miniaturisation des composants électroniques a été un des principaux défis relevés par les scientifiques et les industriels. L'exemple le plus spectaculaire en est probablement le développement de la micro-informatique. En effet, le premier ordinateur électronique, mis au point en 1946, pesait 80 tonnes et consommait l'énergie de plusieurs locomotives. Récemment, la chimie du silicium observe un développement étonnant dans les domaines électroniques, inorganiques, organiques, des polymères ainsi que dans le domaine de la biochimie, et de ce fait a considérablement réduit la taille des dispositifs microélectroniques.

Le matériau silicium constitue près de 28% de l'écorce terrestre. Il est l'élément le plus répandu après l'oxygène. Il n'existe jamais à l'état natif mais se présente sous forme de silice ou de silicates complexes. Environ 40% des minéraux courants contiennent du silicium. Le quartz, les variétés de quartz (comme l'onix, le silex et le jaspe) sont des cristaux de silice naturelle. La silice est le principal constituant du sable et les silicates (comme les silicates d'aluminium, de calcium et de magnésium) sont les principaux constituants des argiles, des sols, des roches et des pierres semi-précieuses comme le grenat, la topaze et la tourmaline. Parmi les étapes de fabrication des plaquettes (wafers) de silicium, on trouve l'étape de polissage des surfaces, de la détection des défauts, de la formation du dioxyde de silicium...dans des milieux humides. La physique rencontre la chimie à l'interface silicium/électrolyte et les physiciens et les chimistes trouvent enfin un terrain commun de recherche, d'où la naissance de l'électrochimie du silicium, et ses dérivées comme la gravure humide du silicium, la formation des pores et l'électropolissage.

Historique de l'électrochimie du silicium

Les premières investigations électrochimiques sur le silicium ont traité de l'électropolissage et de la gravure chimique. C'est en 1937 que les premières tentatives sur la croissance anodique de l'oxyde de silicium sous une polarisation anodique furent menées, poursuivies par des travaux détaillés de Schmidt et al [1]. Seipt [2] étudia la gravure chimique dans une solution alcaline (NaOH), il observa une passivation de la surface sous polarisation anodique qu'il interpréta comme un film d'oxyde insoluble. Nous montrerons dans la suite de notre travail que le film d'oxyde qui se forme à la surface du silicium à partir d'un certain potentiel se dissout en polarisation anodique "retour" dans un électrolyte contenant des ions fluorures.

En 1956 le premier rapport sur le silicium poreux est établi par Uhler [3]. Dans ce dernier, l'auteur rapporte que des dépôts de couleur mate, rouge ou brune étaient constatés sur du silicium ayant subi une anodisation. Il les attribua à un suboxyde de silicium. L'auteur rapporte également que la surface du silicium subit un polissage pour des densités de courant élevées. Turner [4], rapporta quand à lui également que pour des densités de courant supérieures à une valeur critique, dépendante de la solution (concentration de l'acide fluorhydrique HF et viscosité) et de la température, la surface du silicium subit un

électropolissage. Il supposa la présence d'une couche d'oxyde (SiO_2) durant l'électropolissage. Il observa également des oscillations de courant pour des densités de courant supérieures à la valeur critique. Ce résultat sera confirmé plus tard par les différentes études menées par Chazalviel et al [5,6] sur l'électrochimie du silicium en milieu aqueux fluoré sous polarisation.

Les premières études détaillées des mécanismes de dissolution anodique du silicium ont été menées par Gerischer [7].

En 1965, en analysant par spectroscopie infrarouge des films formés électrochimiquement sur des substrats de silicium, Beckman [8] mis en évidence le fait que des monohydrures (SiH) et des dihydrures (SiH_2) composaient chimiquement la surface de ces films. Contrairement à ces résultats, les films développés chimiquement dans les mélanges d' HF et de HNO_3 ont montré des quantités importantes d'oxygène.

En 1966, Memming et Schwandt [9] ont présenté un mécanisme de dissolution pour les électrodes de silicium dans l' HF et ils ont supposé que les films obtenus étaient le résultat d'une redéposition de silicium.

Theunissen et al [10], ont rapporté pour la première fois en 1970, la formation de macropores, sur des substrats de silicium de type n, ainsi que leur dépendance de l'orientation cristalline.

En 1971, Watanabe et Sakai [11] ont rapporté la nature poreuse des films formés électrochimiquement sur les électrodes de silicium.

Le premier modèle sur la formation des pores dans le silicium de type n est proposé par Theunissen en 1972 [12] et quelques années plus tard le silicium isolant (SOI) basé sur le silicium poreux oxydé entre dans la technologie des semiconducteurs [13].

D'autres approches aux structures SOI ont été développées en 1986 par Lin et al [14], cependant, le besoin de fenêtres dans le film de silicium pour effectuer l'oxydation du silicium-poreux apparaît comme un inconvénient majeur dans la technologie du SOI.

La photoluminescence du silicium poreux a été observée en 1984 et interprétée comme le résultat d'un mélange complexe de phases amorphes. La question sur la transparence vers la lumière visible et l'effet de photoluminescence du silicium poreux restent sans réponse jusqu'aux années 1990 –91. Lehmann a proposé une explication de l'effet de photoluminescence [15,16]. Deux années après, la photoluminescence était également trouvée sur le silicium poreux oxydé [17]. Ces propriétés optiques étonnantes relancèrent les recherches sur ce matériau.

Motivation

L'attaque humide du silicium se fait principalement par deux méthodes à savoir la gravure chimique anisotrope ou non et la gravure électrochimique. La première se fait classiquement grâce à des solutions de KOH (Hydroxyde de Potassium) ou TMAH (Hydroxyde de Tétraméthyl d'ammonium). Les bains de KOH ou TMAH sont utilisés pour graver le silicium, préférentiellement suivant les plans cristallins. Les motifs obtenus, en forme de "V", sont tels que l'angle entre la surface en contact du bain et le plan cristallin attaqué est de 54.7° . Le silicium poreux est obtenu la première fois par la voie électrochimique en réalisant une électrolyse du silicium massif monocristallin en milieu acide fluorhydrique [18]. La vitesse de gravure dans ces bains dépend fortement de l'orientation cristalline et du dopage du silicium à graver mais aussi des caractéristiques propres du bain, à savoir la concentration et la température. Ainsi, la vitesse de gravure du Si est d'autant plus grande que la concentration du bain est faible et que la température est élevée. On utilise cette technique de gravure à l'eau forte dans le domaine de fabrication des transistors CMOS.

Les applications de la gravure qu'elle soit chimique ou électrochimique, qu'elle soit anisotrope ou non se divisent en deux catégories :

1- La connaissance des propriétés du contact silicium/électrolyte dont le but est purement analytique, c'est à dire la modélisation des différents phénomènes qui se passent durant l'attaque avec ou sans polarisation. Selon les applications, on peut utiliser une polarisation cathodique ou anodique. Dans notre cas c'est de l'anodisation qu'il sera question.

2- L'exploitation des propriétés électrochimiques pour créer d'autres dispositifs électroniques ou optoélectroniques. On peut citer en exemples le détecteur de trous et le testeur de l'acide fluorhydrique.

Parmi les applications des propriétés électrochimiques on peut citer :

- La dissolution partielle du silicium à l'échelle nanométrique qui conduit à la formation de nanostructures du silicium poreux et qui offrent des propriétés physiques intéressantes. Les mécanismes exacts de formation de ce nouveau nanomatériau restent encore mal connus.

- La fabrication d'oxydes sur la surface de silicium par anodisation. Ces oxydes ont d'ailleurs des propriétés électriques différentes de ceux formés thermiquement à cause de la différence de l'épaisseur entre les deux. Ces oxydes sont utilisés soit comme isolant dans les dispositifs à effet de champ (MOS), soit comme couche protectrice (passivation) sur les circuits intégrés. La silice anodique, bien qu'étudiée de longue date, a été délibérément ignorée par la technologie, pour des raisons de mise en œuvre, mais également parce que les premiers essais réalisés avaient donné des oxydes très imparfaits présentant, en particulier, des défauts d'interface. L'oxydation thermique est

donc devenue l'outil exclusif pour la réalisation des structures MOS et le dépôt par pulvérisation cathodique est le plus utilisé pour les oxydes de passivation. Toutefois, des études plus récentes ont montré qu'il est possible de réaliser de "bons" oxydes anodiques, en utilisant en guise d'électrolyte de l'eau ultra-pure, en l'absence d'ions volontairement ajoutés. Les oxydes obtenus sont de qualité comparable à celle des oxydes thermiques. De plus, le courant d'oxydation dépend de façon critique de l'épaisseur d'oxyde déjà formée. Ceci permet une maîtrise accrue de l'épaisseur de la couche, et une homogénéité exceptionnelle [19].

- Dans le domaine de l'électronique, le silicium poreux est fabriqué par différentes façons et utilisé pour différentes applications. Dans ce domaine on exploite aussi leur capacité électrique.

- Dans les applications de l'optique on trouve les LEDs, les filtres à courte bande passante, les filtres d'interférence, les guides d'onde et les cristaux photoniques.

- La fonctionnalisation chimique et biologique de la grande surface spécifique du silicium poreux offre des perspectives intéressantes pour l'utilisation de ce matériau pour le contrôle de l'écoulement des liquides dans les systèmes microfluidiques et comme phase stationnaire fonctionnalisée pour la séparation de molécules dans les laboratoires sur puces. La surface spécifique du silicium poreux peut être exploitée pour les applications de la chimie ou de la biologie, comme les biopuces, ou les interfaces biocompatibles. Parmi les deux grandes familles de fonctionnalisation utilisées on peut citer l'hydrosililation et la silanisation. La deuxième méthode est une méthode de greffage sur oxyde de silicium. Sur le silicium, on peut soit faire des microstructures qui seront support pour d'autres substances (domaine médical), ou encore former des greffages organiques pour transporter des substances ou détecter des substances nocives ou non. Partant d'une surface hydrogénée, les molécules sont greffées directement et de manière covalente sur le silicium par substitution des atomes d'hydrogène. Les interfaces hybrides silicium-molécules (Voir Fig. 1) ainsi obtenues possèdent de très bonnes propriétés électroniques (densité d'état électronique comparable à celle des surfaces H-Si), qui les rendent intéressantes pour les applications technologiques telles que la détection électrique des molécules biologiques (Biocapteurs) ou dans la microélectronique. Les chercheurs ont donc pensé à de nouveaux dispositifs de communication basés sur le transport de l'information via les photons. Obtenir des matériaux émetteurs ou détecteurs et pouvoir confiner la lumière sont actuellement les objectifs à atteindre. Le silicium poreux remplit-il ces deux conditions ?

- Pour des applications photovoltaïques, certains laboratoires de recherche de la physique de la matière utilisent du silicium fragilisé par gravure électrochimique comme substrat pour fabriquer des cellules solaires. L'idée de ce travail consiste à optimiser un procédé de fabrication de cellules solaires en couches minces ($< 50 \mu\text{m}$) en silicium monocristallin. La couche mince est obtenue par un détachement rendu possible grâce à une couche sacrificielle en silicium poreux. Le silicium poreux forme une couche fragile sur laquelle on réalise une croissance par épitaxie. Ce nouveau procédé est beaucoup moins consommateur de silicium.

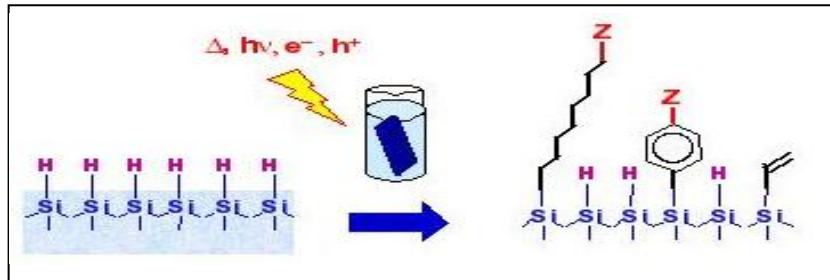


Figure 1 : Principe du greffage direct sur une surface H-Si en phase liquide.

Ce mémoire de thèse se compose de cinq chapitres qui se répartissent comme suit :

- Le premier chapitre portera sur des définitions concernant l'électrolyte et le substrat de silicium.
- Le second chapitre traitera de la jonction semiconducteur/électrolyte. Dans une première partie de ce chapitre nous donnerons les détails du comportement électrochimique de la jonction suivi dans une deuxième partie par le comportement de celle-ci sous rayonnement infrarouge.
- Dans le 3^{ème} chapitre, il sera question de l'étude mathématique de la méthode numérique des moindres carrés ainsi que de la description de la procédure de calcul suivie.
- Le 4^{ème} chapitre est consacré aux résultats obtenus par différents traitements numériques sur des résultats expérimentaux obtenus par traitement électrochimique et par spectroscopie infrarouge dans un précédent travail [20]. Les détails expérimentaux de ce travail sont donnés dans ce chapitre, qui est composé de trois parties :
 - ❖ une étude qualitative
 - ❖ une étude quantitative
 - ❖ et une partie sur les différents mécanismes électrochimiques qui prennent place à l'interface Si/HF.
- En se basant sur les différents résultats obtenus, un 5^{ème} et dernier chapitre concerne la modélisation de la caractéristique courant-tension.

Chapitre I

*Définition d'un électrolyte et propriétés
cristallographiques du silicium.*

I-1 Introduction

Au cours de ces dernières décennies, la chimie du silicium a connu un développement important dans le domaine de la technologie des semi conducteurs. Les milieux fluorés sont les milieux chimiques les plus connus pour la gravure du silicium et pour cause les milieux contenant des ions fluorures constituent les rares milieux où la silice est soluble. Les travaux dans ces milieux ont naturellement été nombreux, en particulier pour l'étude de la dissolution anodique du silicium. Il existe cependant d'autres applications. Un simple rinçage de la surface du silicium dans un électrolyte fluoré rend cette surface hydrofuge. Cette caractérisation est le résultat d'une passivation par les liaisons hydrures (SiH_x). De ce fait on peut observer une rugosité de la surface comparée à la surface initiale. Le milieu fluoré est également connu pour la formation des pores sur du silicium par la dissolution anodique ainsi que pour l'électropolissage. Il est également connu pour la croissance en fonction du potentiel appliqué d'une couche d'oxyde [19]. Des mesures d'absorbances [20] ont révélé une modification de la surface du silicium en contact de la solution fluorée en polarisation anodique "retour", comparée à la surface en polarisation anodique "aller". L'exploitation de ces mesures est la pièce maîtresse de ce travail.

I-2) Solution d'électrolyte

Une solution d'électrolyte est un conducteur ionique. Elle est constituée d'un solvant, en général de l'eau déionisée, et d'un soluté. Le soluté est un corps qui, fondu, ou en solution, peut se dissocier impliquant l'échange de charges par le transport de masse.

Dans notre étude on utilise l'acide fluorhydrique car il a le pouvoir d'attaquer la silice. Il est constitué d'hydrogène, d'atomes de fluorures et d'eau.

Le fluor est un élément chimique de numéro atomique 9, il possède une plus forte électronégativité comparée à celle de l'hydrogène. Cette propriété le rend plus oxydant. Sa configuration électronique est $2s^2 2p^5$, il est donc monovalent. La forte électronégativité du fluor par rapport à l'atome d'hydrogène fait que la liaison H-F a un caractère ionique.

L'eau est un solvant ayant des propriétés physiques assez particulières. La molécule H_2O possède 8 électrons qui se répartissent dans des orbitales hybrides sp^3 . La présence de deux orbitales libres et de deux liaisons -OH facilite une coordination tétraédrique de la molécule H_2O , qui est à l'origine de ses propriétés spécifiques.

L'acide fluorhydrique est un composé d'ions fluorures et d'hydrogène dans une solution aqueuse. Il est utilisé dans certains procédés de surface, de décapage d'oxyde de métaux, de polissage électrochimique et dans différents types d'électrodéposition.

I-3) Conductivité d'une solution HF en fonction de la concentration de HF

Comme nous le verrons dans les chapitres suivants la concentration d'une solution aqueuse en ions fluorures est très importante selon l'application. Les variations de la conductivité électrique et de la densité d'électrolyte à base d'acide fluorhydrique (HF) en fonction de la concentration en ions fluorures sont montrées en fig. I.1

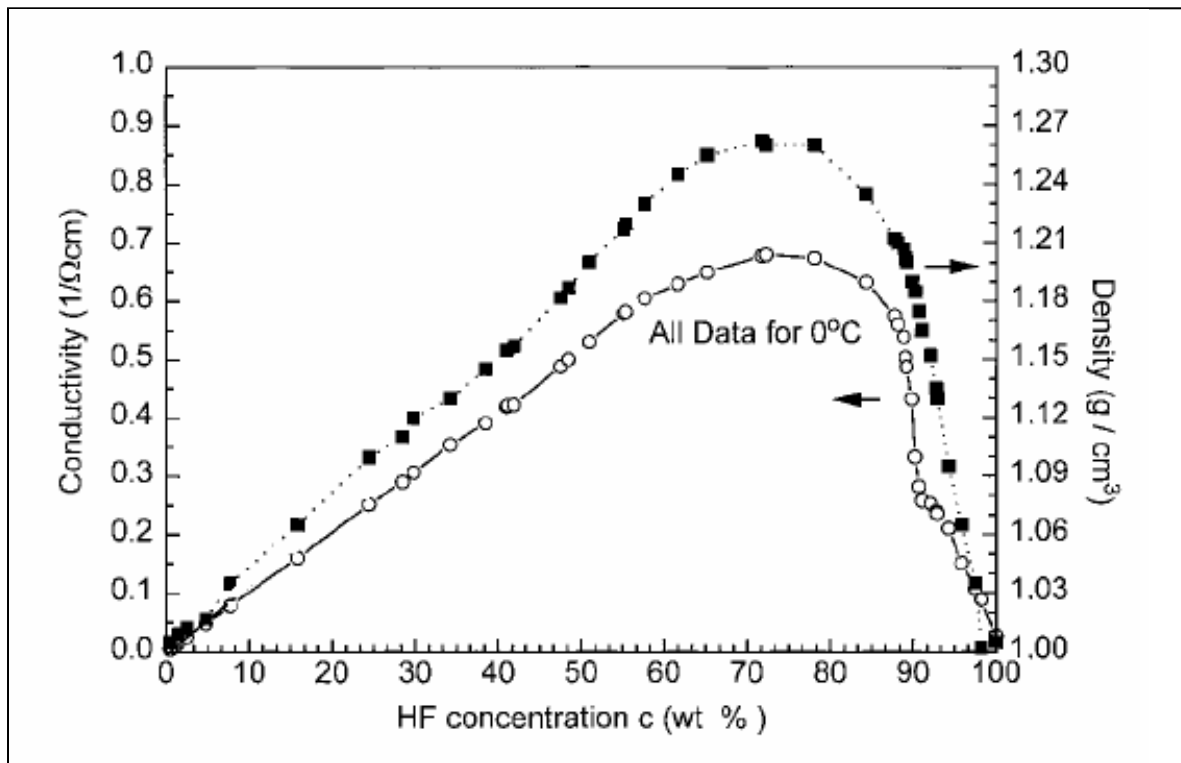


Figure I.1 : La conductivité et la densité volumique d'une solution aqueuse d'HF en fonction de la concentration de HF, mesurées à 0°C [18].

La conductivité électrique de l'HF ainsi que sa densité volumique en fonction de la concentration ne sont pas des fonctions linéaires. Cependant, pour des concentrations comprises entre 0% et 50% on peut les approximer par des droites.

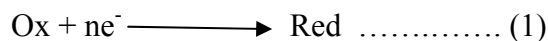
On remarque que pour des concentrations de HF inférieures à 10%, la conductivité et la densité volumique ont des valeurs inférieures à $0.1 / \Omega\text{cm}$ et 1.03 g/cm^3 respectivement ce qui signifie une forte résistivité de la solution en HF. Les concentrations choisies dans notre travail sont dans ce domaine.

Les électrolytes aqueux de pH élevé gravent le silicium même sous des conditions de circuit ouvert, par contre dans des solutions de faible pH, le silicium est tout à fait inerte parce que sous potentiel anodique un film mince d'oxyde de passivation se forme. Ce film d'oxyde se dissout seulement si l'HF est présent. Le taux de dissolution de silicium dans l'HF à des potentiels du circuit ouvert est négligeable ; d'où une polarisation anodique est exigée pour la dissolution.

L'oxydation et la dissolution sont deux réactions chimiques faisant intervenir les espèces oxydantes et réductrices de l'électrolyte.

I-4) Définition des espèces Oxydantes Ox et Réductrices Réd

On définit un couple redox, en solution, par les réactions chimiques suivantes:



où la réaction (1) correspond à une réduction et la réaction (2) correspond à une oxydation. Par convention, le couple Redox s'écrit Ox/Red.

Pour qu'un réducteur puisse céder ses électrons, il faut qu'un oxydant d'un autre couple puisse les accepter.

I-5) Bandes d'énergies d'un électrolyte

La figure I.2. montre les bandes énergétiques d'une solution qui contient un couple Redox. On définit l'énergie E_{ox} comme l'énergie la plus probable associée aux états vides et E_{red} l'énergie la plus probable associée aux niveaux occupés.

L'énergie E_{redox} représente l'énergie standard d'une solution contenant un couple Redox,

elle est assimilée à l'énergie du niveau de Fermi. E_{redox} peut se calculer à partir de :

$$E_{\text{F redox}} = 1/2(E_{\text{ox}} + E_{\text{red}})$$

I-6) Propriétés cristallographiques des semi conducteurs

Un cristal est formé par la juxtaposition et l'empilement de parallélépipèdes quelconques dans l'espace.

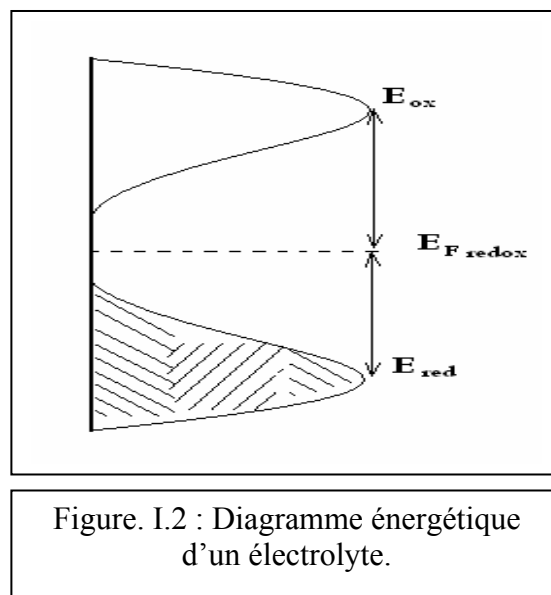
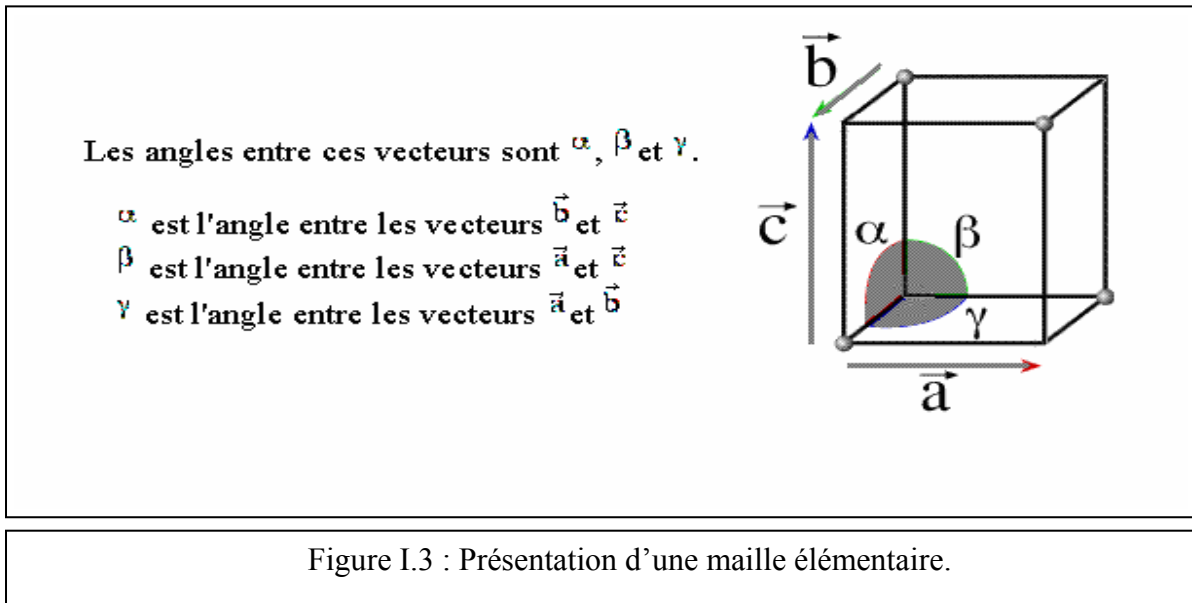


Figure. I.2 : Diagramme énergétique d'un électrolyte.



On définit ainsi la maille élémentaire comme étant la plus petite unité qui se répète dans les trois directions de l'espace. Elle est définie par les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de modules **a**, **b** et **c** respectivement et formant entre eux les angles α , β et γ (Fig. I.3). Dans le réseau ci-dessous représentant la maille élémentaire du diamant (Fig. I.4), la maille élémentaire est un cube. Chaque sommet de maille s'appelle un noeud du réseau cristallin. La répétition de cette dernière donne le cristal lorsque chaque noeud est associé à un ou plusieurs atomes.

Nous allons dans cette partie définir les propriétés du silicium qui nous intéressent dans notre travail.

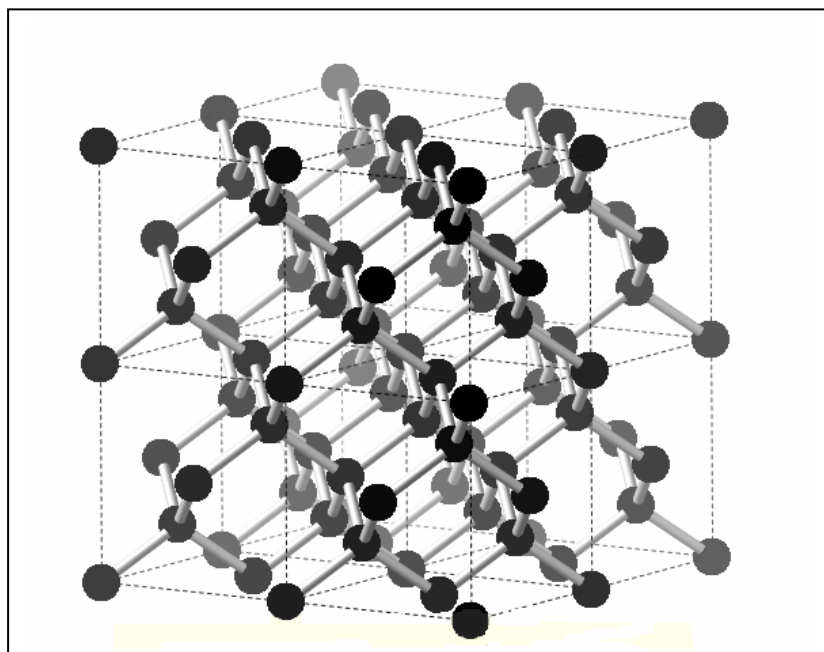


Figure. I.4 : Les mailles élémentaires de la structure diamant.

La description d'une surface nécessite de connaître la nature des atomes qui la composent, leur organisation cristallographique, leurs modes de vibrations et la répartition des niveaux d'énergies des électrons dans les couches électroniques internes et dans les bandes d'énergies.

L'atome de silicium comporte quatorze électrons, répartis selon la formule électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$. La dernière couche contient quatre électrons ce qui veut dire que le nuage électronique de chaque atome participant à la formation du réseau cristallin possède une configuration tétraédrique. L'interpénétration des nuages électroniques se fait alors suivant certaines directions privilégiées déterminant l'assemblage tétraédrique des atomes qui produit un réseau du type diamant (voir Fig. I.4). Le paramètre de maille a pour valeur 5.4307 \AA et la densité atomique est voisine de $5.10^{22} \text{ at/cm}^3$. Il appartient à la classe $m\bar{3}m$ du système cubique, chaque atome de silicium du réseau est lié aux quatre plus proches voisins par une liaison covalente de longueur 2.35 \AA (Fig. I.5).

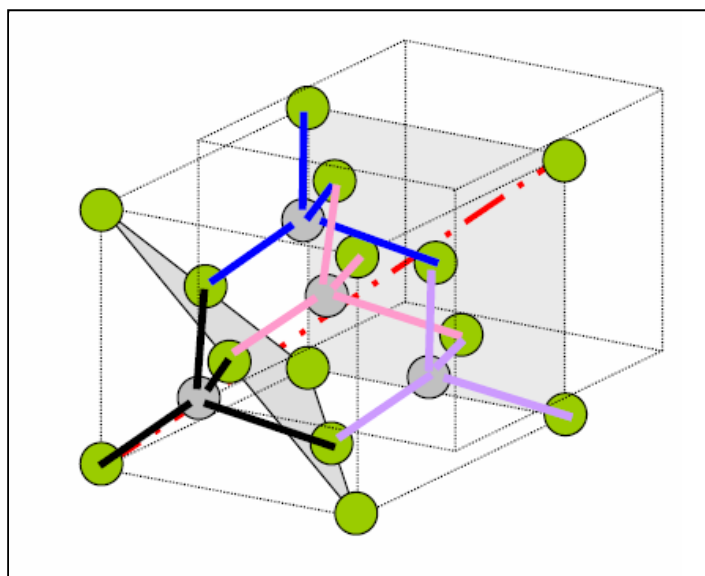


Figure I.5 : Maille conventionnelle du silicium.

I-7) Propriétés chimiques du silicium

Dans la classification périodique de Mendeleïev, le silicium appartient au groupe VIIB, tout comme le germanium, l'étain et le plomb, et aussi comme le carbone. La masse atomique de ^{28}Si l'isotope le plus répandu est de 27.98g .

Le silicium est tétravalent, son électronégativité est égale à 2. Il ne donne de dérivés avec une double liaison qu'exceptionnellement (il nécessite une protection de la double liaison par des groupes encombrants), mais il peut avoir un nombre de coordination supérieur à quatre.

Le silicium forme de fortes liaisons avec l'oxygène, le fluor et l'hydrogène, durant la passivation de la couche extérieure. Cependant selon certains travaux [5, 20], les liaisons Si-H sont plus stables que les liaisons Si-F et Si-OH. Les liaisons Si-F sont les moins stables et sont

rapidement remplacées par des liaisons Si-OH même à partir de la vapeur d'eau ambiante. D'après certains auteurs [21], les liaisons Si-F ne représentent qu'un état de transition.

I-8) Diagramme des bandes énergétiques

La bande de valence est la bande dont le niveau d'énergie le plus élevé est E_v et où se situent les électrons contribuant à la cohésion locale du cristal (entre atomes voisins).

La bande de conduction est la bande dont le niveau d'énergie le plus bas est E_c et où se situent les états délocalisés d'énergie supérieure. Les électrons occupant cette bande sont appelés électrons de conduction, ou électrons libres.

Pour les isolants et les semi-conducteurs, il y a une bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction.

On définit l'affinité électronique comme étant l'énergie nécessaire pour arracher un électron, elle permet de situer le niveau E_c à -4.5 eV par rapport au niveau du vide. Le silicium a un gap de 1.12 eV, cette valeur permet de positionner le niveau E_v à -5.17 eV par rapport au niveau du vide (Fig. I.6); le milieu du gap permet de situer le niveau de Fermi du silicium à l'état intrinsèque.

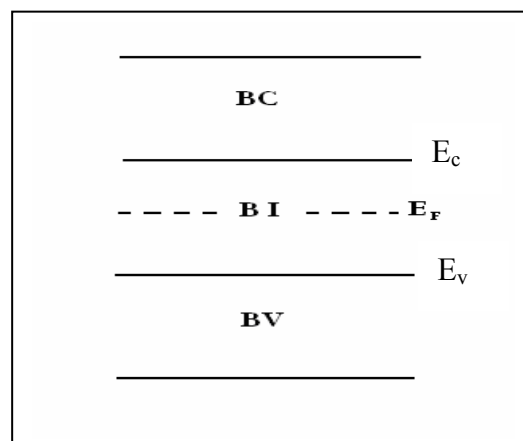


Figure I.6 : Bandes d'énergie d'un semi conducteur.

I-9) Zone de Brillouin

La structure cristalline du silicium est une structure diamant et elle est constituée de deux sous réseaux cubiques à face centrée, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale comme on peut le voir sur la figure I.5. La base de la structure est constituée de liaisons tétraédriques covalentes Si-Si. Chaque atome est au centre d'un tétraèdre.

La zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées à la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube, comme le montre la figure I.7. La zone de Brillouin donne les points particuliers de symétrie qui déterminent la structure de bande du matériau.

Le tableau I.1 donne les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin, avec les valeurs des vecteurs d'ondes correspondants.

Point de symétrie	\vec{k} (vecteur d'onde)
Γ	$k_x=0, k_y=0, k_z=0$
X	$\{k_i = \pm 2\pi/a, k_j=0, k_k=0\}$
L	$\{k_x = \pm\pi/a, k_y = \pm\pi/a, k_z = \pm\pi/a\}$

Tableau I.1 : Les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

La figure I.7 montre les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin, ces points ont une importance spécifique

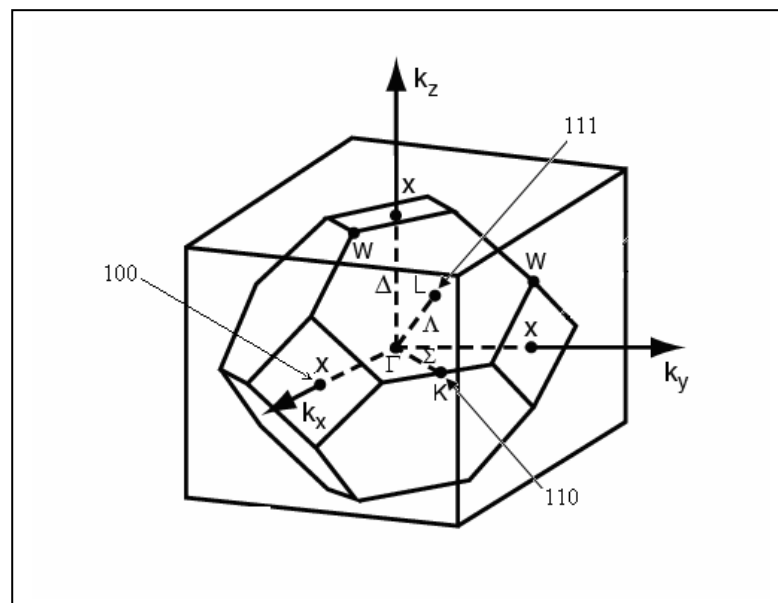


Figure I.7 : Les points et directions d'importance dans la première zone de Brillouin de la structure diamant (réseau cfc).

I-10) Structure des bandes d'énergie dans les trois orientations cristallographiques

La figure I.8 représente la structure de bandes d'énergie du silicium selon les directions de propagations (111) et (110) et (100) qui sont mentionnées dans la figure précédente (fig. I.7) par les points de haute symétrie L, Σ , X respectivement. Les points L, Σ , X, représentent respectivement les points d'intersection des directions (111), (110) et (100) avec la première zone de Brillouin et le point origine Γ (0,0,0). La valeur du gap est de l'ordre de 0.9 eV et il est du type indirect parce que le maximum de la bande de valence ne coïncide pas avec le minimum de la bande de conduction. La transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction est du type indirect.

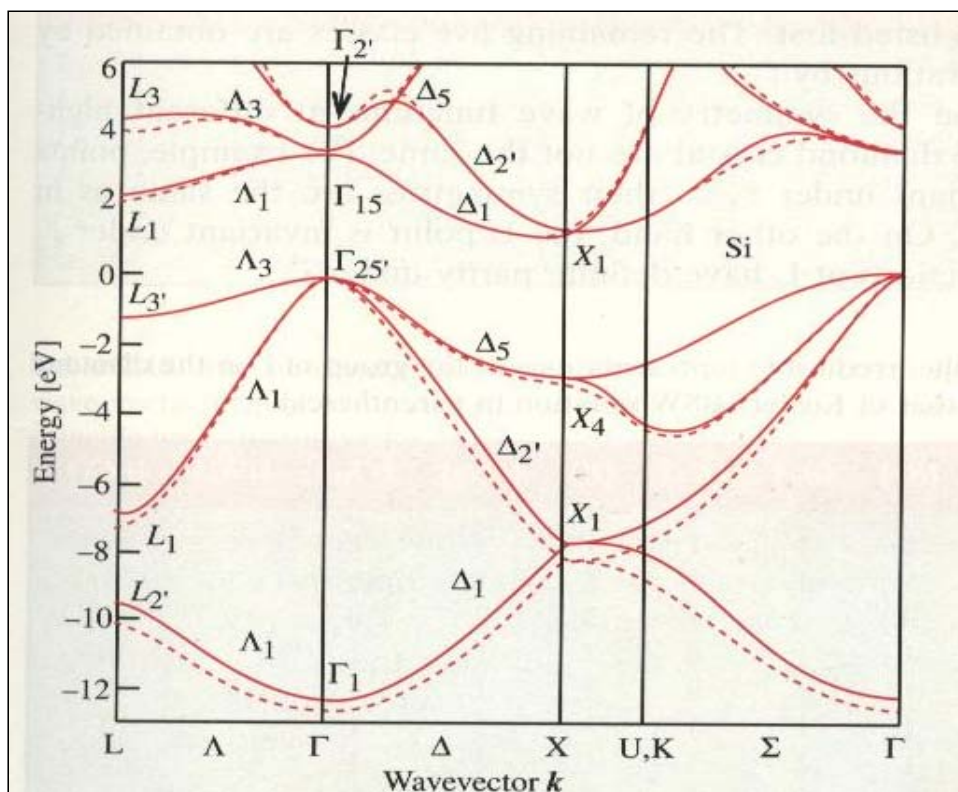


Figure I.8 : Structure de bandes d'énergie du silicium [22].

Tel que c'est déjà introduit du fait que le gap est indirect, le minima de la bande de conduction n'est pas nécessairement à la même valeur de \vec{k} que le maxima de la bande de valence. D'après la fig. I.8, on constate que les minima de la bande de conduction et les maxima de la bande de valence dépendent de l'orientation cristallographique. Ainsi le minima de la bande de conduction du point X représente le point le plus bas comparé à celui de Σ et de L. De ce fait, dans les mêmes conditions (polarisation électrique par exemple), le courant résultant pour une orientation cristallographique donnée du silicium est différent pour une autre. Un effet d'anisotropie du courant (d'électrons ou de trous) existe selon l'orientation cristallographique.

Dans le cas d'un traitement électrochimique de l'interface silicium/électrolyte, c'est-à-dire l'application d'une polarisation électrique et l'action des différentes réactions chimiques à la surface du silicium, il faut signaler que l'effet de l'anisotropie du courant résultant, à travers la jonction, n'est pas gouverné seulement par le fait qu'il y a une différence entre les minimas de la bande de conduction et les maximas de la bande de valence pour les trois orientations du substrat, mais il existe d'autres raisons qu'on discutera dans le prochain chapitre.

Chapitre II

Jonction semiconducteur/électrolyte.

II-1) Introduction

On définit la jonction semiconducteur/électrolyte comme étant la frontière entre une zone du semiconducteur dopé p ou n et l'électrolyte. La connaissance de l'interface Si/électrolyte nécessite de comprendre le transfert de masse entre les deux frontières, et la cinétique des réactions à la surface du semiconducteur. Ces deux paramètres permettent de déterminer la vitesse de dissolution de la surface en contact de l'électrolyte et parfois même nous informe sur l'anisotropie de la dissolution du silicium.

II-2) Etat de charge à l'interface semiconducteur/électrolyte

Si une électrode semiconducteur est immergée dans un électrolyte; une monocouche de dipôles et une couche d'électrons s'accumulent et forment une couche à l'interface. Le transfert de charges à travers la jonction implique l'apparition des différentes couches à l'interface semiconducteur/électrolyte (Fig. II.1). Ce transfert de charges résulte de réactions chimiques entre l'électrolyte et le semiconducteur. Si la jonction est de plus polarisée elle devient le siège de réactions électrochimiques. Une réaction électrochimique est une réaction d'échange de charges qui se déroule à l'interface semiconducteur/électrolyte, et la vitesse de cet échange est étudiée au moyen de courbes courant-potentiel, c'est ce qu'on appelle la cinétique électrochimique. A la séparation des deux milieux semiconducteur/électrolyte on a une discontinuité structurale. Du côté de la solution on a une formation de plans chargés : les couches adjacentes de Helmholtz et de Gouy-Chapman ou couche diffuse. Ces couches sont équivalentes à des condensateurs de capacité C_H et C_G . La couche de Helmholtz est formée par des molécules d'eau localisées près du semiconducteur, et peut avoir sur sa surface des ions adsorbés spécifiquement. La couche de Helmholtz est limitée par le plan externe (OHP) et le plan interne (IHP). Du côté semiconducteur une zone analogue à la zone de charge d'espace (ZCE) qu'on peut trouver pour un contact semi conducteur/semi-conducteur apparaît. Cette zone d'épaisseur w est assimilée à un condensateur de capacité C_{SC} .

Les différentes étapes d'une réaction électrochimique sont :

- le transfert de matière vers l'interface,
- les réactions chimiques secondaires que peuvent subir les espèces redox. Au cours de leur transfert l'oxydant et le réducteur peuvent subir des réactions d'échange de protons, de formation de complexes, de précipitation ou même d'oxydoréduction.
- l'adsorption de l'espèce électroactive
- le transfert de charge
- le réarrangement des espèces produites
- leur diffusion en solution.

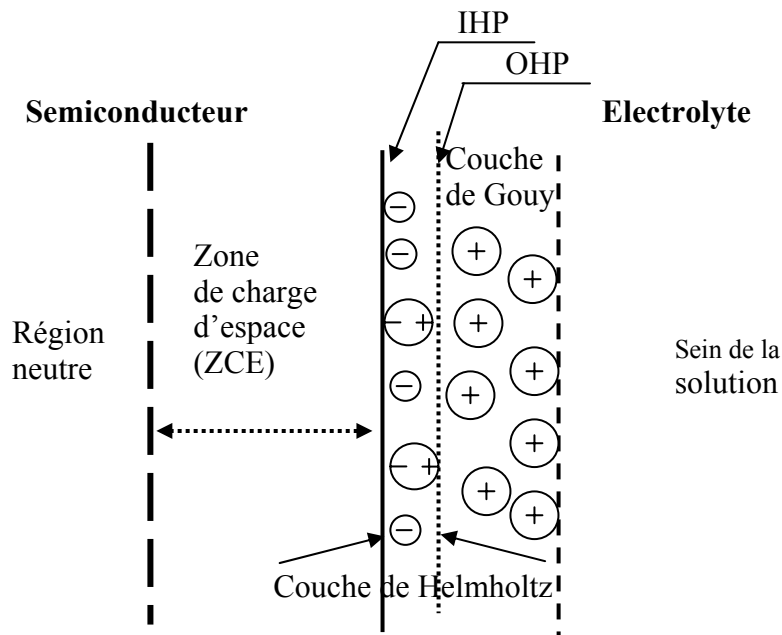


Figure II.1: Les différentes couches à l'interface électrode semiconductrice/électrolyte lors d'une réaction électrochimique.



L'acte principal d'une réaction à l'interface d'une électrode semiconductrice/électrolyte est le transfert de charges entre la surface de l'électrode et les formes oxydée ou réduite en solution. Ce transfert ne peut se produire que si l'espèce électroactive initialement au sein de la solution arrive, par transfert de matière, sur le plan externe de Helmholtz (OHP). L'adsorption de l'espèce électroactive, éventuellement modifiée par une réaction chimique secondaire, constitue la dernière étape avant le transfert de charge.

Dans la solution et à l'interface, la répartition des ions est différente de celle existant dans le volume de l'électrolyte, de sorte que le système semi-conducteur/électrolyte soit électriquement neutre (Fig. II.1).

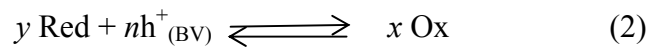
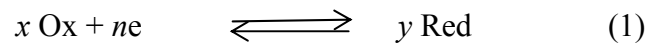
Dans le cas de l'interface Semiconducteur/électrolyte, la chute de potentiel V_H dans la couche de Helmholtz résulte aussi bien de l'adsorption-désorption des ions que du transfert électronique.

II-3) Réaction d'oxydo-réduction

La jonction semiconducteur/électrolyte est un système permettant de détecter les processus d'injection de charges associées à des espèces chimiques en liaison avec le réseau

cristallin. Ces phénomènes interviennent lors des réactions électrochimiques très diverses, comme les réactions de réduction, ou d'oxydation.

En supposant que le processus de transfert de charges se fait d'une façon isoénergétique à l'interface semiconducteur/solution contenant un couple rédox et en fonction des niveaux d'énergie dans la solution, les électrons sont ou bien capturés de la bande de conduction, donnant ainsi une réaction de réduction correspondant à une polarisation cathodique, ou bien injectés dans celle-ci, donnant une réaction d'oxydation correspondant à une polarisation anodique, suivant la réaction (1).



n , x et y sont des coefficients stoechiométriques des réactions. Ox et Red désignent respectivement l'espèce acceptrice et l'espèce donatrice.

II-4) Diagramme énergétique de l'interface semiconducteur/électrolyte

Dans le cas d'un semi conducteur de type n, le passage d'un électron de la bande de conduction vers la solution va se traduire par un abaissement du niveau de Fermi et l'existence d'une zone d'appauvrissement en électrons sur une dizaine d'Angstrom (Fig. II.2). Cette région est appelée zone de charge d'espace ZCE ou couche de déplétion et la quasi-totalité de la différence de potentiel s'établira dans le semiconducteur.

De la même manière pour un semiconducteur de type p, le passage d'électrons de la solution vers le semi conducteur va créer une région d'appauvrissement en trous dans la bande de valence du semiconducteur (Fig.II.3).

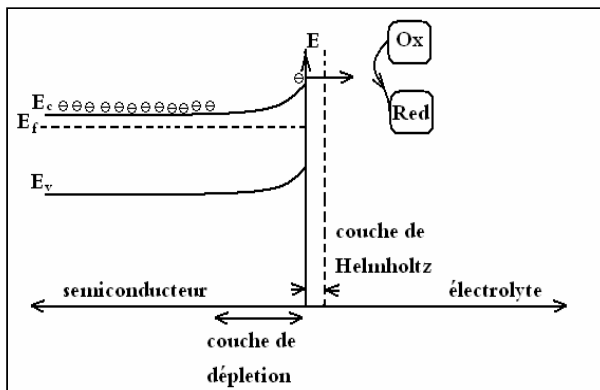


Figure II.2 : Représentation schématique d'une interface électrolyte/semiconducteur de type n.

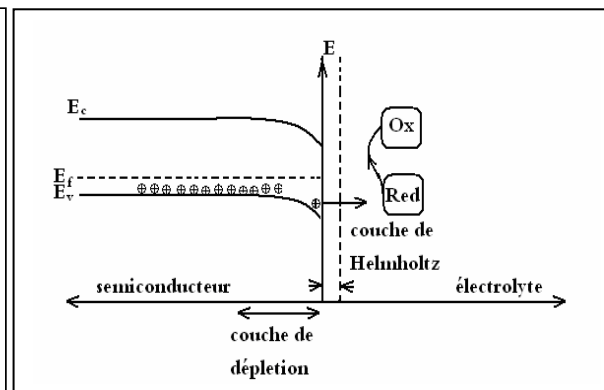


Figure II.3 : Représentation schématique d'une interface électrolyte/semiconducteur de type p.

La charge d'espace et la courbure des bandes énergétiques de conduction et de valence varient avec la différence de potentiel du semiconducteur en contact avec l'électrolyte. Trois situations sont alors possibles :

1/ - L'application d'une polarisation directe entraîne une diminution de la barrière de potentiel par rapport à l'équilibre pour atteindre une situation d'accumulation. Les porteurs majoritaires s'accumulent à la surface de l'électrode et un fort courant peut s'établir entre le semiconducteur et l'électrolyte. Cette situation se produit pour un semiconducteur de type n ou de type p pour une polarisation respectivement cathodique ou anodique.

2/ - La polarisation est telle que la densité des porteurs de charges reste constante et les bandes énergétiques demeurent plates. Cet état apparaît pour un potentiel appelé potentiel de bande plate.

3/ - L'application d'une polarisation inverse augmente la hauteur de la barrière de potentiel par rapport à l'équilibre. Les porteurs majoritaires sont transférés profondément dans l'électrode et participent difficilement aux réactions électrochimiques. Cette condition a lieu pour un semi conducteur de type n (respectivement de type p) polarisé anodiquement (respectivement cathodiquement).

II-5) Caractéristique courant-tension de la jonction semiconducteur/électrolyte

II-5-a) Comportement électronique à l'interface silicium/électrolyte

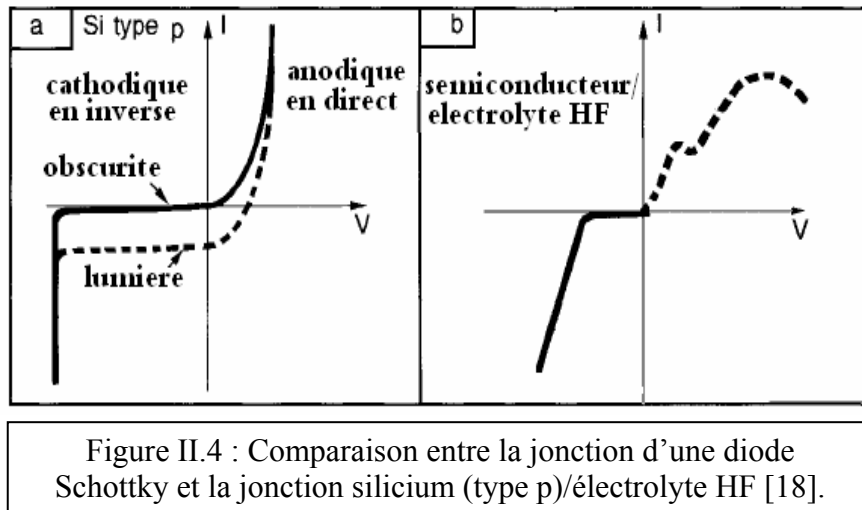
Un courant dans un semi-conducteur est provoqué par le mouvement libre des électrons ou des trous. La mobilité des électrons ou des trous dans un semi conducteur est différente par 4 ou 5 ordres de grandeur avec celle des ions dans un électrolyte (*voir annexe1*). Cependant, leurs conductivités électriques sont du même ordre de grandeur, parce que la conductivité est gouvernée par le produit de la densité des porteurs de charge et de la mobilité. L'ordre de grandeur de la densité de charge des porteurs dans un électrolyte est de 10^{21} cm^{-3} pour 1 mole l^{-1} et elle est comprise entre $10^{14} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dans le silicium dopé.

Tout transfert de charge entre l'électrode solide et l'électrolyte est accompagné d'une réaction chimique. Si un électron se déplace de l'électrode vers la solution, l'ion dans l'électrolyte est réduit s'il se déplace dans l'autre direction l'ion est oxydé. Pour ce qui concerne la réaction chimique, n'importe quel trou croisant l'interface peut être remplacé par un électron allant dans l'autre direction. Énergétiquement, il existe une différence, parce que l'injection d'un électron de l'électrolyte vers la bande de conduction du silicium (BC) nécessite une énergie de 1,1eV, plus grande que l'énergie nécessaire pour un trou dans la bande de valence (BV) allant vers l'électrolyte. Ce qui explique que pour un semiconducteur de type n il est nécessaire d'éclairer la jonction en polarisation anodique pour avoir un courant.

Le comportement électronique de la jonction Si/électrolyte donné par la courbe courant-tension (I -V) est similaire à celui de la jonction métal/semiconducteur (diode Shottky). La

caractéristique I –V d'un contact semiconducteur/électrolyte pour le silicium de type p, donnée en figure II.4, est déterminée par deux aspects:

- la nature semi-conductrice de l'électrode.
- les espèces ioniques et moléculaires présentes dans l'électrolyte.



Les effets aux électrodes de silicium peuvent être dus aux effets chimiques ou capacitifs aussi bien qu'aux changements de la morphologie de l'interface par exemple la formation des pores ou la dissolution de la couche d'oxyde.

La formation des pores change de manière significative la superficie et la morphologie de la surface de l'électrode et elle affecte de ce fait la caractéristique I-V.

II-5-b) Caractéristiques I-V de la jonction silicium/électrolyte dans un électrolyte fluorhydrique

Sous l'effet d'un potentiel appliqué à une électrode solide dans un milieu aqueux, un courant externe circule à travers le système électrode de travail et contre électrode. Ce courant est le résultat d'une conversion de porteurs de charges électroniques en porteurs de charges ioniques, accomplie par des réactions chimiques d'oxydo-réduction à la surface de l'électrode. Dans ce paragraphe on va discuter la caractéristique I-V d'une électrode de silicium de type p en contact d'un électrolyte à base d'acide fluorhydrique ainsi que des différentes réactions chimiques qui prennent place.

On peut distinguer différentes régions de la caractéristique I-V (Fig. II.5). Cette dernière montre deux pics de courant séparés par une zone de transition et un plateau dans le cas du balayage "aller" du potentiel de 0V à 5V qu'on appellera polarisation anodique "aller". En balayage "retour" du potentiel ou polarisation anodique "retour" de 5V à 0V un régime d'oscillations apparaît.

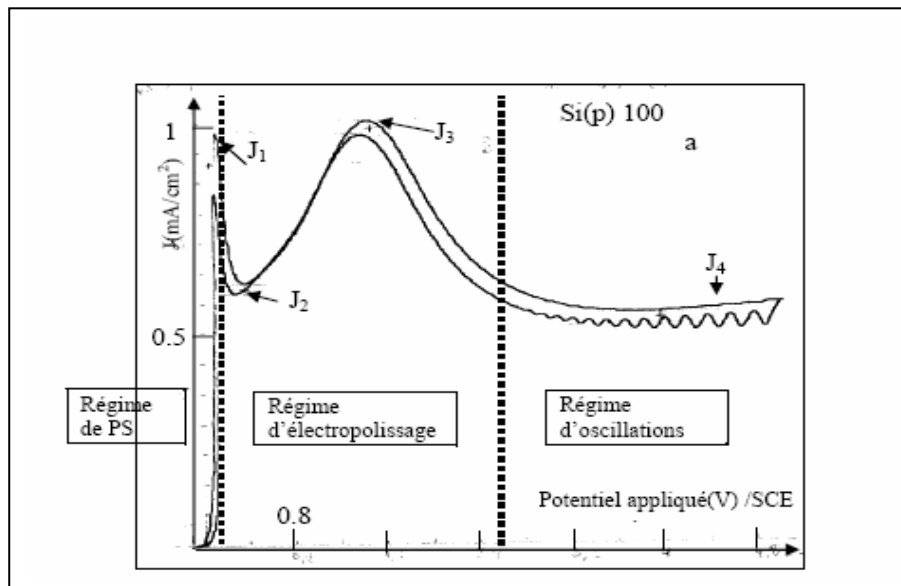


Figure II.5 : Caractéristique I-V pour un substrat de silicium type p en contact avec l'HF [20].

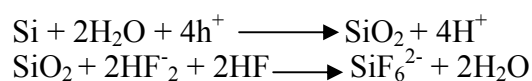
❖ Autour de 0V correspond une région où le courant augmente rapidement avec le potentiel pour atteindre un pic J_1 (Fig. II.5), appelé J_{ps} . Cette région a été associée à la formation du silicium poreux [15]. Le pic de courant J_1 est suivi d'un premier plateau noté J_2 , dépendant de l'orientation du substrat. Autour de J_{ps} , correspondent deux régimes distincts selon que la réaction à l'électrode est limitée par l'apport de charges positives ou par le transfert de masse correspondant respectivement à la dissolution électrochimique bivalente ou quadrivalente de l'électrode [23].

❖ A des potentiels anodiques élevés, $1V < V < 2,5V$, le courant augmente à nouveau et atteint un deuxième maximum de courant J_3 . D'après Chazalviel et al [19], pour des potentiels supérieurs à celui du courant J_{ps} , le courant résulte de la dissolution chimique de la couche d'oxyde formée à l'interface du système silicium/électrolyte (HF).

❖ Finalement un large plateau de courant J_4 s'étend sur plusieurs volts, le plateau d'électropolissage. La surface subit un électropolissage, il en résulte une surface lisse et plane. Pour la polarisation anodique en balayage "retour" du potentiel, la caractéristique I-V suit l'allure de la caractéristique "aller" mais avec des intensités différentes. On note sur le voltammogramme "retour" l'apparition d'oscillations de faible fréquence pour des potentiels correspondants au plateau d'électropolissage. Ces dernières sont associées à des fluctuations de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée [24]. Dans ce domaine le comportement de la diode disparaît.

Memming et al [9] associent les pics de courant J_1 et J_3 à deux pics d'oxydation. D'après ces auteurs le premier pic est associé à la dissolution divalente du silicium et le deuxième à la dissolution tétravalente de ce dernier.

Les équations suivantes correspondent à la dissolution tétravalente d'un atome de silicium dans un électrolyte à base de HF.



Alors que Chazalviel et al [25] attribuent l'existence des deux plateaux à deux types d'oxyde et le courant d'électrolyse résultant est associé à la vitesse de dissolution de ces oxydes.

D'après Canham [26], la structure électronique du silicium est modifiée par la petite taille des cristallites de silicium constituant le poreux. Par des effets de confinement quantique, l'énergie des états de la bande de conduction serait augmentée, celle des états de la bande de valence abaissée, c'est la raison pour laquelle il existe une différence entre les densités de courant J_1, J_2, J_3, J_4 , dans le balayage "aller" comparées avec celles du "retour".

II-6) Comportement de la jonction silicium/électrolyte sous rayonnement infrarouge

II-6 -a) Introduction

Les molécules sont faites d'atomes associés les uns aux autres par des forces de valence. Ces atomes vibrent sous l'effet de l'énergie. Chaque molécule donne ainsi une série de vibrations de résonance comparables aux modes de résonance des structures mécaniques. Ainsi lorsqu'un rayonnement électromagnétique traverse un matériau, seules les fréquences correspondant aux modes de vibration moléculaire absorbent ce rayonnement. Le but est de déterminer les changements d'intensité d'un faisceau du rayonnement infrarouge en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence (2,5 - 50 μm ou 4000-200 cm^{-1} , respectivement) après l'interaction du faisceau avec l'échantillon.

II-6-b) Spectroscopie Infra Rouge de surface à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge de surface à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique qui permet d'accéder directement à la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau. Le principe de la méthode consiste à irradier l'échantillon dans le domaine infra rouge (IR). Le matériau silicium est transparent au faisceau IR, et l'énergie d'excitation du faisceau IR correspond à l'énergie de vibration des molécules du matériau. Les pics d'absorption infrarouge traduisent les pertes d'énergie associées à l'excitation des vibrations et des rotations des liaisons chimiques.

La spectroscopie IR, est l'une des techniques d'analyses de surface qui n'exige pas de vide, elle fournit une grande quantité d'informations moléculaires. Les spectres d'absorption sont obtenus quand un faisceau de rayonnement IR interagit avec un dipôle. Ce dernier vibre naturellement à la même fréquence que celle du rayonnement. Il en résulte un pic d'absorption pour chaque groupement atomique. Par conséquent, les groupes d'atomes qui

vibrent autour de cette fréquence spécifiques fournissent des informations sur la structure moléculaire. Finalement, seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule s'observent en infrarouge. Conséquemment, la vibration de liaisons polarisées donnera lieu à des bandes intenses, alors que les bandes de liaisons non polarisés seront peu ou pas visibles. La détermination de la surface des bandes d'absorption permet d'évaluer la concentration des groupes moléculaires (encadré de la fig. II.6).

II-6-c Absorption Infrarouge de surface

Le spectre infrarouge est généralement tracé dans l'un des trois formats: transmission, réflexion, ou l'absorbance. Dans notre travail, les mesures infrarouges sont faites en absorption différentielle afin de comparer l'évolution des espèces par rapport à une surface prise comme surface de référence, en fonction du potentiel pour chaque substrat. L'absorption différentielle ou absorbance est donnée par la relation suivante :

$$A = \frac{1}{N_r} \ln \left(\frac{I_v(V_0)}{I_v(V)} \right) [20] \dots \dots \dots (II.1)$$

Où A est l'intensité d'absorbance de l'échantillon à la fréquence ν . $I_v(V_0)$ et $I_v(V)$ représentent respectivement les intensités d'absorption infrarouges aux potentiels de référence et de mesure V_0 et V . N_r représente le nombre de réflexions.

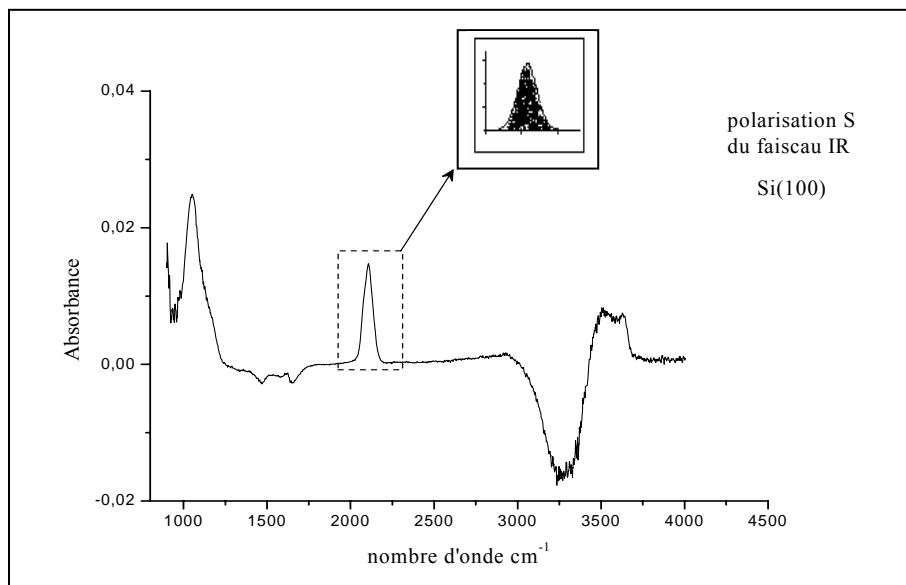


Figure II.6 : Spectre d'absorbance infrarouge relevé sur l'interface silicium/HF, montrant le calcul d'aire sous une bande d'absorbance infrarouge.

II-6-d) Polarisation S et P

Pour explorer la surface de silicium, le faisceau incident infrarouge est polarisé linéairement S et P; Dans le cas de la polarisation P, le faisceau IR sonde les atomes se déplaçant dans les deux directions ; perpendiculaire et parallèle à l'interface n_1/n_2 (Figure II.7), cette polarisation est appelée 'transverse magnetic' ou TM, tandis que pour la polarisation S le faisceau IR sonde les atomes se déplaçant dans la direction parallèle à l'interface n_1/n_2 ; et elle est appelée 'transverse electric' ou TE.

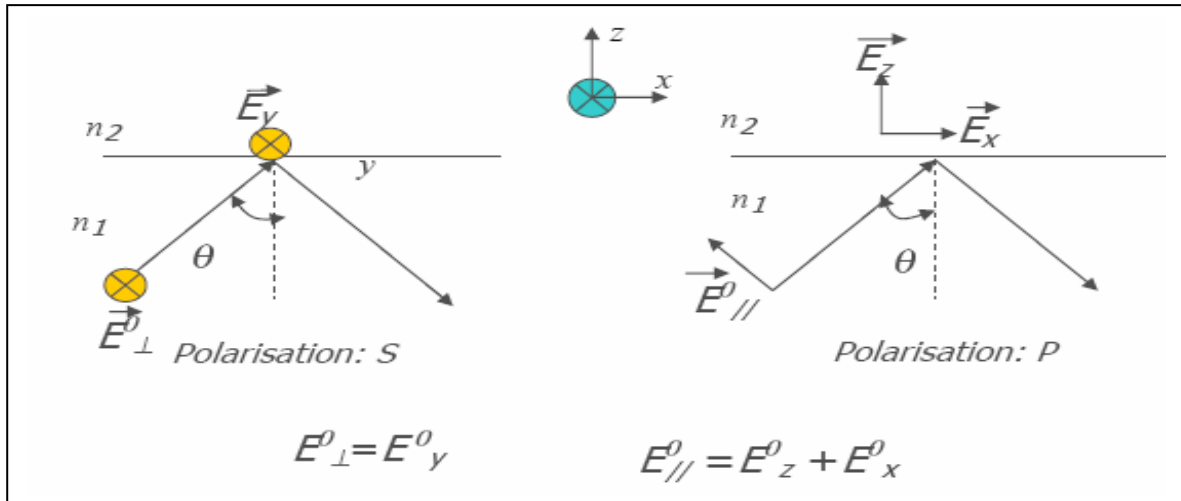


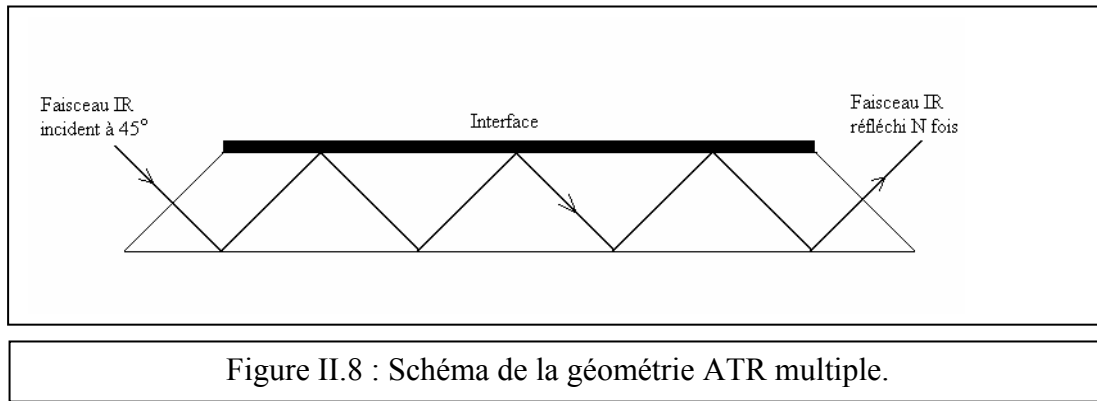
Figure II.7 : Représentation du champ électrique d'une onde électromagnétique plane en polarisation S et P à l'interface de deux milieux d'indice de réfraction n_1 et n_2 .

II-7) Spectroscopie Infra Rouge de surface à transformée de Fourier en mode ATR

II-7-a) Description de la méthode ATR

Parmi les différentes méthodes de caractérisation IR, nous avons la technique ATR Réflexion Totale Atténuée. La spectroscopie ATR est une technique puissante pour les analyses infrarouges des couches minces déposées ou formées sur substrats transparents aux infrarouges où la quantité des espèces à sonder et les profondeurs de pénétration sont faibles. Il s'avère que cette technique est particulièrement adaptée à l'étude des liaisons justes à l'interface Si/électrolyte. La Figure II.8 montre le schéma de la géométrie ATR multiple.

Le faisceau infrarouge entre dans le cristal avec un angle d'incidence, ce cristal est biseauté à un angle θ (45° dans le cas du silicium), le faisceau subit N_r réflexions sur les deux surfaces internes du cristal de dimension L , et d'épaisseur t . L'impact du faisceau IR sur la surface du cristal donne naissance à une onde évanescente.



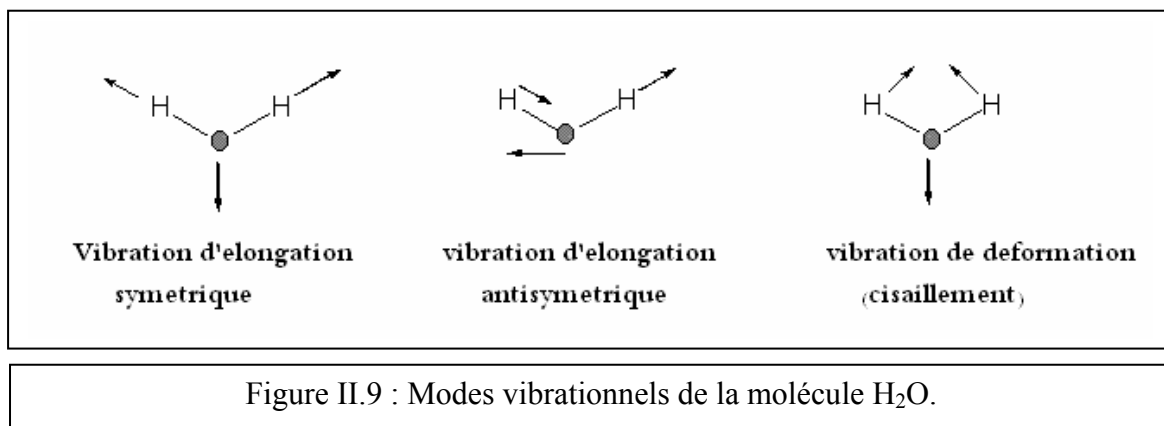
N_r est donné par :

$$N_r = L * \cotg\theta / t \dots\dots\dots (II.2)$$

ou N_r est le nombre de réflexion dans l'échantillon.

II-7-b) Modes vibrationnels des groupements atomiques

Il existe plusieurs modes de vibration de molécules qui sont activés en infrarouge ; prenons l'exemple de la molécule d'eau. La molécule d'eau (H_2O) est composée de trois atomes et elle est de géométrie coudée, elle possède par conséquent 3 modes propres de vibration (Fig. II.9).



Ces mouvements sont appelés modes propres de vibration des molécules. Tel que nous le verrons dans la suite de notre travail les différentes espèces qui vibrent à l'interface Si/électrolyte sont les siloxanes SiO_x , les hydrures SiH_x et les hydroxyles $SiOH_x$. Nous verrons également leur mode de vibration.

Dans le chapitre suivant nous donnerons les détails de la méthode de calcul qui nous a permis d'identifier les différents modes de vibration des espèces mises en jeu lors de la

polarisation anodique de la jonction silicium-électrolyte dans un premier temps ensuite de les quantifier. Une comparaison des résultats en fonction de la polarisation et de l'orientation cristalline du silicium s'en suivra.

Chapitre III

Etude mathématique

III-1) Introduction

Pour obtenir des informations sur les liaisons chimiques de molécules à la surface du silicium, nous devons analyser les structures microscopiques très compliquées. Or, les données expérimentales concernant ces systèmes microscopiques résultent de mesure des grandeurs physiques sur des échantillons macroscopiques, c'est-à-dire à notre échelle. Nous n'avons aucun moyen direct d'analyse de ces structures moléculaires dont on postule l'existence via la caractérisation infrarouge. Il en résulte, une difficulté dans leurs représentations. Nous devons nécessairement nous appuyer sur une expérience directe du monde macroscopique pour induire un modèle microscopique.

Dans notre travail, l'objectif est de quantifier et de comparer les différentes espèces chimiques qui prennent place à l'interface silicium/électrolyte sous polarisation. La quantification est faite par le calcul d'aire sous les différents bandes ou modes d'absorbance du spectre infrarouge, d'abord déconvolué ensuite ajusté. La déconvolution et l'ajustement sont obtenus par analyse des bandes d'absorbance par une série de gaussiennes en utilisant la méthode des moindres carrés. Dans ce qui suit nous donnerons les détails théoriques de la méthode numérique choisie.

III-2) Ajustement d'un modèle aux observations

Considérons un modèle que l'on souhaite ajuster à des mesures et qui est défini pour les paramètres $a(i)$ $i = 1, ma$ par :

$$y(x) = y(x, a(i)) \dots\dots\dots (III.1)$$

Pour réaliser cet ajustement, la première méthode consiste à minimiser, dans l'espace vectoriel de dimension ma des paramètres ajustables, la distance métrique entre le modèle et la mesure.

Si on dispose de N points de mesure il s'agit de minimiser la quantité:

$$\sum_{i=1}^N [y_i - y(x_i, a_1, a_2, \dots, a_{ma})]^2 \dots\dots\dots (III.2)$$

Cette méthode s'appelle la méthode des moindres carrés.

La mise en oeuvre et l'interprétation des résultats obtenus par cette méthode varient selon:

- la fonction quadratique que l'on cherche à minimiser (ici le carré de la distance que l'on appelle par la suite le χ^2).
- la complexité du modèle (nombre de paramètre ... la dépendance linéaire ou non)
- la qualité et la quantité des mesures disponibles.

III-3) Moindres carrés et loi de distribution normale

On cherche donc à établir une relation entre un modèle (i.e. défini par un jeu de paramètres) ajusté par une méthode des moindres carrés et la vraisemblance -à définir- de ce modèle. Remarquons tout d'abord qu'il est dénué de sens de se demander quelle est la probabilité qu'un modèle soit théoriquement correct -simplement parce qu'il n'existe pas un "univers de modèles" dont on pourrait extraire le «vrai». On peut par contre -parce qu'il existe un univers de mesures possibles dont on extrait des échantillons (en faisant des expériences)- se poser la question suivante: «Étant donné un ensemble de paramètres a_1, a_2, \dots, a_{ma} définissant un modèle, quelle est la probabilité de mesurer ce modèle (autrement dit d'obtenir des données qui coïncident avec ce modèle) ?»

Un programme numérique écrit en langage Fortran a été utilisé pour mesurer ce paramètre fondamental χ^2 . Ce programme constitué d'un sous programme principal qui fait appel à la subroutine "mrqmin" (voir Annexe2) ainsi qu'à d'autres sousroutines telles que "mrqcof", "gaussj", et "covsrt", qui sont appelées par "mrqmin" pour vérifier la justesse des paramètres $a(i, i=1, \dots, ma)$ de la gaussienne utilisée. La fonction gaussienne est donnée par le sous programme appelé gauss (voir Annexe3).

III-4) Modèles non-linéaires et Méthode de Levenberg-Marquardt

III-4-a) Minimisation d'une forme quadratique et d'une forme quelconque

Considérons une fonction scalaire f quelconque, dépendante de plusieurs variables réelles, c'est-à-dire définie sur un espace affine \vec{x} , où les coordonnées sont exprimées dans un système d'origine x_0 , et écrivons le début du développement de Taylor de f au voisinage de ce point origine :

$$f(\vec{x}) = f(\vec{x}_0) + \sum \frac{\partial f}{\partial x_i}(\vec{x}_0)x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(\vec{x}_0)x_i x_j + \dots \dots \dots (III.3)$$

$$f(\vec{x}) \equiv c - \vec{b}\vec{x} + \frac{1}{2} \vec{x}H\vec{x} \dots \dots \dots (III.4)$$

avec : $c \equiv f(\vec{x}_0)$, $\vec{b} \equiv -\vec{\nabla} f(\vec{x}_0)$,

et $H_{ij} \equiv \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} f(\vec{x}_0)$ appelée la matrice Hessienne ou Hessien de f en x_0 .

Lorsque l'approximation (III.3) est exacte, on dit que f est une forme quadratique; son gradient s'en déduit immédiatement :

$$\vec{\nabla} f = H\vec{x} - \vec{b} \dots\dots\dots(III.5)$$

et donc le gradient s'annulera (c'est-à-dire la forme atteindra un extremum) pour une valeur de \vec{x} solution de:

$$H\vec{x} = \vec{b} \dots\dots\dots(III.6)$$

Supposons maintenant que (III.3) soit 'seulement' une bonne approximation de la forme f , on déduit de (III.4) une formule directe pour converger d'un point initial x_0 vers un minimum de x :

$$\vec{x}_{\min} = \vec{x}_0 - H^{-1}\vec{\nabla} f(\vec{x}_0) \dots\dots\dots(III.7)$$

En revanche, il se peut que (III.3) soit une mauvaise approximation de la forme que nous essayons de minimiser.

Dans ce cas, tout ce qu'on peut tenter est de se déplacer d'un pas de longueur fixée arbitrairement dans la direction opposée au gradient (méthode des plus fortes pentes); autrement dit :

$$\vec{x}_1 = \vec{x}_0 - cte\vec{\nabla} f(\vec{x}_0) \dots\dots\dots(III.8)$$

III-4-b) Gradient et Hessian du χ^2

Si un modèle à ajuster est donné, pour un jeu de paramètres $\vec{a} = (a_1, a_2, \dots, a_{ma})$, par $y = y(x, \vec{a})$.

La valeur de son χ^2 par rapport à N mesures $y_i(x_i)$ est une forme (non forcément quadratique) définie sur l'espace vectoriel de dimension ma des paramètres à ajuster par :

$$\chi^2(\vec{a}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - y(x_i, \vec{a})}{\delta_i} \right)^2 \dots\dots\dots(III.9)$$

Les composantes du gradient du χ^2 sont donc :

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = -2 \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - y(x_i, \vec{a})}{\delta_i} \right] \frac{\partial y(x_i, \vec{a})}{\partial a_k} \dots\dots\dots(III.10)$$

et le Hessian s'en déduit par une dérivation partielle de plus et en négligeant les termes de second ordre dans le modèle y :

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\delta_i^2} \left[\frac{\partial y(x_i, \vec{a})}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i, \vec{a})}{\partial a_l} \right] \dots\dots\dots (III.11)$$

Pour simplifier les notations, il est utile de poser :

$$\beta_k = -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} \quad \text{et} \quad \alpha_{kl} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} \dots\dots\dots (III.12)$$

Ou vectoriellement

$\vec{\beta}_k = -\frac{1}{2} \vec{\nabla} \chi^2$ et $[\alpha] = \frac{1}{2} H$ α est la matrice de courbure. Ces deux matrices sont parmi les arguments de la subroutine "mrqmin" qu'il faut déterminer [27].

En posant $\delta \vec{a} = \vec{a}_{\min} - \vec{a}_0$, autrement dit $\delta \vec{a}$ est l'incrément à réaliser sur le jeu de paramètres initial $\delta \vec{a}_0$ dans le schéma de convergence (III.6), la minimisation de χ^2 supposée quadratique revient à résoudre le système linéaire :

$$[\alpha] \delta \vec{a} = \vec{\beta} \dots\dots\dots (III.13)$$

En revanche, lorsque le χ^2 est «loin» d'être une forme quadratique, on utilisera la méthode des plus fortes pentes (III.7) qui s'écrit simplement :

$$\delta \vec{a} = cte \vec{\beta} \dots\dots\dots (III.14)$$

III-5) Développement mathématique

Notre choix s'est porté sur la fonction Gaussienne car les spectres expérimentaux que l'on veut ajuster dans la suite de notre travail ont des formes gaussiennes. Une fonction Gaussienne s'écrit en général sous la forme mathématique suivante :

$$f(x) = \frac{A}{2\pi\sigma} e^{-\frac{(x-x_c)^2}{\sqrt{2}\sigma^2}} \dots\dots\dots (III.15)$$

Elle est représentée par le graphe de la figure III.1.

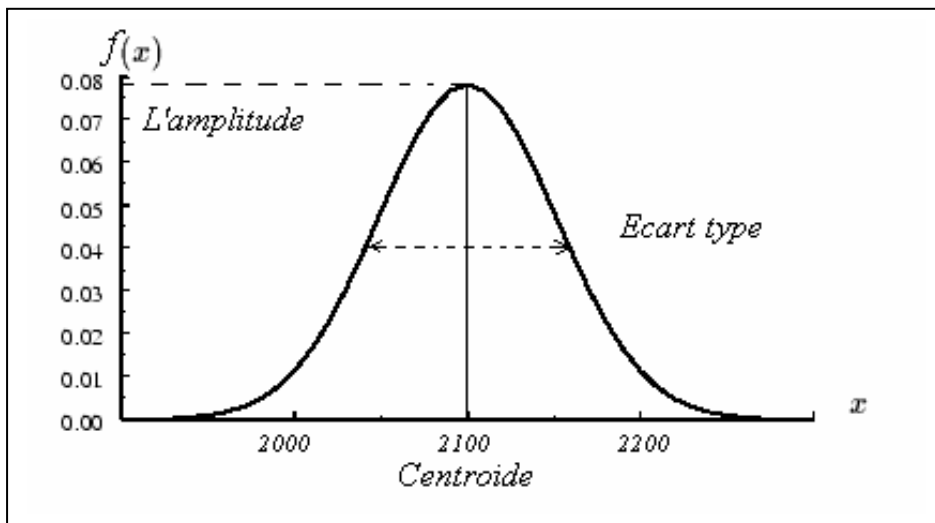


Figure III.1 : Les paramètres essentiels d'une Gaussienne.

Où

A : représente l'amplitude de la Gaussienne et qui correspond au paramètre $a(i)$.

x_C : représente le centroïde et qui correspond au paramètre $a(i+1)$.

σ : représente l'écart type et qui correspond au paramètre $a(i+2)$.

On définit l'asymétrie d'une gaussienne $a(i+3)$, paramètre qui est compris entre -1 et 1 et qui désigne la non symétrie de la Gaussienne par rapport au centroïde.

L'équation (III.15) s'écrit alors sous la forme suivant :

$$f(x) = \frac{a(i)}{2\pi a(i+2)} e^{-\frac{(x-a(i+1))^2}{2a(i+2)^2}} * f(\varepsilon) \dots \dots \dots (III.16)$$

Où $f(\varepsilon) = (1 - a(i+3)) e^{\frac{2a(i+3)(x-a(i+1))^2}{a(i+2)^2}}$

III-6) Procédure de calcul

Le but de notre étude est de déterminer pour chaque série de spectres d'absorbance IR, un jeu de paramètre $a(i)$ (l'amplitude, le centroïde, l'écart type et l'assymétrie) pour lequel la courbe du modèle choisi coïncide avec la courbe expérimentale. Pour obtenir ces paramètres, nous allons ajuster par la méthode de Levenberg-Marquardt les spectres d'absorbance IR

mesurés. Pour cela, nous utiliserons la subroutine "mrqmin" [27]. Cette subroutine utilise les dérivées et les dérivées partielles de la fonction Gaussienne définie en III.16, par rapport aux différentes variable $a(i)$ $i=1, \dots, 4$, dans les différentes bandes d'absorbance correspondante aux domaines $950-1300 \text{ cm}^{-1}$ et $2000-2200 \text{ cm}^{-1}$.

Le traitement numérique consiste a déconvoluer les différentes bandes d'absorbance en gaussiennes correspondantes aux différents modes de vibration des groupements moléculaires tels que SiO_x , SiH_x . Un ajustement des bandes d'absorbances est fait systématiquement.

Nous avons traité les spectres d'absorbance pour chaque polarisation du faisceau infrarouge, S et P, pour chaque orientation cristallographique considérée et pour les balayages du potentiel "aller" et "retour".

Chapitre IV

Résultats et Discussion

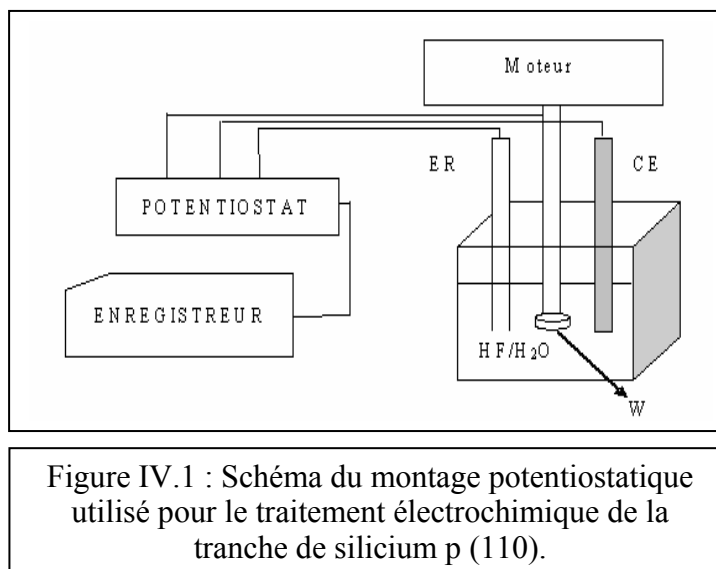
IV-1) Introduction

Pour mettre en évidence l'effet de l'orientation cristallographique du silicium sur les modifications de la surface en contact d'une solution fluorée, une étude a été menée sur l'interface silicium/HF en polarisation anodique lors d'un précédent travail [20]. Dans un premier nous donnerons les résultats de cette étude dans ce qui suit.

IV-2) Morphologie de la surface de silicium en contact d'une solution HF après anodisation

IV-2-a) Détails expérimentaux

Le montage potentiostatique utilisé pour le traitement électrochimique de la tranche de silicium est donné en figure IV.1. Dans ce montage le silicium (électrode W) joue le rôle d'électrode tournante. Le silicium utilisé est une tranche de silicium de type p, découpée dans une plaquette de silicium orienté 110 d'épaisseur 1mm. Ce dernier a subi une électrodissolution dans une solution à base de HF de concentration 0.2M à 0,4V pendant 3 heures.



Où ER représente l'électrode de référence

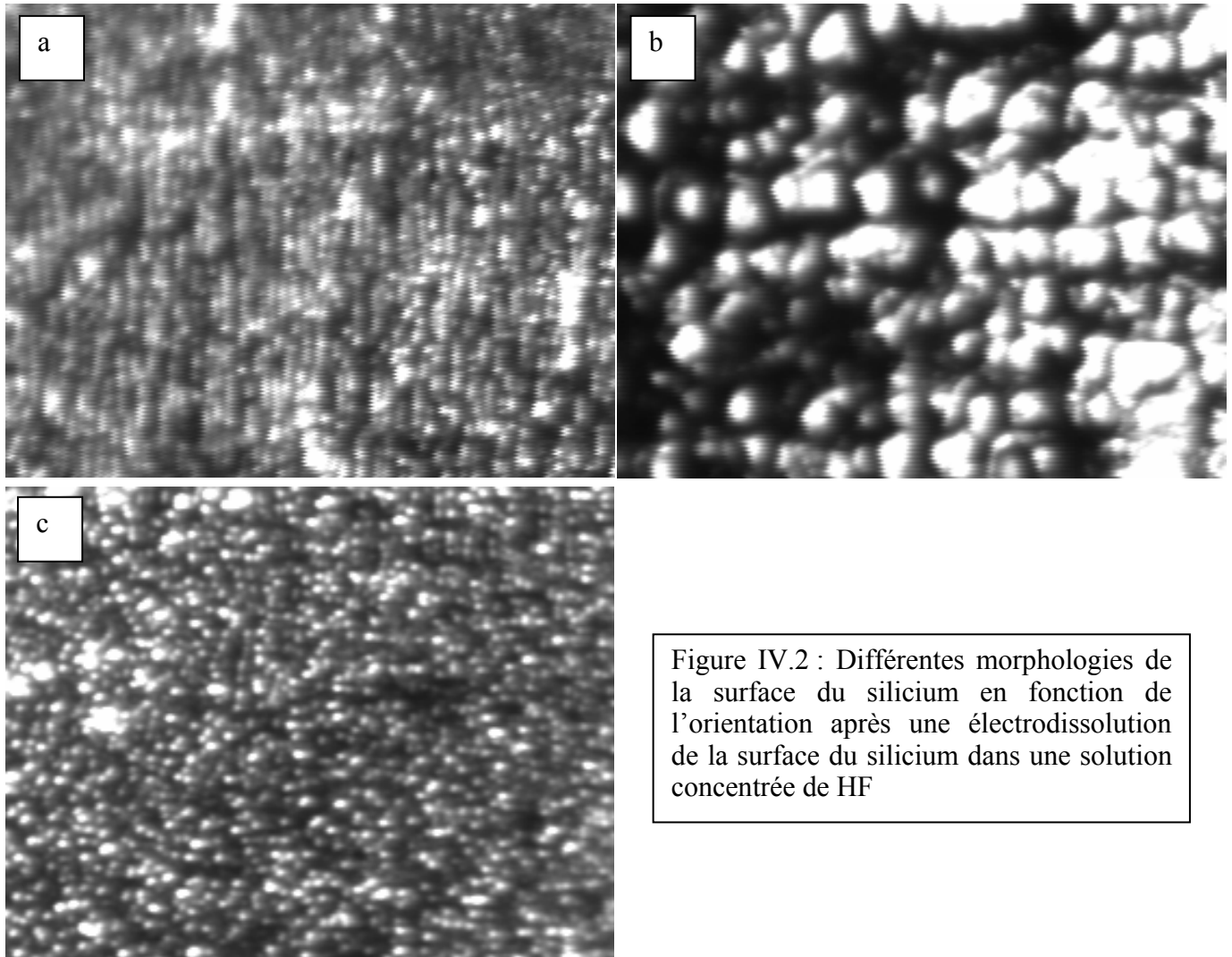
EC représente la contre électrode

W représente l'électrode de travail c'est-à-dire le silicium.

IV-2-b) Résultats obtenus

La figure IV.2 montre les différentes images obtenues par microscopie optique de la surface du silicium en fonction de l'orientation après attaque électrochimique dans la solution fluorée. Le grossissement est le même pour les trois images choisies.

On note que toute irrégularité observée à la surface de silicium est une modification locale de cette dernière telle que montrée sur la figure IV.2.



Les images a, b, c de la figure IV. 2 désignent les différents types d'attaques :

- a : l'attaque produit des structures perpendiculaires à la surface.
- b : l'image montre de gros amas dus à une attaque importante.
- c : l'image montre de petits amas.

Ces microstructures ou morphologies structurales, sont dépendantes de l'orientation du substrat quand on sait que la tranche de Si(110) présentes toutes les orientations cristallographiques. Dans la suite de notre travail, nous nous intéresserons à l'échelle microscopique de ce qui se passe au niveau de l'interface Si/électrolyte et particulièrement mettre en évidence les différentes espèces chimiques qui donnent lieu à ces microstructures.

Un premier traitement numérique sous Matlab, des images obtenues (Fig. IV.2), nous a permis de tracer les pourtours des zones attaquées en fonction des angles de balayage. Les angles de balayage correspondent aux orientations cristallographiques. Le résultat de ce traitement est donné par la figure IV.3.

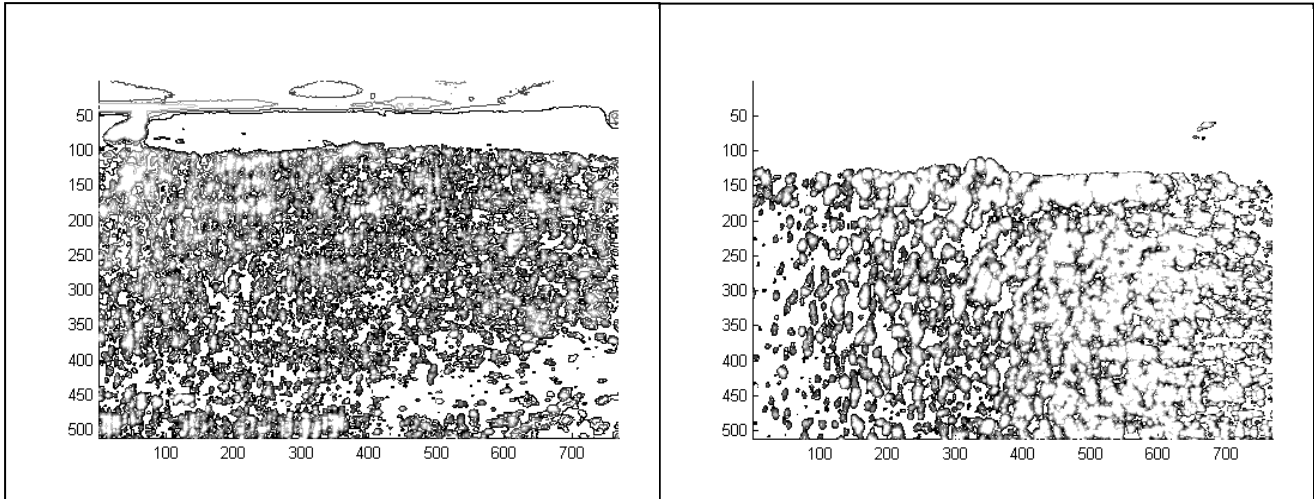


Figure IV.3: Différents types d'attaques montrant les pourtours des zones attaquées en fonction des angles de balayage.

IV-2-c) Vitesse de dissolution en fonction de l'orientation

Un deuxième traitement numérique des images obtenues (Fig. IV.2) par l'attaque électrochimique du silicium dans une solution HF, nous a permis de tracer l'allure de la vitesse de dissolution des atomes du silicium en fonction de l'orientation cristallographique. Les résultats sont comparés à ceux obtenus par le calcul direct de la profondeur des pores¹. Les résultats de ces traitements sont montrés en Fig. IV.4

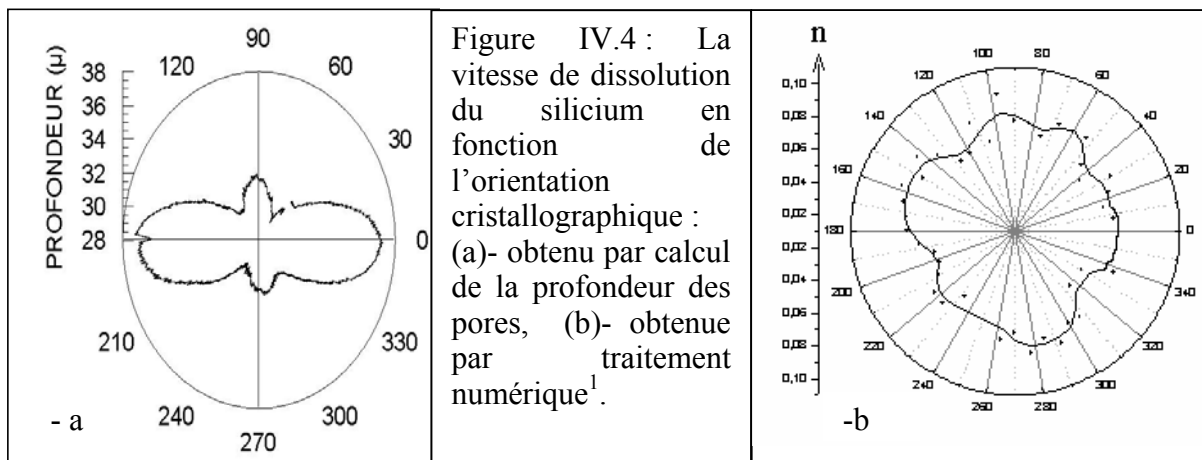


Figure IV.4 : La vitesse de dissolution du silicium en fonction de l'orientation cristallographique : (a)- obtenu par calcul de la profondeur des pores, (b)- obtenue par traitement numérique¹.

¹ Travail fait en collaboration avec le laboratoire LPMC Palaiseau.

Ces figures montrent la dissolution anisotrope du silicium en fonction de l'orientation.

La suite de notre travail consiste en l'exploitation et la modélisation des mesures d'absorbances obtenues par la technique d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode ATR. Les mesures d'absorbances concernent des substrats de silicium de type p de différentes orientations.

IV- 3) Mesures d'absorbances infrarouges en mode ATR

IV- 3-a) Procédure expérimentale

Les mesures expérimentales utilisées ont été acquises à partir d'un montage dont le schéma est donné en figure IV.5. Le domaine de fréquence de travail se situe entre 400 et 4000 cm^{-1} . En fait la fenêtre permise pour le silicium est entre 900 et 4000 cm^{-1} . Des substrats de silicium float zone (FZ) polis double face, de type p dopés au bore et de résistivité comprise entre 1 Ωcm et 10 Ωcm ont été utilisés. Des plaquettes de $15 \times 12 \times 0.5 \text{mm}^3$ de silicium orienté (100) et (111) et des plaquettes de $15 \times 12 \times 1 \text{mm}^3$ de silicium orienté (110) ont été découpées. Les plaquettes de silicium avaient été préalablement métallisées sur le bord court par évaporation thermique d'un mélange Au1%Al. Ces pièces constituent l'électrode de travail W. Le côté long de ces pièces est poli optiquement à 45° par polissage mécanique. Pour augmenter la qualité des mesures, on va prendre la précaution d'éviter les résidus de chaque mesure, on régénère donc la surface de départ. Avant chaque mesure on polarise l'échantillon à 4V pendant 5mn. Afin de ne pas dégrader la surface du silicium, la solution utilisée pour faire des mesures en IR, est un électrolyte à base de l'acide fluorhydrique (HF) de concentration 0.05 M en ions fluorures. Un sel de support (NH_4Cl) est ajouté à la solution afin d'avoir une force ionique égale à 1Mole/L et un pH=3.

Un montage potentiostatique est également utilisé pour suivre le comportement électrochimique et relever ainsi la courbe courant-potentiel (I-V) de la jonction, de s'assurer du bon contact des électrodes, mais également pour l'application du potentiel à l'électrode de travail W.

IV-3-b) Spectres d'absorbances infrarouges en mode ATR en polarisation P et S du faisceau infrarouge

Les domaines de nombre d'ondes qui nous intéressent dans notre étude sont ceux où l'on trouve les espèces Si-O et Si-H et Si-OH, ils se situent donc respectivement entre 950-1300 cm^{-1} , 2000-2200 cm^{-1} et 2500-3800 cm^{-1} . La figure IV.6 représente un spectre d'absorbance relevé sur une interface Si/solution HF en balayage "aller" du potentiel.

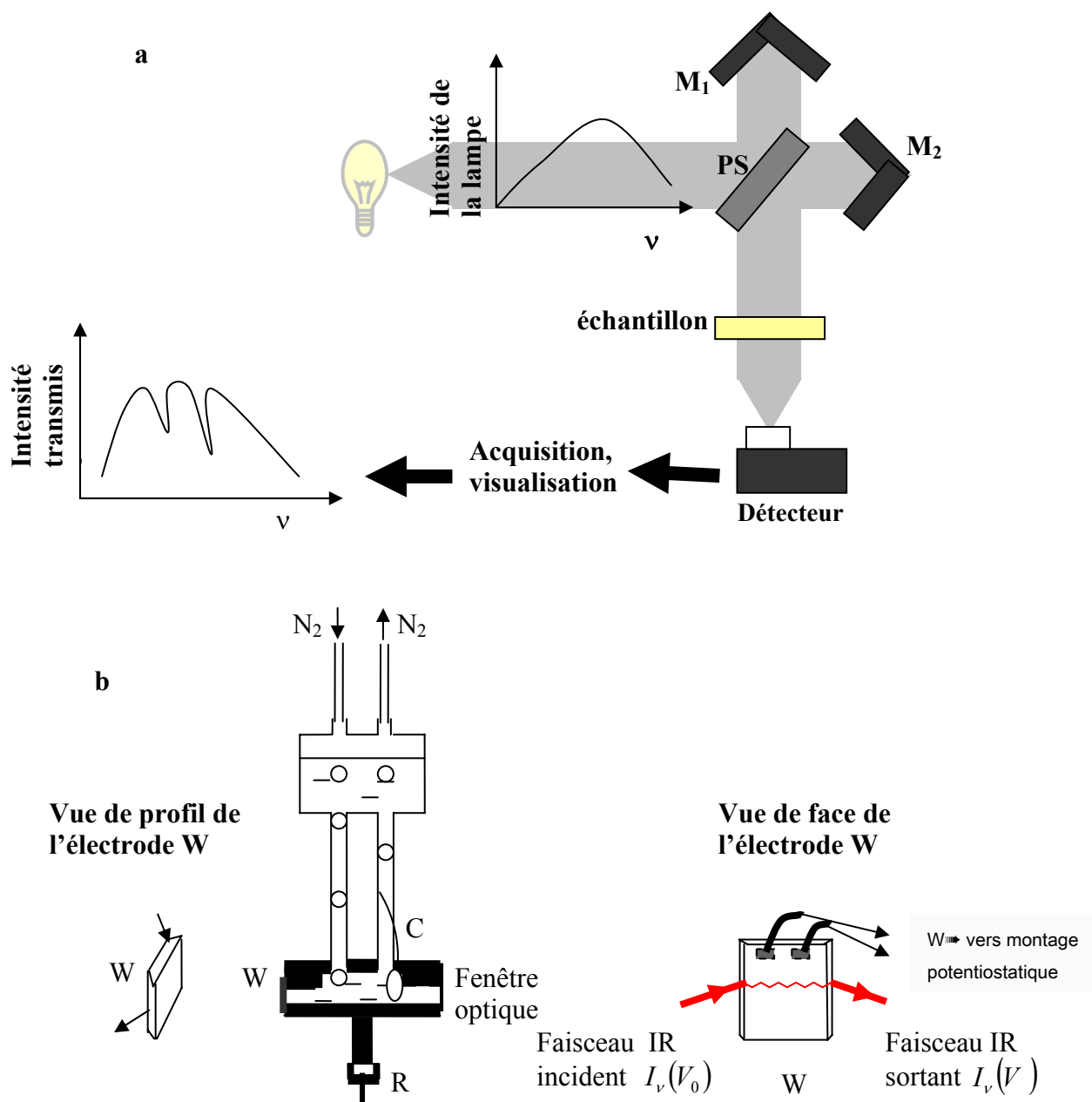


Figure IV.5 : Représentations schématiques du dispositif FTIR utilisé en a- et de la cellule électrochimique utilisée en b- avec les représentations de face et de profil de l'électrode de travail W.

L'absorbance, par réflexion et pour chaque nombre d'onde ν , est définie par l'expression II.1 :

Tel qu'énoncé précédemment (§ II-6-c), A est l'intensité d'absorbance de l'échantillon à la fréquence ν et $I_\nu(V_0)$, $I_\nu(V)$ représentent respectivement les intensités infrarouges aux potentiels de référence et de mesure V_0 et V . Nr représente le nombre de réflexions (Fig. IV.5).

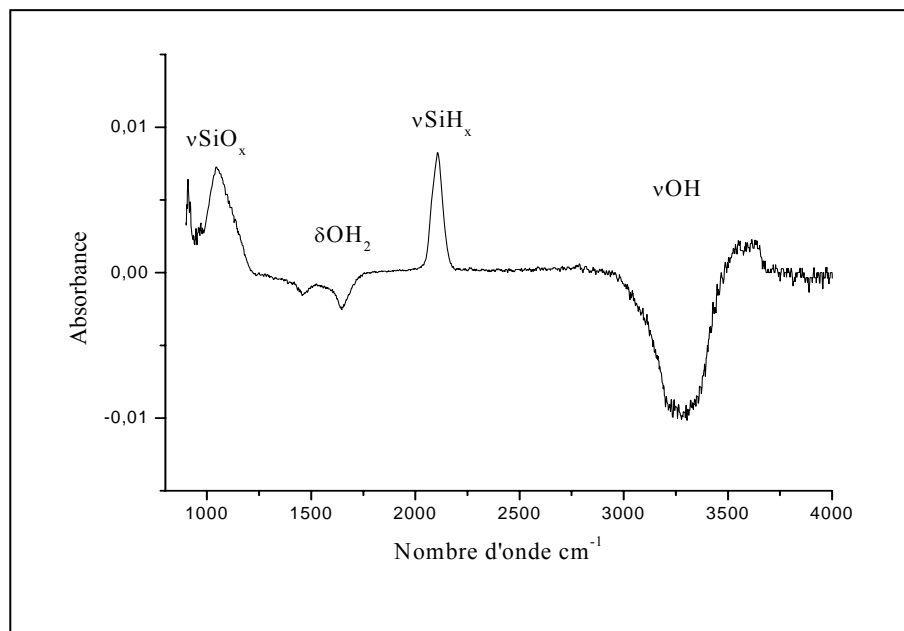


Figure IV.6 : Absorbance de silicium de type p d'orientation (110) montrant les différentes bandes de vibration des espèces existantes

Pour sonder toutes les espèces en surface du silicium, le faisceau IR est polarisé P et S. la Fig. IV.7 montre le mode transverse optique TO correspondant à la polarisation S et les deux modes transverse optique TO et longitudinal optique LO correspondants à la polarisation P.

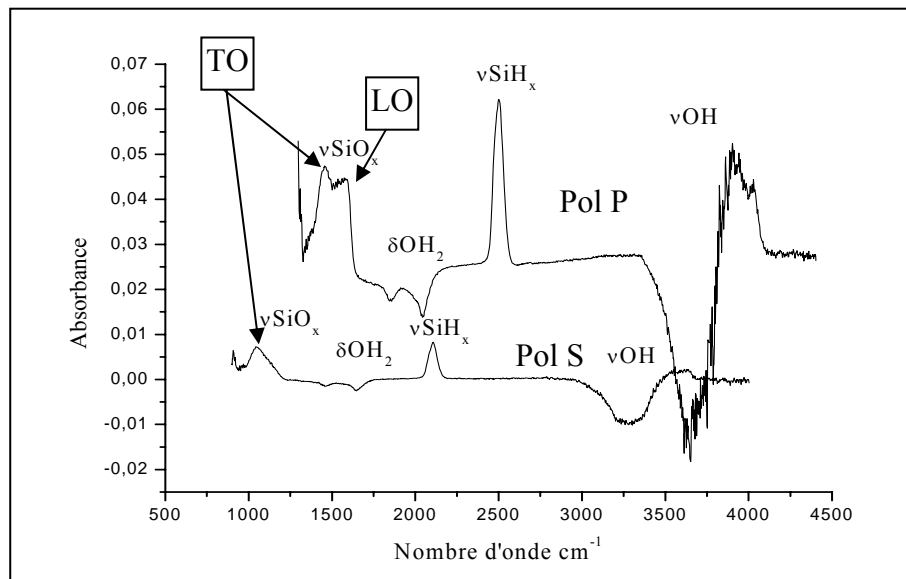


Figure IV.7 : Absorbance de silicium de type p d'orientation (110) montrant les modes longitudinal et transversale optique.

IV-4) Résultats des mesures d'absorbances infrarouges en mode ATR

Des travaux antérieurs [5, 28, 29, 30,31] ont montré que l'attaque du Si orienté 100 se faisait préférentiellement contrairement au Si(111). D'où le choix de ces orientations pour l'étude qui suit. Pour l'étude comparative nous avons également fait des mesures sur la surface orientée Si(110).

Tel qu'exposé dans le chapitre précédant (§ III.6), la déconvolution et l'ajustement des bandes d'absorbance se fait numériquement par la méthode des moindres carrés en utilisant un programme écrit en Langage Fortran [20]. Les différentes étapes de la résolution numérique sont données en annexe 2. Ce programme déconvolue les bandes d'absorbance en plusieurs Gaussiennes correspondantes aux différents modes de vibration de groupements atomiques. Le calcul d'aire sous les gaussiennes obtenues permet la quantification des espèces et leur comparaison en fonction de l'orientation du substrat et du type de polarisation "aller" et "" ainsi que la comparaison de l'état de surface du silicium avant et après polarisation anodique.

IV-4-a) Spectres d'absorbances infrarouges pour deux orientations

Les figures (IV.8, IV.9) montrent quelques spectres d'absorbances pour l'orientation (100) et (111) pour les deux types de polarisation du faisceau IR S et P.

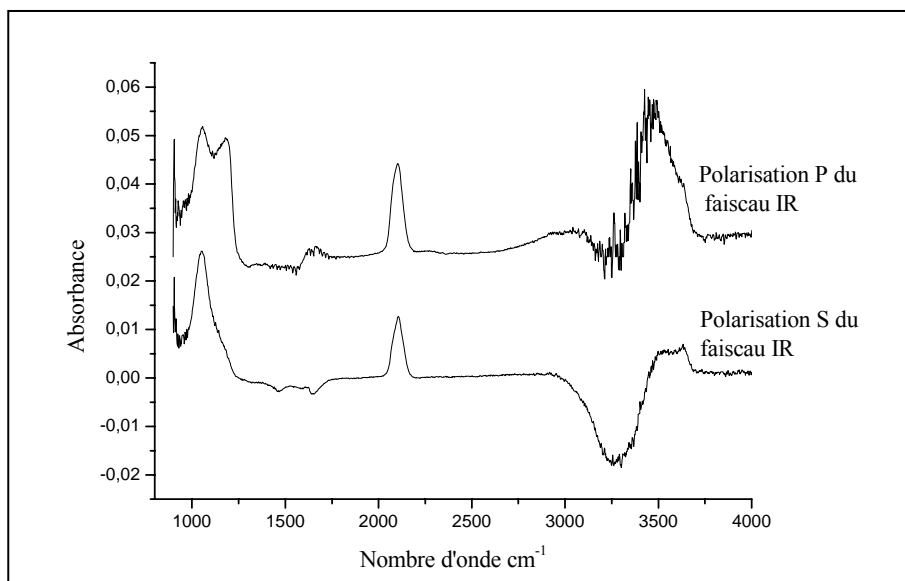


Figure IV.8 : Spectres d'absorbance de l'interface Si(p)/HF aqueux. Silicium orienté (100) pour les deux polarisations S et P du faisceau IR pour une la valeur 0.2V du potentiel appliqué.

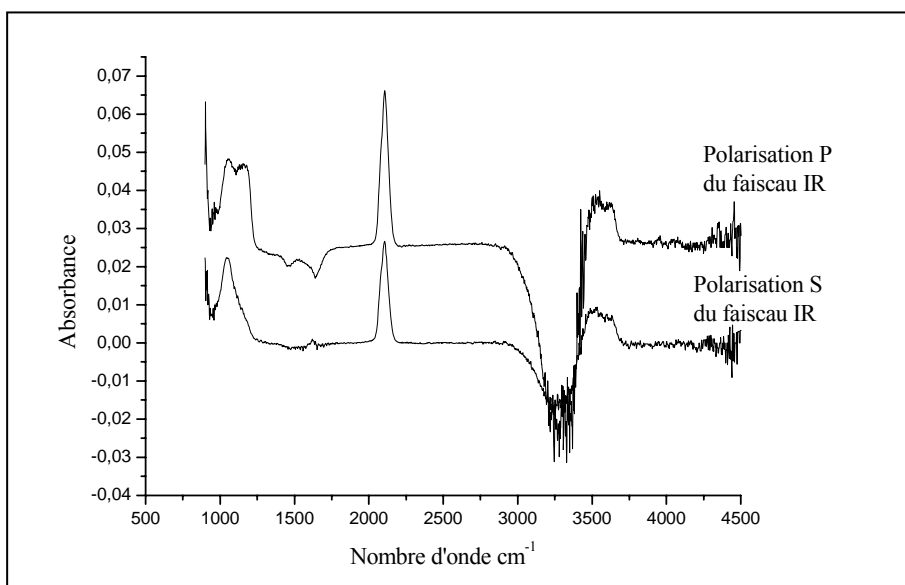


Figure IV.9 : Spectres d'absorbance de l'interface Si(p)/HF aqueux. Silicium orienté (111), pour les deux polarisations S et P du faisceau IR pour la valeur 0.2V du potentiel appliqué.

L'ensemble de ces spectres IR donne des informations sur les propriétés structurales et dynamiques du système silicium/électrolyte en fonction du potentiel appliqué. Ces informations sont obtenues par l'analyse des bandes d'absorption IR par une superposition de gaussiennes en utilisant la méthode des moindres carrés.

IV-4-b) Spectres d'absorbances infrarouges pour la polarisation anodique "aller" et "retour"

La figure. IV.10 représente les spectres d'absorbances pour la polarisation anodique "aller" et "retour".

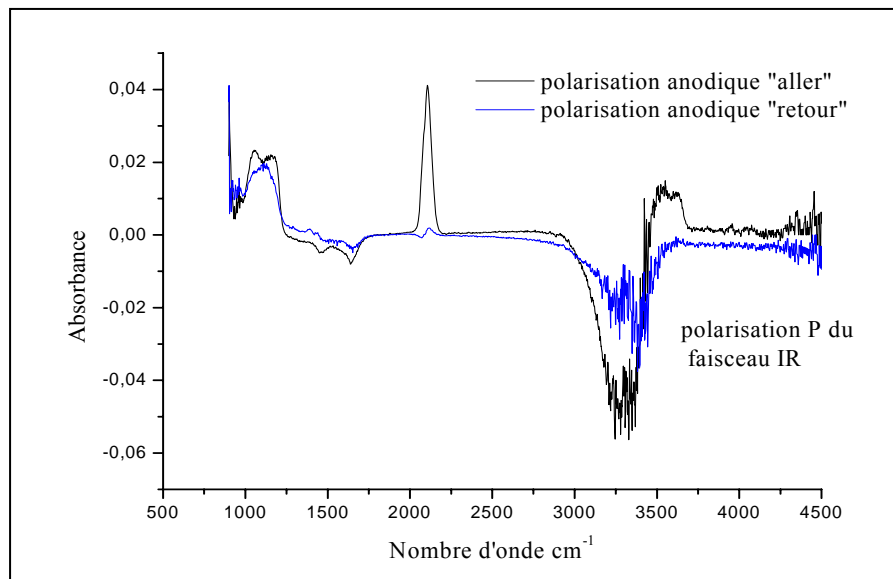


Figure IV.10 : Spectres d'absorbance de l'interface Si(p)/HF aqueux. Silicium orienté (111), pour les deux polarisations anodiques "aller" et "retour", pour la valeur 0.25V du potentiel appliqué.

Les mesures IR étant faites en absorption différentielle, le spectre d'absorption IR de référence est pris à -0.3V, l'intervalle d'étude étant de 0V jusqu'à 1V (polarisation anodique "aller"), et de 1V à 0V (polarisation anodique "retour") par pas de 0.05V, de ce fait l'ajustage concerne 34 spectres pour chaque orientation cristallographique.

IV-5) Etude qualitative des modes de vibration

IV-5-a) Les modes de vibration Si-O_x

L'intervalle d'étude de l'IR étant entre 900 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹ et la molécule Si-O est excitée dans l'intervalle de nombre d'onde allant de 900 à 1250 cm⁻¹. Les spectres sont déconvolués en deux Gaussiennes pour la polarisation S du faisceau (Fig. IV.11), et quatre Gaussiennes pour la polarisation P du faisceau IR (Fig. IV.12). Les gaussiennes choisies correspondent aux modes de vibration du groupement moléculaire SiO_x.

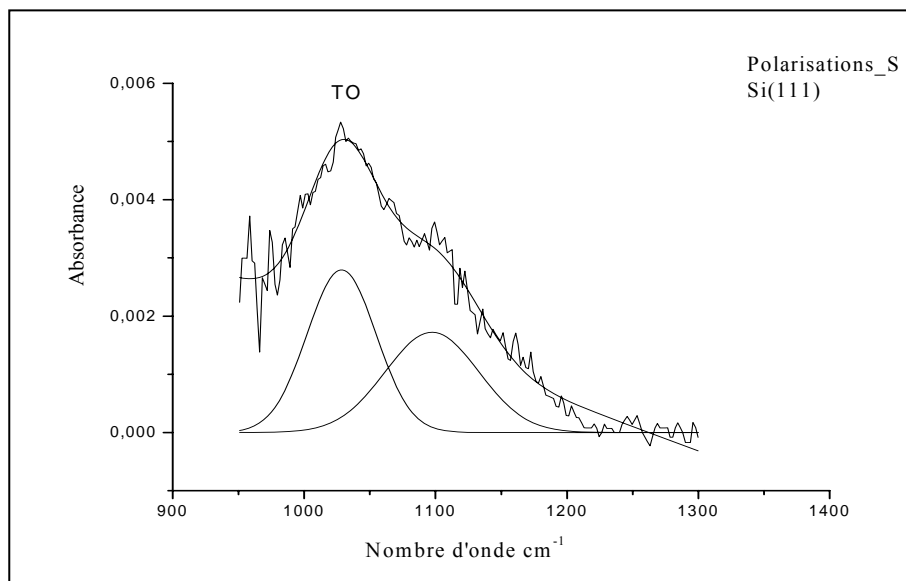


Figure IV.11: Déconvolution du spectre d'absorbance de l'interface Si(p)/HF(aqueux). Silicium orienté (111) pour la polarisation S du faisceau IR pour la valeur du potentiel 0V.

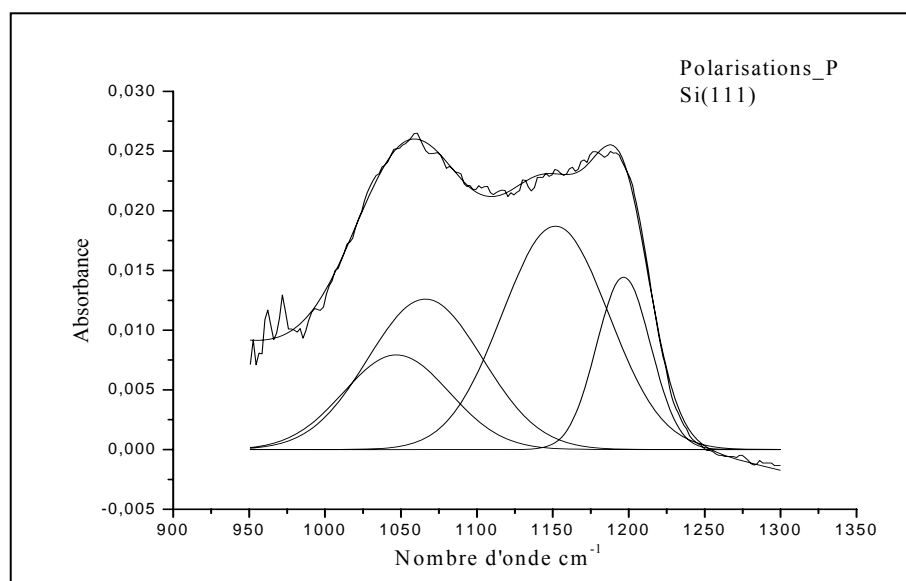


Figure IV.12 : Déconvolution du spectre d'absorbance de l'interface Si(p)/HF(aqueux). Silicium orienté (111) pour la polarisation P du faisceau IR pour la valeur du potentiel 0V.

En utilisant le développement mathématique donné en paragraphe III-5, en se basant sur les travaux de certains auteurs [32, 33, 34, 35], on assigne pour les deux modes de vibration de la polarisations S du faisceau IR les fréquences de vibration suivantes : La première autour de 1050 cm^{-1} représente la vibration du groupement siloxane, avec oxygène en pont et en mode d'élongation (stretching) et la deuxième autour de 1080 cm^{-1} correspond à la vibration de la molécule SiO_2 . Dans le cas de la polarisation P du faisceau IR qui est ajusté avec 4 Gaussiennes, on assigne aux deux autres modes de vibrations les fréquences suivantes : l'une

autour de 1174 cm^{-1} et l'autre autour de 1208 cm^{-1} . D'après certains auteurs [33, 34, 35], le premier mode (autour de 1170 cm^{-1}) correspond à la vibration de la molécule SiO et le deuxième correspond à un mode de désordre.

Foncesca et al [5] relèvent l'existence de cinq modes; deux modes asymétriques à 1065 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} et deux de désordre à 1160 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} et un mode à 940 cm^{-1} . Yan Jia et al [36] attribuent les fréquences suivantes aux modes LO et TO :

1050 cm^{-1} TO	1170 cm^{-1} TO
1223 cm^{-1} LO	1140 cm^{-1} LO

D'autres chercheurs attribuent les nombres d'ondes en fonction du voisinage de la molécule qui vibre. Les tableaux (IV.1, IV.2) montrent différentes fréquences de vibrations relevées à partir de mesures expérimentales [32].

	H-Si(O)-H	H- Si(O) ₂ -H	H ₂ Si(O) ₂ ...SiH ₂	H ₂ Si(O)...Si(O)H ₂
$\nu(\text{SiO})\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1058	1089	1121	1089

Tableau IV.1 : Nombre d'onde de l'espèce SiO dans un groupement d'hydrures isolés [32].

	H-Si(O)-O-Si-H	H- Si(O) ₂ -Si-H	H-Si(O)-Si(O)-H	H ₂ Si(O) ₂ -O-Si(O)-H
$\nu(\text{SiO})\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1043	1029	1121	1107

Tableau IV.2 : Nombre d'onde de l'espèce SiO dans un groupement d'hydrures couplés [32].

Examinons les bandes d'absorption dans la région $950\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ pour les trois orientations cristallographiques données par les figures (IV. 13, IV. 14, IV. 15); On observe sur ces figures que le début d'apparition des modes TO et LO (dédoublement), se fait au potentiel 0.1V pour l'orientation (100) et à 0.15V pour les orientations (110) et (111). Ce potentiel appelé potentiel critique correspond au premier pic du courant J_{ps} (voir figure II.5). En effet, on remarque que pour des potentiels inférieurs à J_{ps} , et en polarisation P du faisceau IR, les vibrateurs SiO₂ sont faibles en intensité et un seul mode, le mode TO, est présent.

Cet effet est vérifié pour la polarisation anodique "retour", car pour cette dernière on relève la même valeur du potentiel critique avec une quantité de dipôles SiO₂ supérieur à ceux de la polarisation anodique "aller". Ceci étant dû au fait que la surface spécifique est plus importante au "retour" qu'à "aller".

Pour des potentiels supérieurs à celui correspondant à J_{ps} , les modes LO et TO deviennent distincts et montrent une croissance continue avec le potentiel appliqué. Pour les polarisations anodiques "retour", le clivage disparaît autour de 0.1V pour la direction (100) et de 0.15V pour (110) et (111).

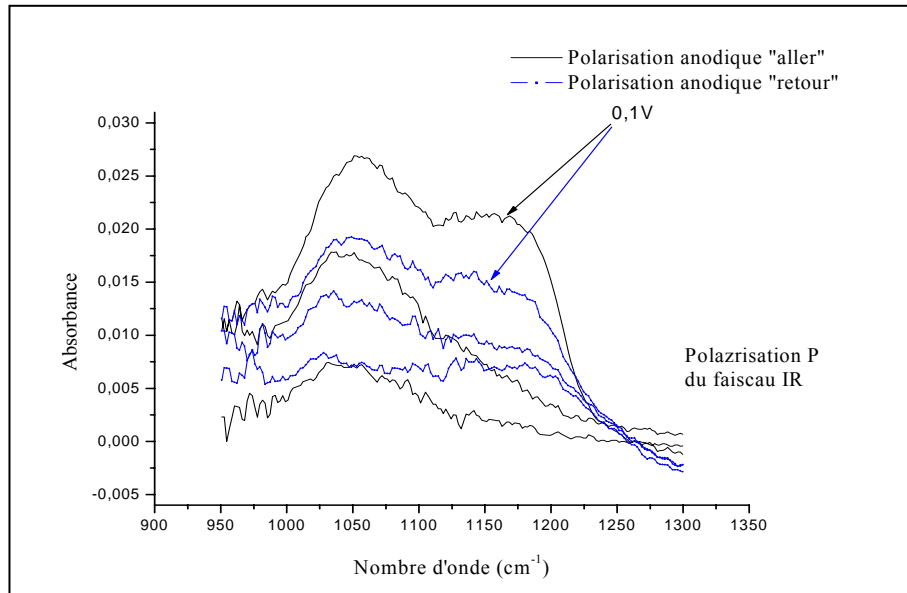


Figure IV.13 : Le clivage des modes LO et TO pour la polarisation anodique "aller" et "retour", pour l'orientation (100).

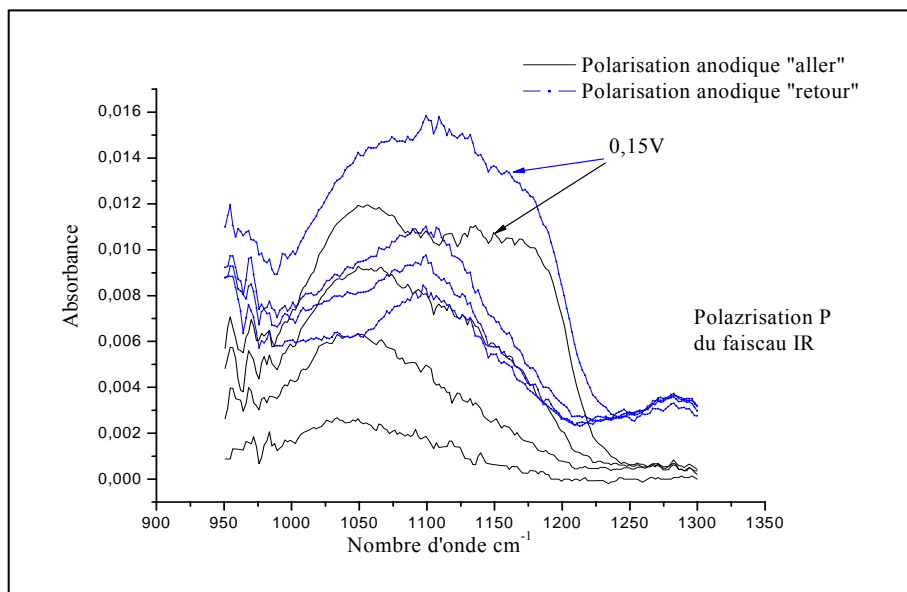


Figure IV.14 : Le clivage des modes LO et TO pour la polarisation anodique "aller" et "retour", pour l'orientation (110).

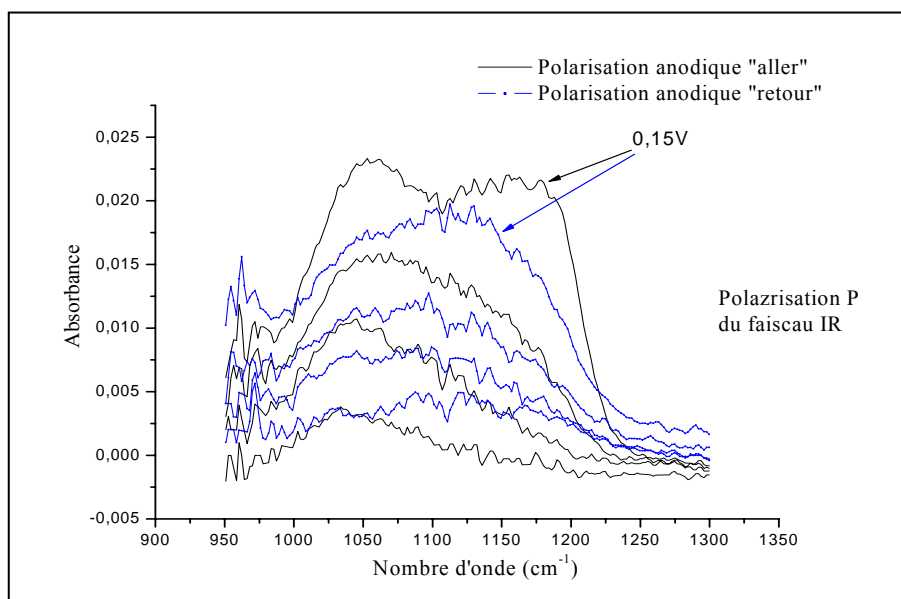


Figure IV.15 : Le clivage des modes LO et TO pour la polarisation anodique "aller" et "retour", pour l'orientation (111).

D'après Chabal [37], le splitting LO-TO est proportionnel à la densité volumique des vibreurs SiO_x , il peut se traduire pas l'interaction dynamique entre les dipôles SiO_x [20], ou par la substochiométrie de l'oxygène [5].

La figure IV.16 représente le splitting $\delta\sigma = \sigma_{\text{LO}} - \sigma_{\text{TO}} (\text{cm}^{-1})$ en fonction du potentiel appliqué entre 0.2V et 1V, le choix de la valeur 0.2V est dû au début du splitting.

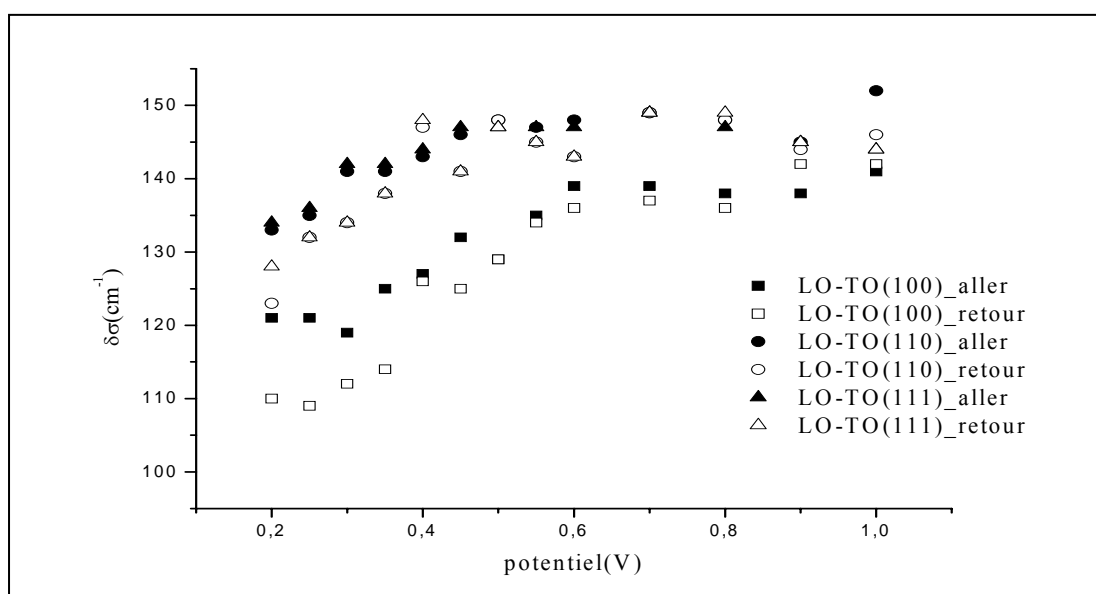


Figure IV.16 : Le splitting en fonction du potentiel pour les trois orientations cristallographiques, pour les deux polarisations anodiques "aller" et "retour".

L'allure du splitting est la même pour les trois directions (100) et (110) et (111) pour les deux polarisations anodiques "aller" et "retour" avec des intensités plus faibles pour l'orientation 100; Ceci étant du au fait que sur cette surface on a une plus grande oxydation. Néanmoins il existe une différence entre $\delta\sigma$ de la polarisation "aller" et "retour" pour les potentiels inférieurs à 0.4V. En fait cette zone correspond à la formation du poreux et c'est dans cette zone que s'opèrent les modifications de la surface.

On remarque sur la Fig. IV.16 que les courbes "aller" et "retour" coïncident pour les directions (110) et (111) avec une saturation pour les potentiels supérieurs à 0.4V. La variation croissance-décroissance de l'épaisseur de la couche d'oxyde qui résulte de la croissance-décroissance du nombre de dipôles SiO_x induit une variation de l'indice de réfraction [5]. L'exploitation de la variation de l'indice de réfraction permet de réaliser des structures optiques.

IV-5-b) Les modes de vibration Si-H_x

Dans notre travail, les surface prises pour référence sont supposées être des surfaces 100% hydrogénée; La figure suivante (fig. IV.17) représente la surface du silicium hydrogénée pour l'orientation (100) montrant les différentes possibilités d'avoir les sites SiH_x ($x=1,2,3$), ainsi que les liaisons pendantes (défauts en surface) dans le premier ou le deuxième plans d'atomes de silicium.

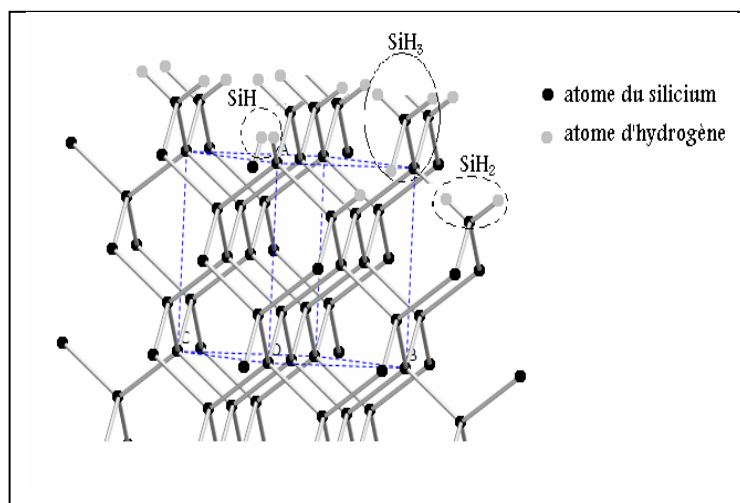


Figure IV.17 : Représentation des différentes espèces SiH_x pour une surface de silicium orientée 100.

Dans notre travail, les groupements SiH_x se situent entre 2000 cm^{-1} et 2200 cm^{-1} . Les bandes d'absorbance qui leur sont associées se présentent sous la forme de Gaussiennes asymétriques, pour les trois orientations cristallographiques, tel que montré par la figure IV. 19. D'après Chazalviel [19], ces groupements sont clairement identifiés par leurs spectres d'absorption infrarouge (région $2080\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$), facilement distinguables et eux-mêmes

séparés en différentes sous contributions. Ils correspondent à des environnements différents de l'atome du silicium du groupement, tel que schématisé par la figure VI .18, qui montre les liaisons SiH_x pour les orientations 100 et 111.

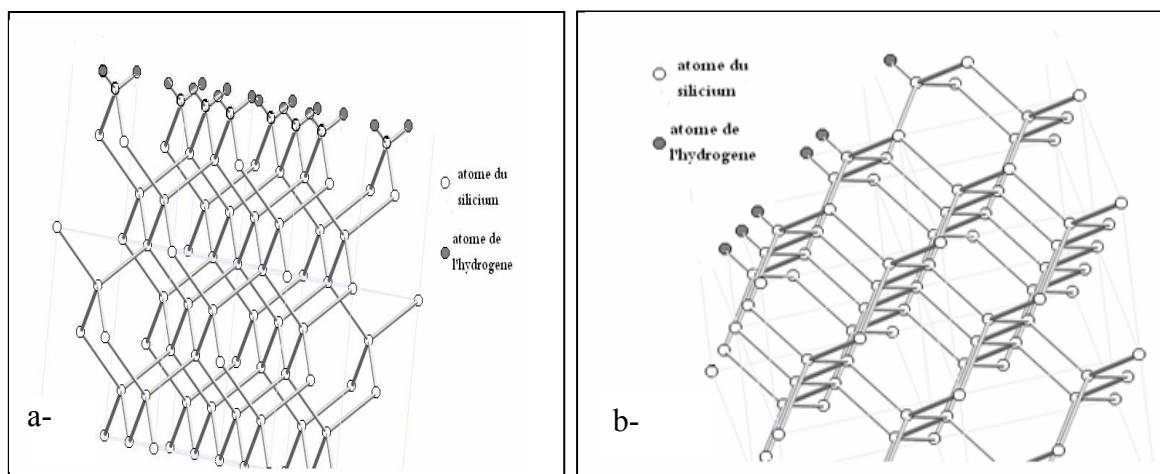


Figure IV.18 : Schématisation des liaisons du silicium-hydrogène à la surface dans la direction (100) a- et (111) b-.

D'après les spectres expérimentaux donnés dans l'encadré de la Fig. IV.19 et en s'aidant des résultats concernant les fréquences des modes de vibration donnés par la littérature [19,38,39], nous avons déconvolué les bandes vibrationnelles SiH_x en trois modes d'élongation assymétriques : SiH , SiH_2 , SiH_3 , autour de 2082 cm^{-1} , 2110 cm^{-1} et 2130 cm^{-1} respectivement. Le résultat de la déconvolution est représenté en Fig. IV.19 pour l'orientation 100.

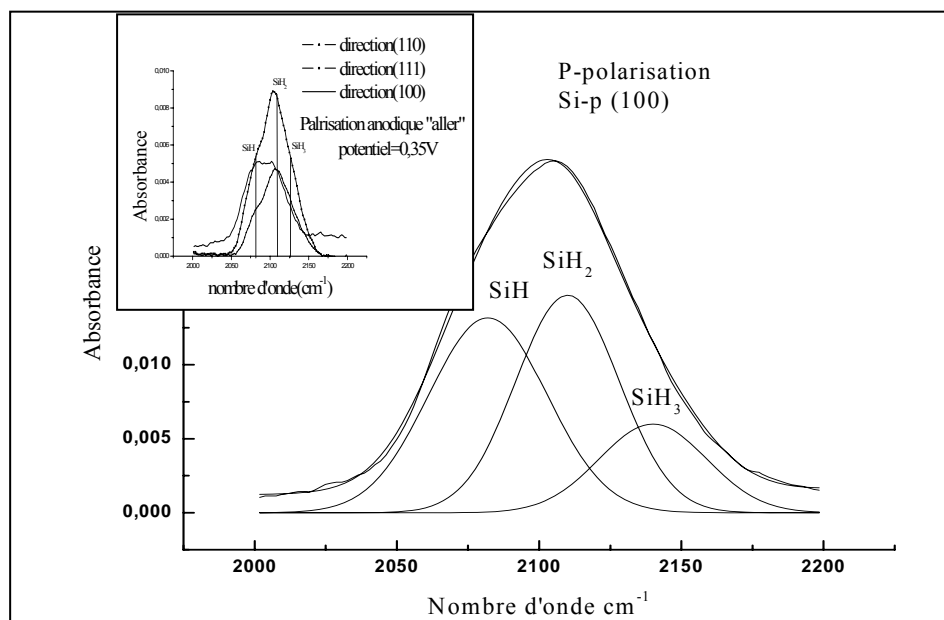


Figure IV.19 : Déconvolution de la bande d'absorbance SiH_x en modes de vibration. Identification des modes de vibrations pour les trois orientations cristallographiques des groupements SiH_x (encadré de la figure).

L'importance accordée à l'étude des modes SiH_x est due au fait que la constante diélectrique est directement reliée à l'état de la couche SiH [37]. Donc déconvoluer les bandes SiH_x peut nous donner des informations sur les propriétés de passivation et de fonctionnalisation de la surface du silicium. On observe d'après les Figs. (IV.20, IV.21), que les bandes d'absorbance SiH_x ($x=1,2,3$) présentent des changements qualitatifs pour les valeurs du potentiel comprises entre (0V et 0.25V) pour la direction (110) et (111); et dans l'intervalle (0V - 0.15V) pour la direction (100). De plus, on retrouve un plus grand nombre de SiH_x en polarisation anodique "retour" comparé à celui de la surface de référence. Ce résultat est valable pour les trois orientations de silicium. Ceci étant dû au fait que la surface spécifique est plus importante au "retour" qu'à "aller". D'ailleurs c'est pour cette raison qu'actuellement on choisit des surfaces poreuses pour fonctionnaliser le silicium.

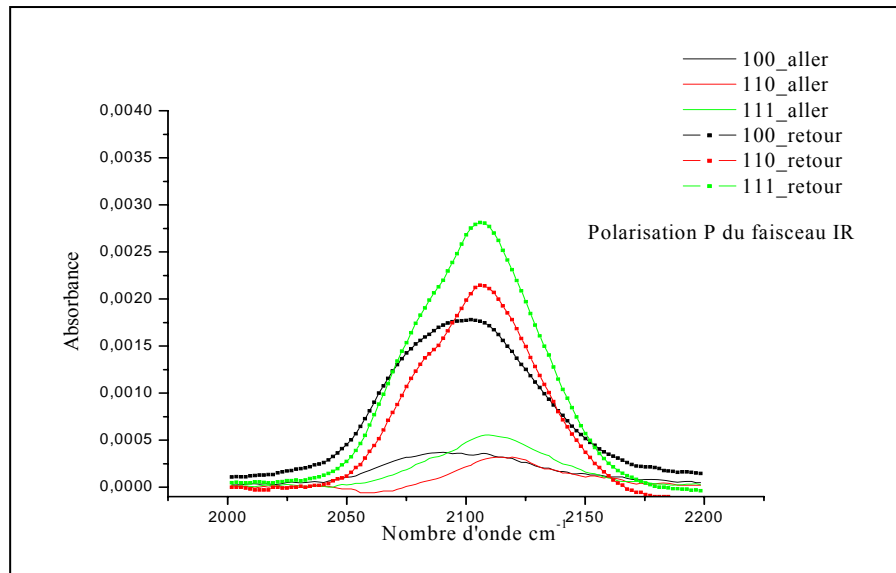


Figure IV.20 : Comparaison des SiH_x entre le début de polarisation "aller" et la fin du "retour" pour la valeur du potentiel 0V (polarisation P du faisceau IR).

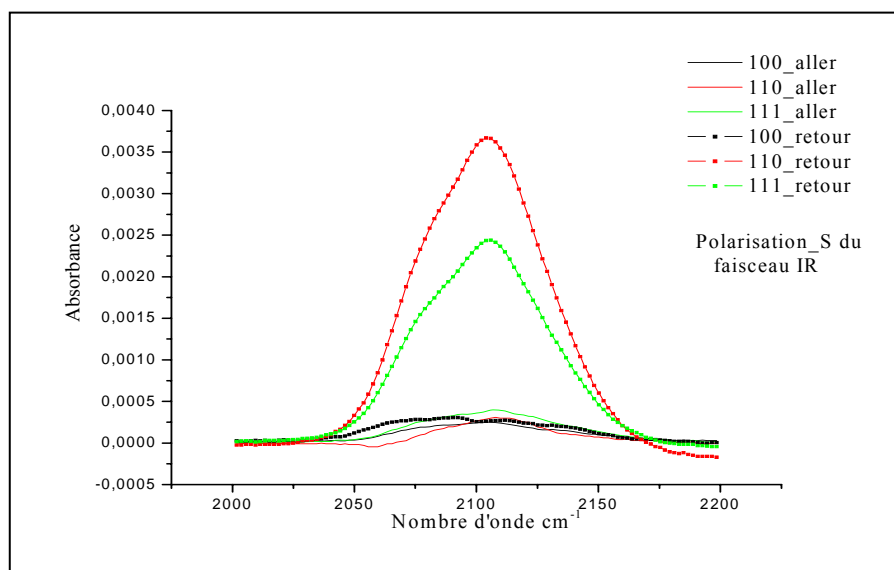


Figure IV.21 : Comparaison des SiH_x entre le début de polarisation "aller" et la fin du "retour" pour la valeur du potentiel 0V (polarisation S du faisceau IR).

Ces différents résultats signifient que :

- la surface de l'électrode de silicium à l'interface Si/HF est profondément modifiée après polarisation et que la surface active a^* est supérieure à la surface de départ, prise pour référence.
- La surface finale (après polarisation "retour") est beaucoup plus hydrogénée que la surface de départ.
- De l'observation (c'est-à-dire de l'étude qualitative) les bandes d'absorbance sont plus importantes en polarisation P qu'en S, ce résultat implique que les espèces SiH_x qui vibrent perpendiculairement sont plus nombreuses que celles vibrant parallèlement à l'interface [40], particulièrement pour la surface 100. De plus, les bandes d'absorbance "retour" sont plus importantes, ceci étant dû à la grande surface spécifique du silicium après un balayage "aller-retour" du potentiel.

IV-6) Etude quantitative des espèces SiO_x

IV-6-a) Introduction

L'étude qualitative faite dans le paragraphe précédent nous a permis de mettre en évidence l'existence des différentes espèces SiO_x à savoir les siloxanes en pont ou autre, et les hydrures SiH_x (SiH, SiH₂, SiH₃) à l'interface Si/HF. Dans le but d'établir une comparaison entre ces différentes espèces pour le balayage "aller" et "retour" et en fonction de l'orientation, nous allons mener dans la suite de notre travail une étude quantitative. Pour

*- La surface active est la surface sur laquelle ont lieu les réactions électrochimiques.

mettre en évidence la contribution de toutes ces espèces, associées chacune à un mode de vibration, nous allons déconvoluer les spectres d'absorbance en mode de vibration des groupements dans les régions correspondantes aux différentes espèces, pour les deux polarisation du faisceau IR et pour les deux balayages du potentiel "aller" et "retour", selon la procédure donnée en paragraphe III.5.

IV-6-b) Modes de vibration νSiO en polarisation S du faisceau IR

En polarisation S du faisceau IR; c'est le mode transversal optique TO, qu'on trouve car la polarisation S excite seulement les dipôles qui sont parallèles à l'interface. Ce mode est déconvolué en deux autres modes d'élongation asymétrique [5], centrés autour de 1050 cm^{-1} et de 1080 cm^{-1} ; La déconvolution concerne les spectres d'absorbances en balayages "aller" et "retour" du potentiel. L'évolution de ces modes est illustrée dans les figures (IV.22, IV.23, IV.24) respectivement pour les trois orientations cristallographiques 111, 110, et 100.

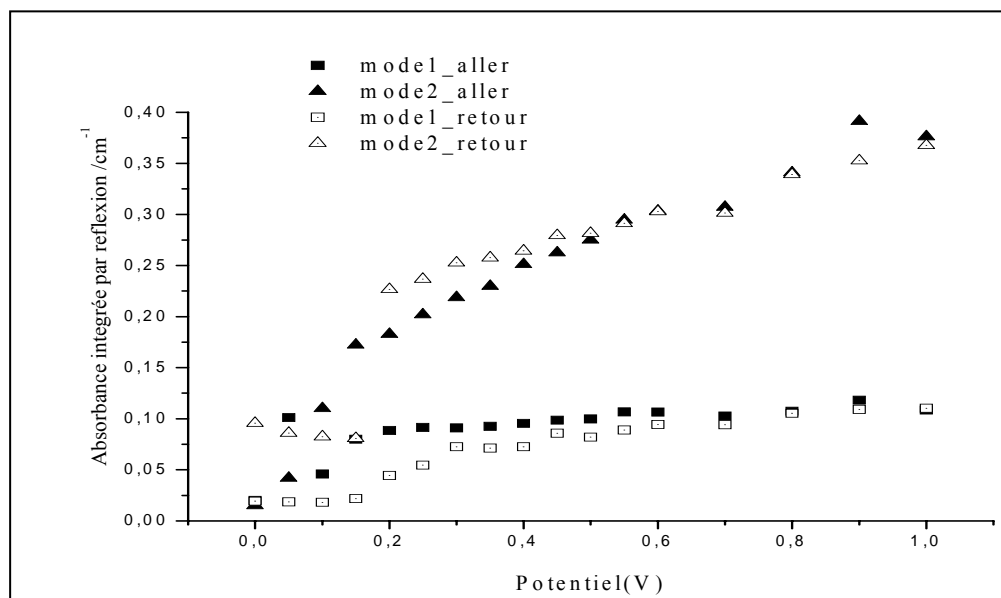


Figure IV.22 : Absorbances IR intégrées des modes de vibration SiO pour la polarisation S du faisceau IR de la direction (111).

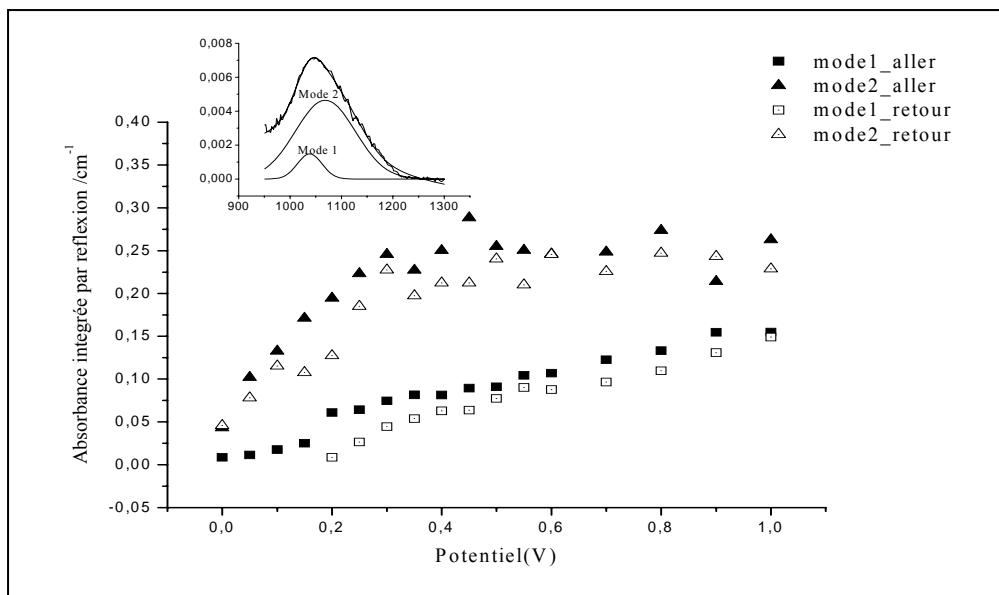


Figure IV.23 : Absorbances IR intégrées des modes de vibration SiO pour la polarisation S du faisceau IR de la direction (110).

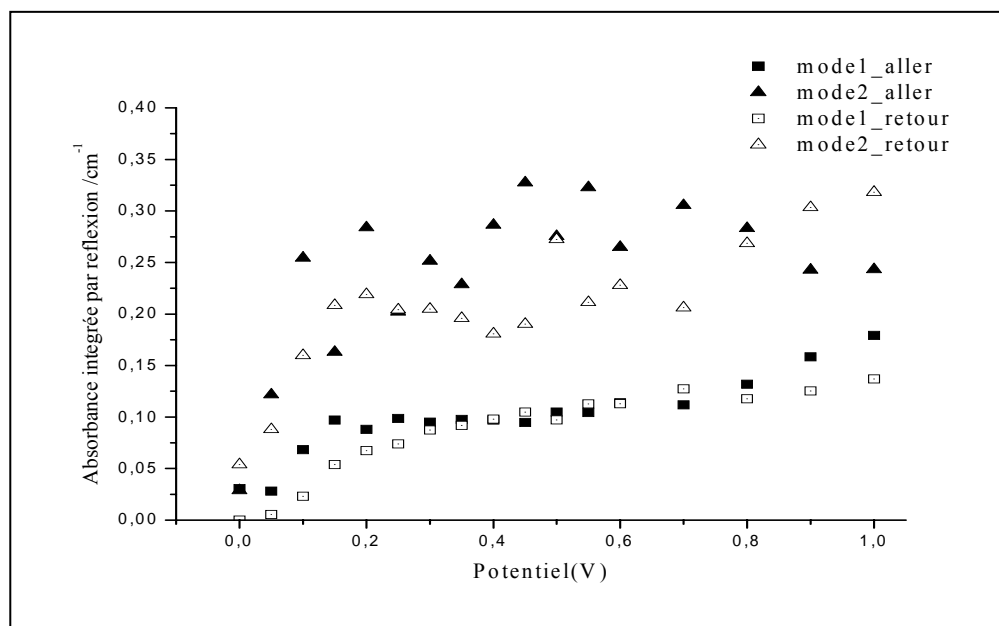


Figure IV.24 : Absorbances IR intégrées des modes de vibration SiO pour la polarisation S du faisceau IR de la direction (100).

Il est intéressant de remarquer que l'allure de l'évolution des vibrateurs SiO_x est presque la même que se soit pour l'anodisation "aller" ou "retour", avec cependant une différence dans les intensités, sauf pour Si(100) qui présente beaucoup de dispersion pour le mode 2 (Fig. IV.24). On remarque également que la quantité des vibrateurs SiO_x pour le mode 1051 cm^{-1} est inférieure à celle du mode 1079 cm^{-1} pour les trois directions cristallographiques. On attribue le mode 1051 cm^{-1} à des SiO_x isolés et le mode 1079 cm^{-1} à des SiO_x couplés. Il est à

remarquer que les variations les plus homogènes sont celles correspondantes à la direction 111 et pour cause cette surface est connue pour être la plus stable [19]. La dispersion dans les valeurs des absorbances intégrées pour la surface 100, implique que le 2^{ème} mode est probablement mal choisi ou bien que la surface a subi une dégradation. Par raison de comparaison, nous avons gardé les mêmes centroïdes des Gaussiennes, ce qui peut être la raison de cette dispersion.

À partir de ces deux contributions on peut tracer directement le mode transversal optique TO en fonction du potentiel, pour les deux polarisations anodiques "aller" et "retour", Fig. IV.25.

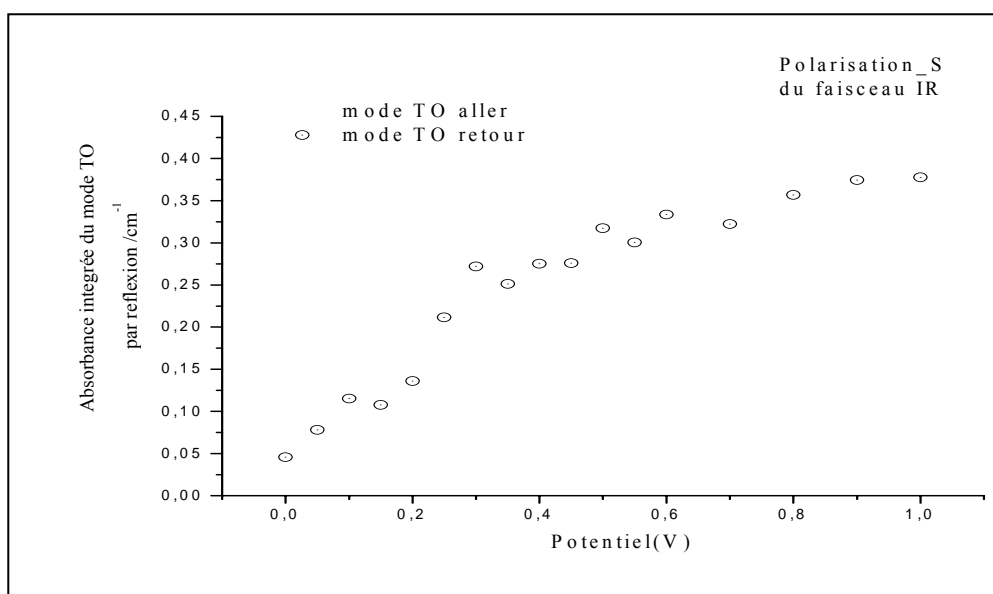


Figure IV.25 : Absorbances IR intégrées du mode TO, pour la polarisation S du faisceau IR et pour la direction 110.

L'ensemble de ces courbes présente deux domaines de variation, le premier de 0 à 0.2V, suivi d'une deuxième de 0.2 à 1V. A partir de la valeur critique du potentiel 0.2V, on peut assimiler l'absorbance intégrée par réflexion du mode transversal optique à une fonction linéaire $f(V)$.

IV-6-c) Modes de vibration vSiO en polarisation P du faisceau IR

Les absorbances intégrées par réflexion des vibrateurs SiO_x en polarisation P du faisceau IR calculées à partir de la déconvolution de la bande de vibration 900 – 1300 cm⁻¹, en quatre modes, et selon la procédure donnée en paragraphe III.5 sont représentées par les figures (IV.26, IV.27, IV.28). Ces dernières montrent l'évolution des contributions de chaque mode en fonction du potentiel pour chaque orientation étudiée et en balayage "aller" et "retour". Le tableau suivant donne les nombres d'ondes associés aux différents modes de vibration des espèces SiO_x :

	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4
$\nu(\text{SiO}_x)$ en cm^{-1}	1051	1079	1174	1203

Tableau IV.3 : Les nombres d'ondes des quatre modes associés aux SiO_x .

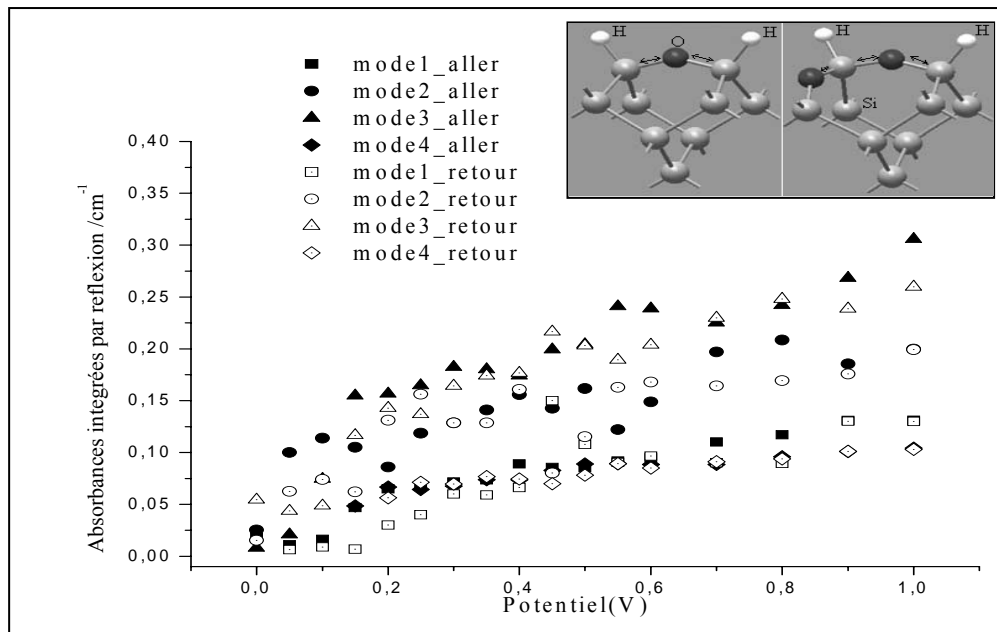


Figure IV.26 : Absorbances IR intégrées des modes de vibration SiO pour la polarisation P du faisceau IR de la direction (111).

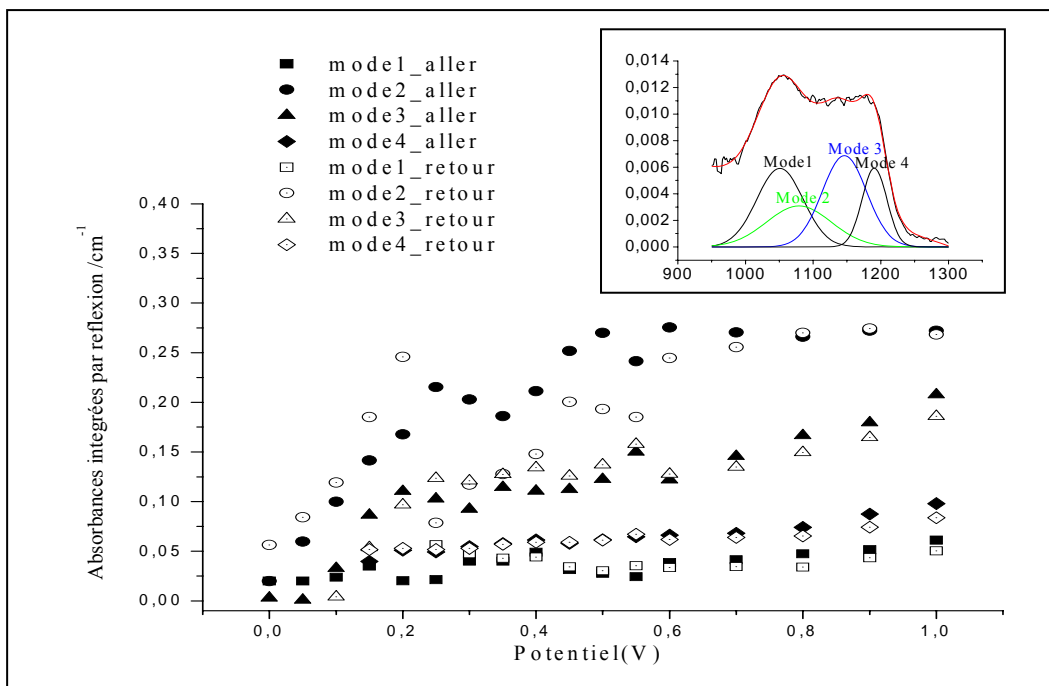


Figure IV.27 : Absorbances IR intégrées des modes de vibration SiO pour la polarisation P du faisceau IR de la direction (110).

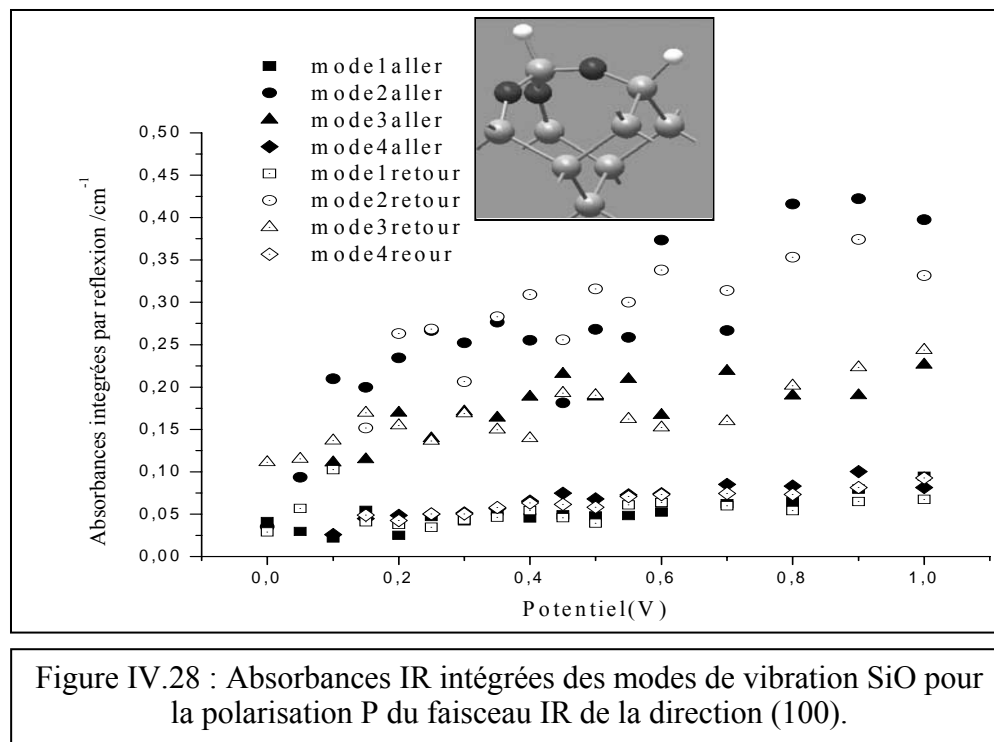


Figure IV.28 : Absorbances IR intégrées des modes de vibration SiO pour la polarisation P du faisceau IR de la direction (100).

À partir de l'ensemble de ces courbes (Figs IV.26, IV.27, IV.28), on remarque que l'évolution des contributions peut se diviser en deux régions, la première est comprise entre 0V et 0.2V pour la direction (100), 0V et 0.25V pour la direction (110) et (111), et la deuxième est comprise entre 0.2V et 1V pour (100) et entre 0.25V et 1V pour les directions (110) et (111).

Dans la première région ; la couche d'oxyde augmente en exponentiel [18] avec le potentiel anodique appliqué pour les trois orientations alors que dans la deuxième région la couche d'oxyde augmente linéairement avec le potentiel appliqué, c'est dans la première région que la surface subit des changements morphologiques, qui se traduisent par une variation abrupte du courant jusqu'à sa valeur critique J_{ps} .

D'autre part, à partir des ordres de grandeurs des valeurs d'absorbances intégrées par réflexion, les liaisons SiO_x apparaissent plus tôt sur Si(100) que sur Si(111) et Si(110).

Des figures (IV.26, IV.27 et IV.28), on observe que les absorbances intégrées correspondantes aux modes 2 et 3 sont plus importantes que celles des modes 1 et 4. Ce qui laisse supposer que les dipôles qui vibrent autour de 1070 cm⁻¹ et 1170 cm⁻¹ sont plus nombreux que ceux qui vibrent autour de 1050 et 1200 cm⁻¹.

Pour quantifier les espèces correspondantes aux modes TO et LO, nous avons respectivement fait la sommation des absorbances intégrées des modes 1 et 2 centrés à 1050 et 1074 cm⁻¹ et des modes 3 et 4 centrés à 1174 cm⁻¹ et à 1203 cm⁻¹. Les résultats sont donnés en Figs. IV.29 et IV.30.

De l'allure de ces spectres on remarque une variation un peu aléatoire pour les spectres allant des potentiels 0.25V-0.4V et cette zone correspond à la plus grande variation du splitting. Pour pallier à ça un cinquième mode aurait été nécessaire dans la déconvolution de la bande d'absorbance correspondante.

Dans la quantification des dipôles SiO par une autre méthode (méthode sans déconvolution des bandes d'absorbances) [40], les variations des absorbances intégrées du mode S de SiO présentent les mêmes allures. Cependant on note de faibles dispersions.

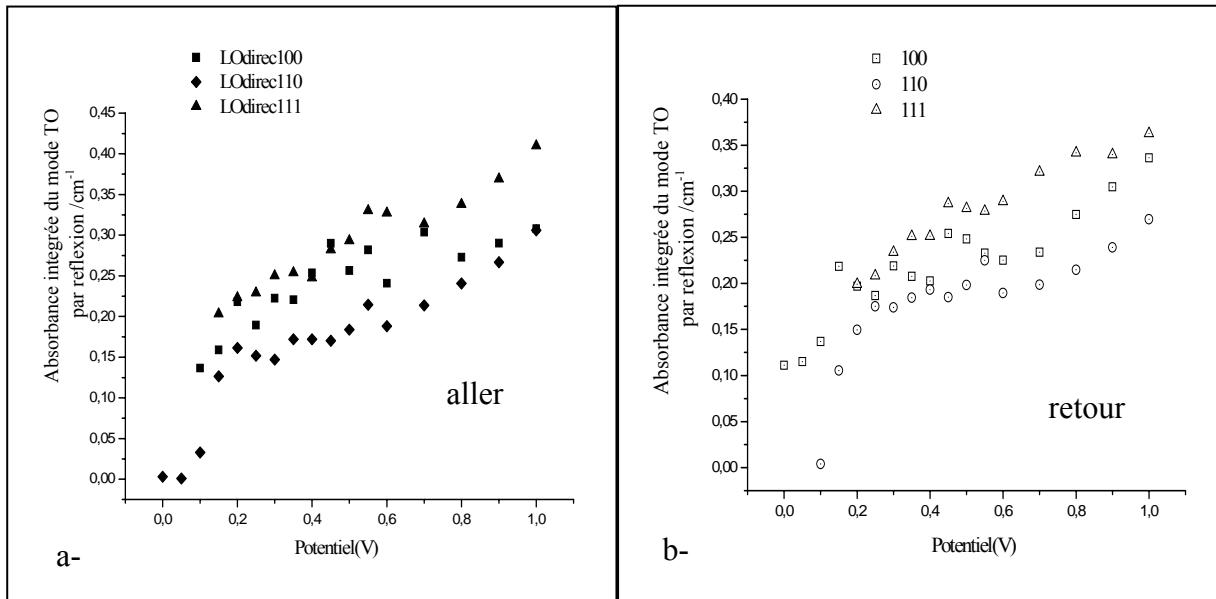


Figure IV.29 : Absorbances IR intégrées du mode LO pour la polarisation P du faisceau IR pour les trois orientation (100) et (110) et (111), (a)- aller, (b-) retour.

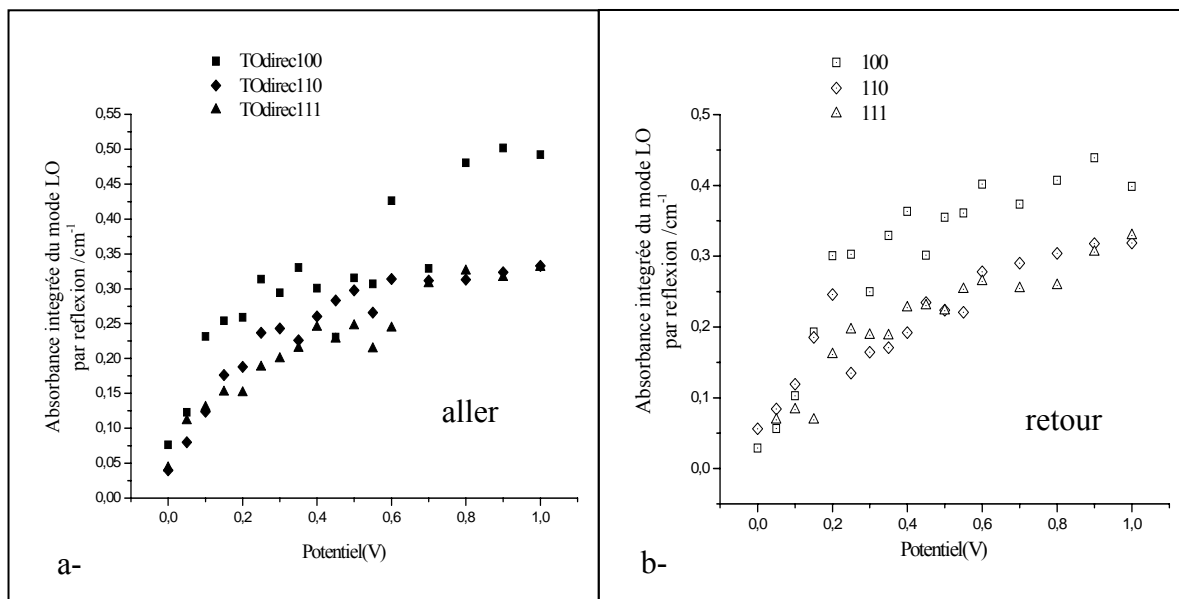


Figure IV.30 : Absorbances IR intégrées du mode TO pour la polarisation P du faisceau IR pour les trois orientation (100) et (110) et (111), (a)- aller, (b)- retour.

IV-7) Modes de vibration des dipôles SiH_x

Selon certains auteurs [39, 41, 42], la région des modes stretching d'élongation des liaisons SiH_x se situe dans l'intervalle 2000-2200 cm⁻¹. Il est à noter une grande divergence dans la littérature dans l'évaluation des fréquences de vibration des SiH_x. Les bandes d'absorbances dans le domaine de vibration des SiH_x ont été divisées en modes de vibration suivant le tableau IV.4.

	Chazalviel et al [40, 41] (cm ⁻¹)	Niwano et al [42] (cm ⁻¹)	Notre travail (cm ⁻¹)
SiH	2080	2090	2082
SiH ₂	2110	2104	2110
SiH ₃	2140	2127	2130

Tableau IV.4 : Nombre d'onde de l'espèce SiH_x.

IV-7- a) Modes de vibration νSiH en polarisation S du faisceau IR

Les figures (IV.31, IV.32, IV.33), montrent la contribution de chaque mode SiH_x(x=1, 2, 3) en fonction du potentiel pour les trois orientations (100) et (110) et (111) pour la polarisation S du faisceau IR.

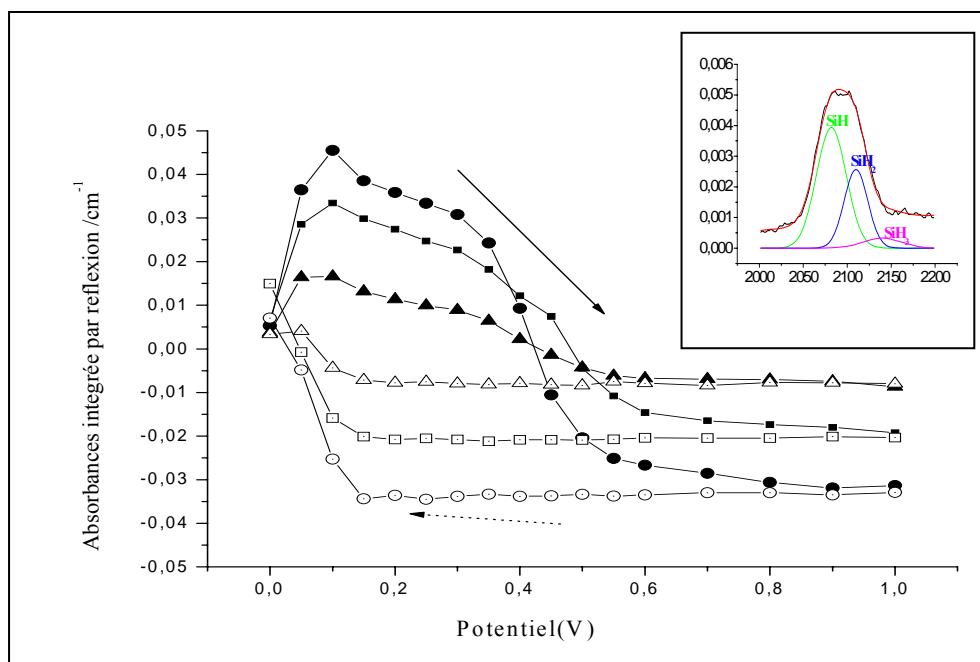


Figure IV.31 : Absorbances IR intégrées des modes SiH_x(x=mode 1,2,3) en fonction de la polarisation anodique "aller" et "retour", pour la polarisation S du faisceau IR, et pour la direction (100).

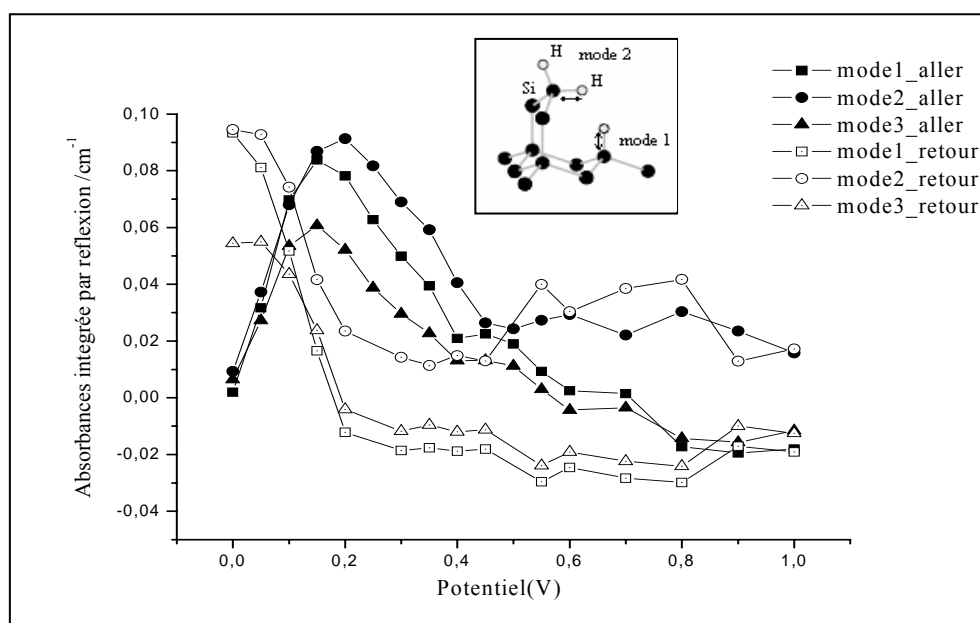


Figure IV.32 : Absorbances IR intégrées des modes SiH_x(x=1,2,3) en fonction de la polarisation anodique "aller" et "retour", pour la polarisation S du faisceau IR, et pour la direction (110).

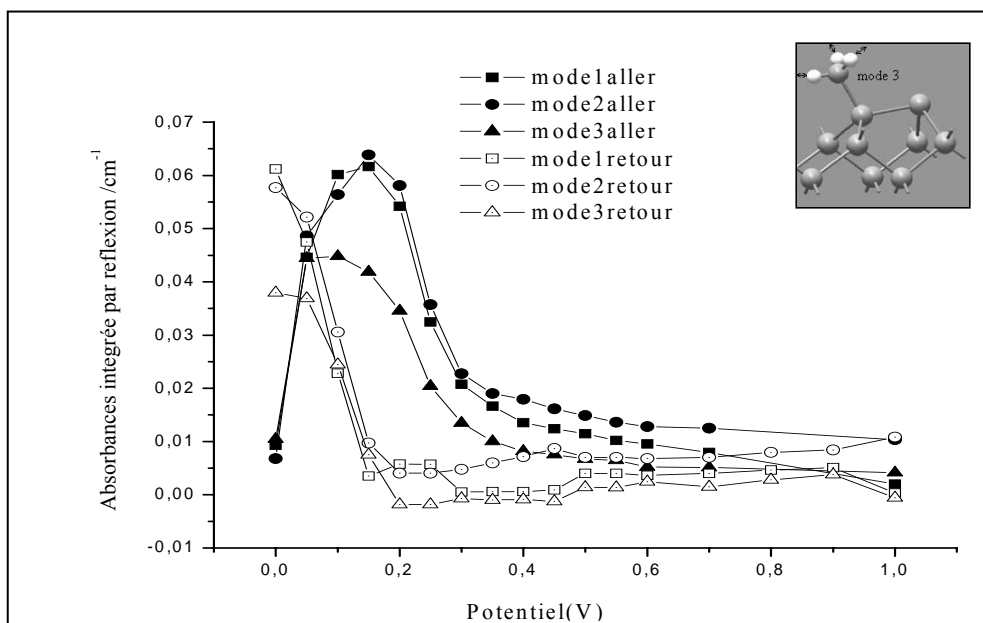


Figure IV.33 : Absorbances IR intégrées des modes SiH_x(x=1,2,3) en fonction de la polarisation anodique "aller" et "retour", pour la polarisation S du faisceau IR, et pour la direction (111).

Un résultat remarquable de ces courbes, est la différence dans l'allure de l'absorbance intégrée lors de la polarisation anodique "aller" et "retour", ceci étant valable pour les trois orientations, contrairement à celle obtenue par les absorbances intégrées des groupements SiO_x.

On note d'après les figures (IV.31, IV.32, IV.33), une disparition importante des SiH et SiH₂ contrairement à SiH₃ et ceci à partir de 0.4V. On remarque aussi que les max des modes 1, 2, 3 en polarisation "aller", correspondent bien aux potentiels critiques donnant le courant J_{ps} . On remarque aussi que pour l'orientation 100, la quantité des dipôles SiH₂ donnée par l'absorbance intégrée du mode 2 est plus importante que celle des SiH et des SiH₃ correspondants aux modes 1 et 3. On peut avancer l'idée que lors de la polarisation anodique "aller", les espèces SiH₂ sont plus nombreuses que les espèces SiH et SiH₃. Ce résultat a déjà été rapporté. Les SiH₃ étant les moins nombreux à cause de leurs instabilités dues à leur configuration géométrique.

IV-7-b) Comparaison des absorbances intégrées pour les trois orientations (Polarisation S)

La figure IV.34 représente les absorbances intégrées pour les trois orientations, obtenues à partir de la somme des absorbances intégrées des trois modes de vibration.

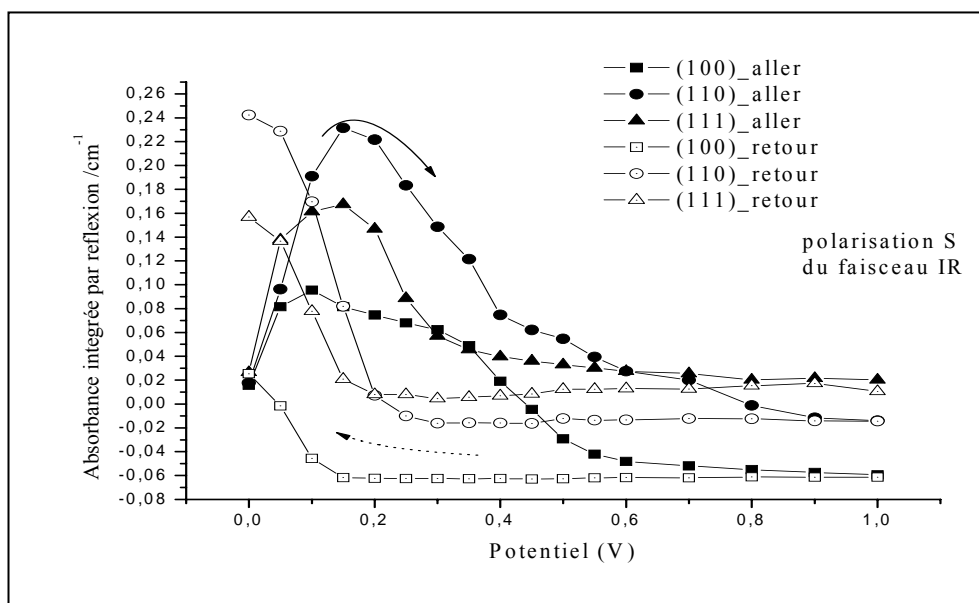


Figure IV.34 : Absorbances IR intégrées dans la région des SiH_x ($x=1,2,3$) en fonction de la polarisation anodique "aller" et "retour", pour la polarisation S du faisceau IR, et pour les trois directions

La différence entre l'allure de l'"aller" et celle du "retour" est due non seulement à la morphologie résultante mais aussi probablement à l'influence des molécules H_2O . En effet les fonds des pores constituant la surface de l'électrode de Si sont passivés par la couche d'oxyde formée lors de la polarisation anodique "aller", de plus ils sont remplis par l'électrolyte. La présence de ces éléments fait que les fonds des pores restent inactifs de 0.6V à 1V et de 1V à 0.6V. Dans cette gamme de potentiels, l'état de la surface est presque la même et donc les absorbances intégrées varient peu.

IV-7-c) Modes de vibration νSiH en polarisation P du faisceau IR

La polarisation P du faisceau IR excite les liaisons parallèles et perpendiculaires à l'interface, les figures (IV.35, IV.36, IV.37), représentent les variations des absorbances intégrées par réflexion pour les trois orientations suivant 3 modes de vibration des espèces SiH_x .

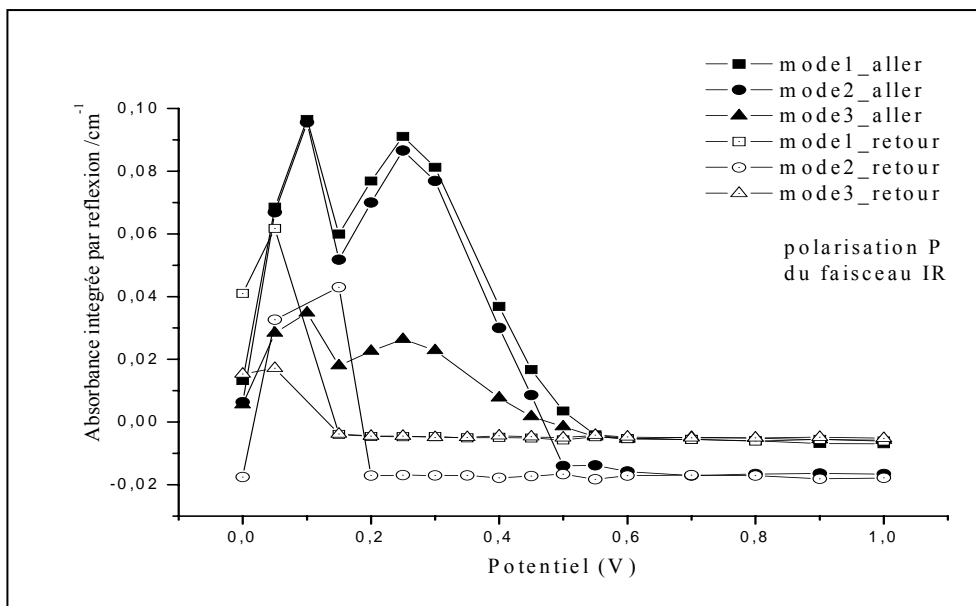


Figure IV.35 : Absorbances IR intégrées des modes SiH_x(x=1,2,3) en fonction de la polarisation anodique "aller" et "retour", pour la polarisation P du faisceau IR, et pour la direction (100).

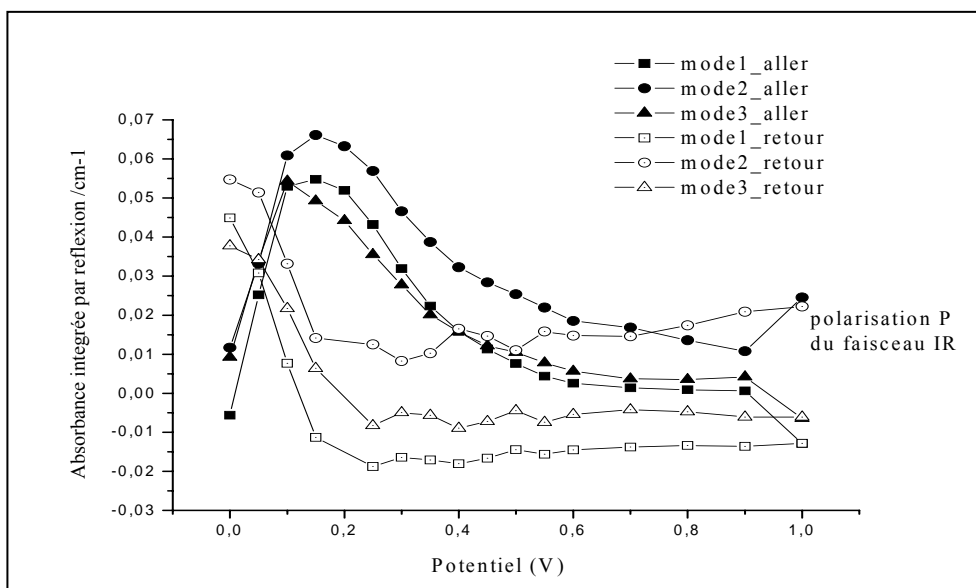


Figure IV.36 : Absorbances IR intégrées des modes SiH_x(x=1,2,3) en fonction de la polarisation anodique "aller" et "retour", pour la polarisation P du faisceau IR, et pour la direction (110).

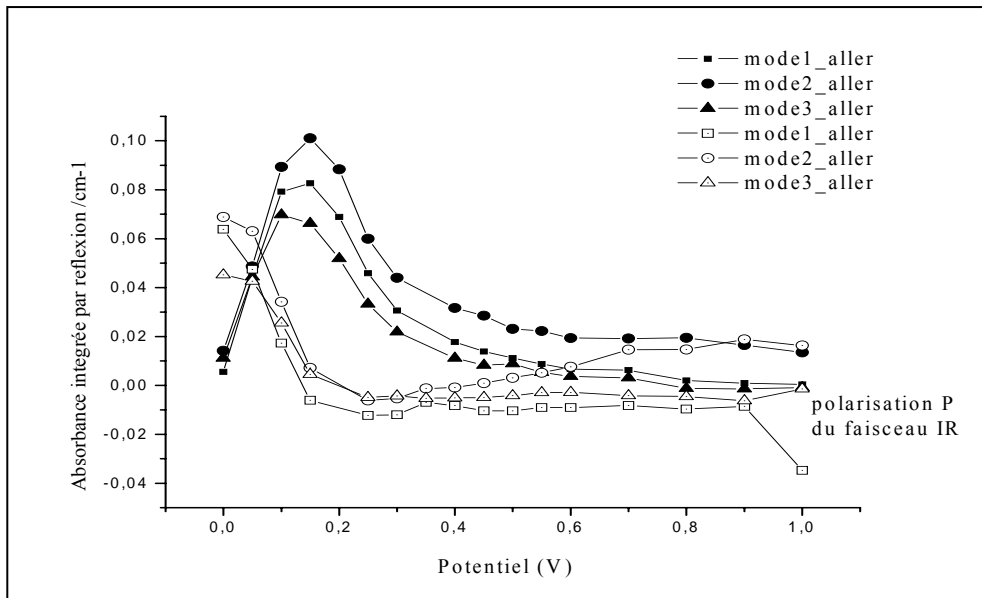


Figure IV.37 : Absorbances IR intégrées des modes SiH_x(x=1,2,3) en fonction de la polarisation anodique "aller" et "retour", pour la polarisation P du faisceau IR, et pour la direction (111).

Des figures (IV.35, IV.36, IV.37), on remarque qu'au potentiel 0V en polarisation "retour" les quantités des SiH₂, correspondant au mode 2, sont les plus importantes.

IV-7-d) Comparaison des absorbances intégrées pour les trois orientations (Polarisation P)

Dans la figure IV.38 sont représentés les résultats des absorbances intégrées à partir de la sommation des absorbances intégrées des trois modes de vibration pour les trois orientations.

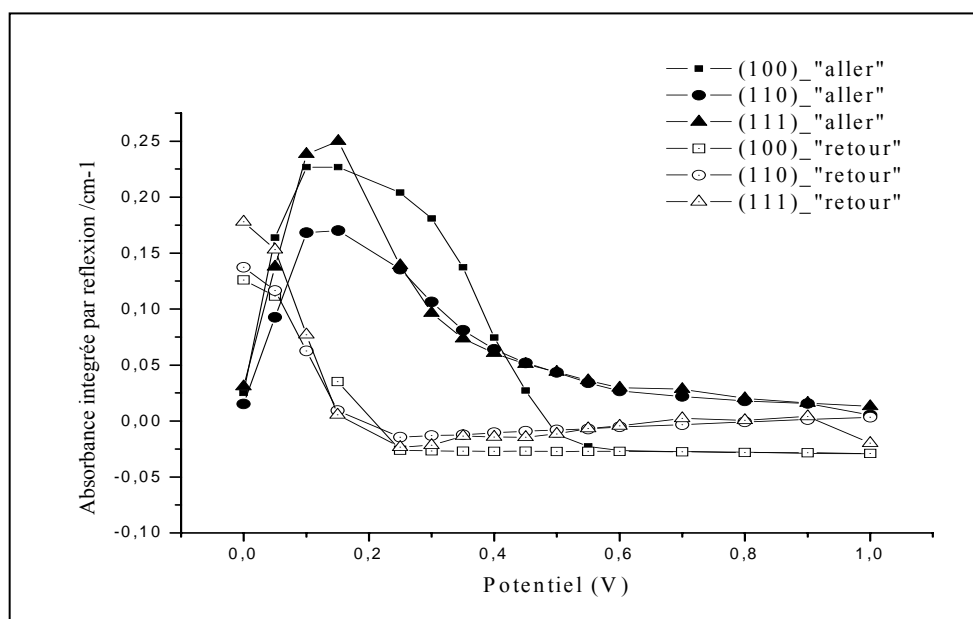


Figure IV.38 : Absorbances IR intégrées dans la région des SiH_x ($x=1,2,3$) en fonction de la polarisation anodique "aller" et "retour", pour la polarisation P du faisceau IR, et pour les trois directions cristallographiques.

Pour les 3 directions, on obtient les mêmes allures de l'absorbance intégrée en polarisation P, que lors de la polarisation S pour les balayages "aller" et "retour" (Fig. IV.38).

Comparant toutes ces quantités en fonction de l'orientation (Fig. IV.38) la plus grande quantité des SiH_x qu'on retrouve à la fin du cycle est celle de la direction Si(111). Ce résultat peut trouver son explication d'une part dans le fait que la densité atomique suivant la direction cristallographique (111) est plus dense que dans les plans (100) et (110) et d'autre part par le fait que cette surface est la plus stable et donc subit moins de modifications comparée surtout à la surface 100.

De ces différents résultats :

On peut dire, que la quantité des SiH_x à la fin de la polarisation retour (0V) est plus importante que celle de départ. De plus la quantité des SiH_x à 0V à la surface de Si(111) est probablement due au nombre important de liaisons atomiques. Quant à la quantité obtenue sur Si(100), elle est due à la morphologie résultante de la surface. C'est une indication que quel que soit l'orientation cristalline, l'état de la surface après un cycle "aller-retour" n'est pas du tout la même que celle de départ. La surface subit des modifications.

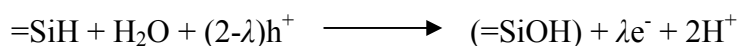
IV-8) Mécanismes chimiques et électrochimiques

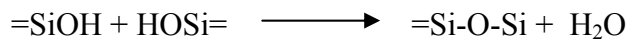
On a vu dans le paragraphe précédent que l'évolution des espèces SiO_x et SiH_x est en fonction du potentiel appliqué dans les deux cas de polarisations anodiques "aller" et "retour" ainsi que de l'orientation cristallographique du silicium. L'évolution de l'espèce SiO est la même que ce soit pour le balayage "aller" ou "retour", elle croît en exponentiel avant le potentiel critique, et linéairement après cette valeur du potentiel. Pour l'espèce SiH_x sa variation est en fonction du type d'anodisation "aller" ou "retour". Elle croît de 0V jusqu'au potentiel correspondant au courant critique ensuite suit une décroissance jusqu'au potentiel $V_{\text{oxlinéaire}}$, correspondant au début de la croissance linéaire de l'oxyde, suivie d'une variation en plateau où l'absorbance est nulle ou négative. Il est à noter que $V_{\text{oxlinéaire}}$ correspond à J_2 courant de la zone de transition de I-V et où l'anisotropie de dissolution est la plus importante [20]. En polarisation "retour" on a une variation en plateau jusqu'à $V_{\text{oxlinéaire}}$ qui est suivie par une croissance rapide jusqu'à atteindre des valeurs supérieures à celle de l'aller pour 0V. Par ailleurs, l'étude électrochimique de l'interface $\text{Si}(p)/\text{HF}$ a également donné une variation de la caractéristique I-V en fonction du type d'anodisation "aller" ou "retour" et de l'orientation du silicium [40].

Ces différentes variations nous suggèrent que les mécanismes chimiques et électrochimiques intervenants lors de la polarisation anodique du silicium en milieu HF sont qualitativement semblables par rapport à l'orientation, et différents suivant le type d'anodisation "aller" ou "retour". Ce résultat est conforté par le fait qu'on obtient les mêmes allures des voltammogrammes [18].

D'après la littérature, la surface d'une électrode de silicium qui subit un balayage du potentiel, de la valeur du circuit ouvert vers les potentiels positifs se trouve avec des terminaisons hydrogénées dans la région du potentiel du "Tafel" jusqu'au premier courant J_1 [37].

Dans notre travail, les spectres d'absorbances ont montré que la surface de départ est complètement hydrogénée pour les trois orientations. De plus, des absorbances intégrées calculées en polarisation "aller", on a trouvé que la quantité des dihydrures SiH_2 était plus importante que celle des autres hydrures (SiH et SiH_3). Ce résultat est confirmé pour la polarisation "retour" sauf pour l'orientation 100. D'un autre côté à 0V les spectres d'absorbances révèlent déjà la formation des siloxanes sous forme de SiO et de SiO_2 . Après cette valeur, en même temps que se forme l'oxyde anodique on a la formation des hydroxyles sur la surface hydrogénée [20]. On peut supposer que toutes ces modifications, apparition et disparition des espèces peuvent se faire suivant les réactions chimiques et électrochimiques suivantes :





De 0V à 0.2V toutes les espèces croissent en nombre. Par ailleurs il est à noter que durant les premières secondes de l'anodisation le courant est influencé aussi par la conductivité de l'électrolyte [18, 20].

Après 0.2V, les résultats obtenus montrent que l'oxyde anodique continue à se former, associé à la diminution du courant anodique de J_1 jusqu'à J_2 . L'augmentation du potentiel libère des charges électriques (électrons dans l'électrolyte), deux situations peuvent alors se réunir, la première est la recombinaison des charges; la seconde est la réaction chimique de l'oxyde de silicium avec les ions F^- donnant la dissolution de l'oxyde par fluorination. La dissolution et la formation de la couche d'oxyde en même temps, fait apparaître la zone linéaire de formation de l'oxyde. La linéarité de la variation de la couche d'oxyde est due au fait que le taux de sa dissolution est inférieur à son taux de formation.

Du côté du silicium le nombre de SiH_x obtenu dans la région 0V-0.2V commence à diminuer après 0.2V à cause de la disparition des hydroxyles [40] et la formation de l'oxyde, et ceci jusqu'à la valeur 0.6V du potentiel appliqué. On peut dire que la couche d'oxyde qui se forme au-delà de 0.6V, se forme directement sur le silicium (fig. IV.40).

La Figure IV.40 montre les différents types d'oxyde qu'on peut trouver dans cette plage de potentiels.

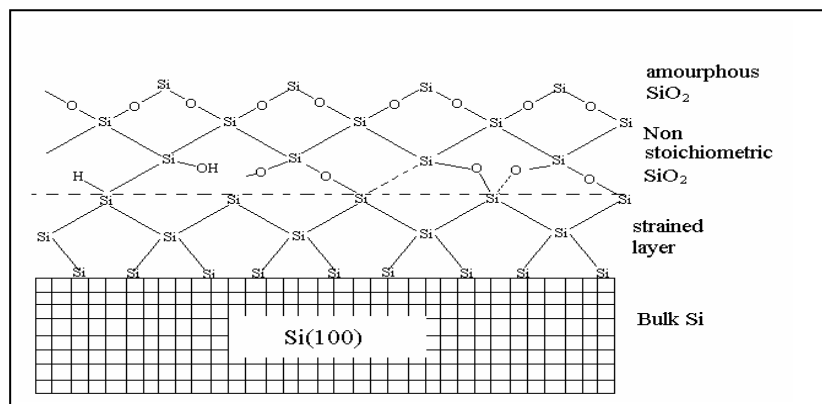


Figure IV.40 : Schéma de l'interface Si/électrolyte montrant les différents types de l'oxyde.

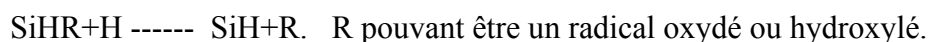
A 0.6V, le nombre de SiH_x décroît jusqu'à une valeur inférieure à celle des SiH_x de référence. Au delà de cette valeur du potentiel, on remarque, à partir des spectres d'absorbance, une linéarité de décroissance des SiH_x . Et dans ce cas c'est les SiH_x de la surface du départ qui vont disparaître. Donc on peut conclure que dans l'intervalle de 0.2V à 0.6V, la disparition des liaisons SiH_x est liée à celle des hydroxyles, par contre à partir de 0.6V jusqu'à 1V c'est les SiH_x de la surface de référence qui vont se dissoudre, ce phénomène

va augmenter le nombre des endroits actifs et par conséquent augmenter le courant électrique tel que montré sur la caractéristique I-V de la jonction Si/HF (fig.II.5).

Pour la polarisation anodique "retour", il faut connaître l'état de l'interface au début de l'anodisation "retour"; ceci est déterminé à partir des résultats des spectres IR, la surface de l'électrode est presque complètement oxydé, avec une défaillance des SiH_x par rapport à la surface de référence prise à 0V. De plus, la surface contient des zones attaquées à l'intérieur desquelles se trouvent les éléments chimiques de l'électrolyte et les résidus de la réaction d'oxydation.

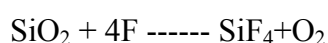
Dans la région de 1V à 0.6V, les variations des espèces SiH_x et SiO_x suivent la même allure que "l'aller". Donc, on peut énoncer que ceux sont les mêmes réactions que la polarisation anodique "aller" (0.6V à 1V) qui ont lieu.

A partir de 0.6V, les atomes d'hydrogène commencent à faire des liaisons avec le silicium à cause de la dissolution inverse de la couche d'oxyde avec la réaction purement chimique:

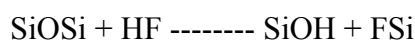
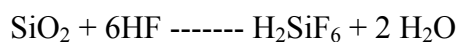


La dissolution de la couche d'oxyde et la réapparition des SiH_x qui se forme dans un premier temps sur les zones attaquées, va augmenter le courant dans la région 0.6V-0.2V. Car le champ électrique devient intense dans la région active. Ce résultat est confirmé par l'allure de la courbe I-V dans cette zone de potentiels (0.6-0.2V) donnée en figure II.5.

La couche d'oxyde se dissout par la réaction purement chimique et des réactions électrochimiques suivante:



et



Dans la polarisation anodique "retour" le régime critique apparaît avant celui de "l'aller", à cause des réactions qui passent les murs et à cause des fonds des pores qui sont oxydés dans le régime précédant 0.6 - 0.2V. Ce qui diminue la valeur du J_{ps} , ce résultat est confirmé dans la caractéristique I-V (Fig. II.5). Ensuite, l'oxyde qui se situe au fond des pores, se dissout à partir de 0.2V.

Dans la région 0.2 – 0V la dissolution de l'oxyde continue, ce qui laisse la place pour l'hydrogène pour faire des liaisons avec le silicium. La rehydrogénation se fait par la réaction

purement chimique. La surface de l'électrode du silicium devient passivée par l'hydrogène à nouveau avec un taux d'hydrogénation supérieur à 1. Ce qui signifie que la surface spécifique pour la polarisation "retour" est grande par rapport à celle de la polarisation "aller". Donc on peut conclure que l'on est dans une situation de résidus de pores qui sont aussi passivés.

Chapitre V

*Modélisation de l'anisotropie de dissolution
électrochimique du contact silicium/électrolyte.*

V-1) Introduction

Le comportement électrochimique de la surface, en contact avec un électrolyte, est décrit par la caractérisation courant-tension. La modélisation de cette dernière nécessite de comprendre le comportement électrochimique dans différentes régions de la caractéristique. Ce qui a fait l'objet des précédents chapitres.

Lorsqu'un potentiel est appliqué à du silicium immergé dans une solution HF, on peut mesurer un courant traversant le système silicium-électrolyte. La caractéristique I-V de la diode électrolyte/semiconducteur qui en découle présente des similitudes avec celle d'une diode Schottky. Quelque soit le type de porteurs majoritaires considérés (électrons pour un type n, trous pour un type p), les réactions chimiques à l'interface restent les mêmes. Cependant plusieurs points sont différents. Par exemple, on peut citer le fait que le courant sous obscurité en polarisation inverse se révèle être beaucoup plus important que celui attendu pour une diode Schottky, les modifications morphologiques (formation des pores à la surface de l'électrode, rugosité...). Ces différences laissent entrevoir que la modélisation de l'interface silicium-electrolyte est loin d'être simple.

V-2) Modèle analytique

Pour établir le modèle analytique de dissolution du silicium, nous nous sommes basés sur les différents résultats obtenus dans les chapitres précédents en corrélation avec des travaux antérieurs [20, 40, 43]. (Nous devons cependant noter que l'étude vibrationnelle infrarouge que nous avons menée n'a porté que sur les espèces SiH_x et SiO_x .)

Tout d'abord le nombre de combinaisons du silicium avec les différentes espèces citées dans les résultats précédents a été réduit, passant de 256 à 35, en considérant sa symétrie. De plus, nous considérons les sites de surface au lieu d'atomes de surface, ainsi le nombre de configurations locales est réduit à 4 types : SiH, SiOH avec comme voisins que des SiH (silanols isolés), SiOH avec comme voisin au moins un SiO (silanol couplé) et SiOSi.

V-2-a) Schéma cinétique de l'oxydation et de la dissolution du silicium.

Nous supposons que l'attaque électrochimique ne se fait que sur les SiH. L'orientation de la surface du silicium gouverne le nombre de sites/unité de surface N_s ainsi que le nombre de silanols voisins n pouvant donner des Si-O-Si, suivant l'équation (V-2). Soit N_H , N_1 , N_2 et N_3 le nombre par unité de surface de SiH, SiOH isolé, SiOH couplé et de SiOSi respectivement et soit $\theta_i = N_i/N_s$ ($i=H,1,2,3$) les taux de couverture respectifs. Sur la base de toutes ces considérations, le schéma cinétique de l'oxydation et de la dissolution c'est-à-dire le schéma de la transformation entre les différentes espèces est schématisé par la figure V.1 [40]. Nous supposons que l'oxydation se fait avec le même taux k et que la dissolution se fait avec le même taux k_d pour toutes les espèces pour la régénération des SiH.

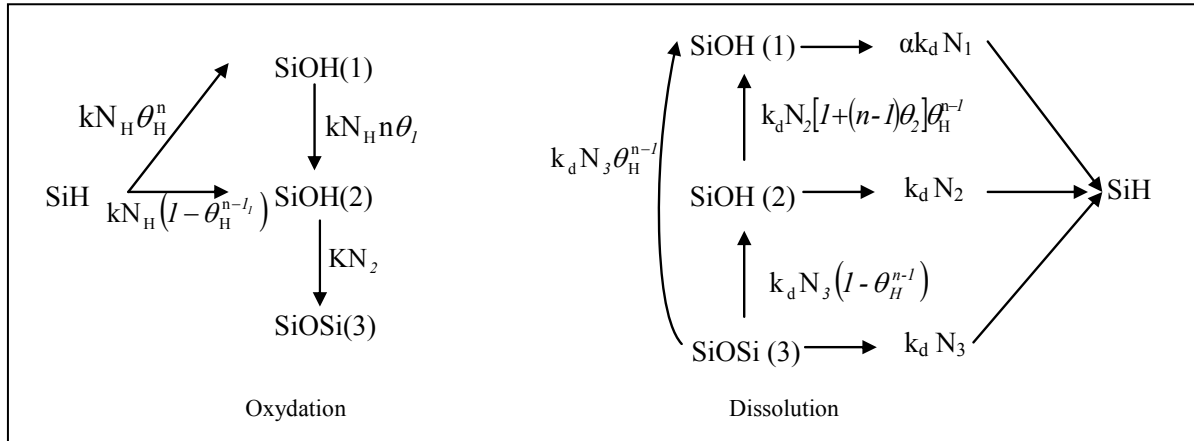


Figure V.1 : Schéma cinétique de l'oxydation et de la dissolution du silicium [40]

Si un SiH est électrochimiquement oxydé avec un taux constant k , où $k = B \exp(eV/K_B T)$, V est le potentiel appliqué et B est une constante, il donne soit un silanol isolé avec une probabilité θ_H^n ou bien un silanol couplé avec une probabilité $(1 - \theta_H^n)$ selon l'environnement où il se trouve. Les silanols voisins deviennent couplés avec un flux $kN_H n \theta_1$, qui à leur tour se transforment en siloxanes avec un taux K .

V-2-b) Equations régissant la cinétique d'oxydation et de dissolution du silicium.

Pour rendre compte de la formation du silicium poreux et donc de l'augmentation de la surface spécifique, nous considérons d'une part que la dissolution d'un site régénère α nouveaux SiH et d'autre part que les mécanismes chimiques et électrochimiques seront représentés par les équations suivantes [40] :

$$k_d(\alpha N_1 + N_2 + N_3) = kN_H + (1-1/a)N_H(cJ + d) \quad \text{état stationnaire de } N_H \dots \dots \dots (V-1)$$

$$kN_H \theta_H^n + k_d N_2 [1 + (n-1)\theta_2] \theta_H^{n-1} + k_d N_3 \theta_H^{n-1} = k_d N_1 + kN_H n \theta_1 + (1-1/a)N_H(cJ + d)$$

état stationnaire de $N_1 \dots \dots \dots (V-2)$

$$kN_H (1 - \theta_H^n + n \theta_1) + k_d N_3 (1 - \theta_H^{n-1}) = (k_d + K)N_2 + k_d N_2 [1 + (n-1)\theta_2] \theta_H^{n-1} + (1-1/a)N_2(cJ + d) \quad \text{état stationnaire de } N_2 \dots \dots \dots (V-3)$$

$$KN_2 = 2k_d N_3 + (1-1/a)N_3(cJ + d) \quad \text{état stationnaire de } N_3 \dots \dots \dots (V-4)$$

Où a représente la surface active, J le courant électrochimique et c, d des constantes. Les membres de gauche représentent les gains et ceux de droite représentent les pertes de chaque espèce.

Pour une surface complètement oxydée ($\theta_3=1$), nous attribuons les densités $N_{S,si}$ et $N_{S,ox}$ au lieu de N_S . En définissant :

$$r = N_{S,si}/N_{S,ox} \dots\dots\dots (V-5)$$

$$N_i = aN_{S,si}\theta_i \quad (i=H,1,2) \dots\dots\dots (V-6)$$

$$N_3 = aN_{S,ox}\theta_3 \quad \dots\dots\dots (V-7)$$

les équations (V.1 à V.4) s'écrivent alors:

$$k_d(\alpha\theta_1 + \theta_2 + \theta_3/r) = k\theta_H + (1-1/a)\theta_H(cJ + d) \dots\dots\dots (V-8)$$

$$k\theta_H\theta_H^n + k_d\theta_2[1+(n-1)\theta_2]\theta_H^{n-1} + k_d(\theta_3/r)\theta_H^{n-1} = k_d\theta_1 + k\theta_H n\theta_1 + (1-1/a)\theta_1(cJ+d) \dots\dots (V-9)$$

$$k\theta_H(1-\theta_H^n + n\theta_1) + k_d(\theta_3/r)(1-\theta_H^{n-1}) = (k_d + K)\theta_2 + k_d\theta_2[1+(n-1)\theta_2]\theta_H^{n-1} \dots\dots (V-10)$$

$$+(1-1/a)\theta_2(cJ + d)$$

$$K\theta_2 = 2k_d(\theta_3/r) + (1-1/a)(\theta_3/r)(cJ+d) \dots\dots\dots (V-11)$$

$$\text{Avec } J = kar\theta_H/k_d \dots\dots\dots (V-12)$$

Vu que les absorbances intégrées des espèces SiO_x et SiH_x et $SiOH_x$ varient en fonction du potentiel, on écrit une cinquième équation :

$$\sum_i \theta_i = \text{constante} \quad i=H,1,2,3 \dots\dots\dots (V-13)$$

Pour la suite des calculs $\sum_i \theta_i = 1.3$.

La dépendance de n et r en fonction de l'orientation (c'est à dire de $N_{S,si}$), est traduite par :

$$r = [(a-1)\bar{r} + r_o]/a \quad \text{et} \quad nr = [(a-1)\bar{n}r + n_o r_o]/a$$

\bar{r} , \bar{n} et r_o , n_o sont respectivement les valeurs moyennes de n et r pour toutes les orientations et nominales pour une surface idéale ($a=1$). Ces valeurs sont données par le tableau V.I.

V-2-c) Paramètres indépendants et dépendants de l'orientation [40]

Le tableau suivant résume les données considérées dans le calcul de J en fonction du potentiel pour les trois orientations du silicium.

$N_{S,ox} (cm^{-2})$	$\bar{N}_{S,Si} (cm^{-2})$	\bar{r}	\bar{n}	α	c	d	K
8.8×10^{14}	11.8×10^{14}	1.34	2.3	2.0	0.1	0.1	100
Orientation		$N_{S,Si} (cm^{-2})$	r_0	n_0	k_d		
(100)		13.6×10^{14}	1.54	3	1		
(110)		9.6×10^{14}	1.09	4	1		
(111)		7.8×10^{14}	0.89	6	1		

Tableau V.1 : Les paramètres indépendants et dépendants de l'orientation cristallographique.

Les valeurs de c et d données par le tableau V.1, sont choisies de manière que les variations de J ressemblent aux variations expérimentales. $N_{S,Si}$ et $N_{S,ox}$ ont été estimés à partir de la concentration volumique des liaisons dans Si et SiO_2 respectivement. Pour le choix de n , on a supposé que deux silanols condensent s'ils se trouvent à une distance inférieure à 5\AA . Le système d'équations V-8 à V-13 est résolu numériquement en fonction du potentiel V .

V-4) Résultats et discussion de la simulation

Le système d'équations (V.8-V.13) est résolu numériquement en fonction du potentiel V avec un programme écrit en MATLAB7. On utilise un sous programme intégré dans la version MATLAB 7 qui résout les systèmes d'équations non linéaires. Les résultats obtenus de cette simulation sont donnés par la figure V.2.

Cette figure montre la variation simulée de J en fonction de V dans une plage de potentiels variant de $-0.5V$ jusqu'à $1V$. On remarque que lorsque V augmente J augmente de 0 à 1, ce qui peut expliquer le fait que l'hydrogène de la surface se désorbe c'est-à-dire θ_H diminue et θ_3 , c'est-à-dire la concentration des siloxanes, augmente. Pour ces valeurs, la surface active a passé par le maximum au potentiel correspondant au maximum de l'absorbance intégrée des SiOH [40]. On constate une croissance abrupte et rapide de J dans la région du poreux reproduisant les courants J_1 et J_2 de la figure II.5. On retrouve l'anisotropie de dissolution du silicium caractérisée par la zone de transition correspondant à J_2 . Cependant cette simulation ne donne pas exactement les intensités obtenues expérimentalement puisque l'on constate que l'intensité maximum du courant J correspond à l'orientation 111 et non pas à 100.

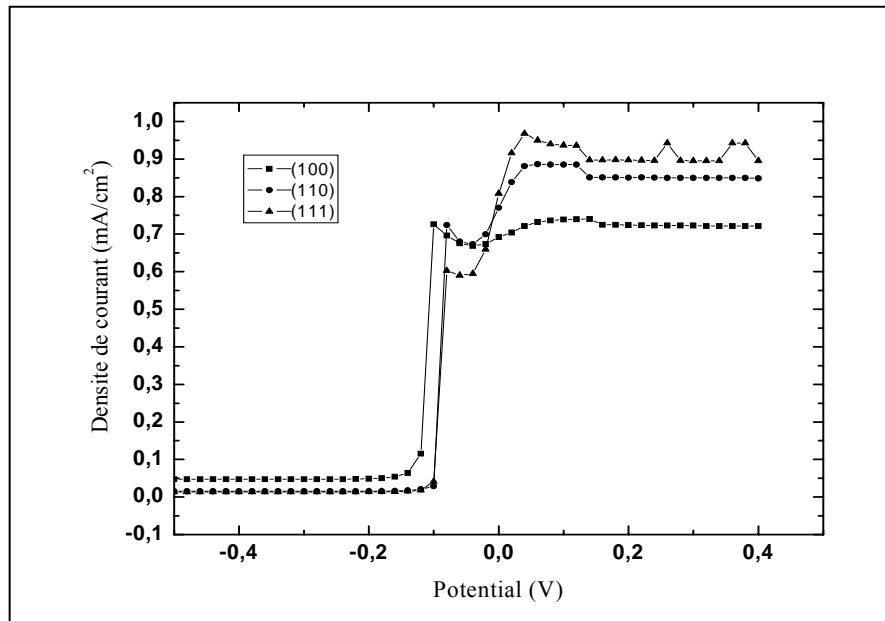


Figure V.2 : Caractéristiques courant-tension simulées de l'interface silicium/électrolyte.

V-5) Conclusion

L'allure de J est gouvernée par α , c , d et K . Sur la figure V.2 donnant la variation comparative de J pour les trois orientations, on constate que l'amplitude de J_1 et J_2 (voir figure II.5) pour l'orientation (100) est plus importante que celle de (110) et (111). Ce résultat simulé est en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus (figure II.5) [40]. Cependant concernant le courant J_3 , les plus grandes amplitudes obtenues correspondent à l'orientation (111). Ce résultat n'est pas du tout en accord avec les résultats expérimentaux. Ceci est probablement dû au fait que l'on a pas considéré le taux de couverture de l'hydrogène θ_H différent pour les différentes orientations, tel qu'obtenu lors de l'étude vibrationnelle infrarouge. Pour s'approcher le plus de la courbe expérimentale, d'autres considérations doivent être prises en compte.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons commencé par montrer dans ce travail, que suite à une électrodissolution d'une tranche de silicium en milieu fluoré, la morphologie de la surface du silicium en contact de la solution d'hydrolyse était dépendante de son orientation cristallographique, c'est-à-dire présentait une anisotropie de dissolution du matériau. Nous avons donc, dans la suite du travail exploité les mesures de l'absorbance IR pour expliquer cette anisotropie. Différentes analyses ont été effectuées sur les bandes vibrationnelles infrarouges correspondantes aux liaisons chimiques Si-H_x et SiO_x et sur leur quantité globale en fonction de l'orientation cristalline, de la polarisation anodique et du mode de balayage en potentiel, en utilisant des mesures d'absorbances infrarouges de l'interface silicium (p)/solution à base d'acide fluorhydrique.

- L'étude des différentes analyses des groupements chimiques Si-H_x et Si-O_x en utilisant la spectroscopie infrarouge de surface en géométrie ATR, nous a permis de mettre en évidence :
 - ★ la configuration de l'interface Si/électrolyte à base de HF.
 - ★ l'évolution des espèces présentes à l'interface lors de leur formation, de leur modification, de leur disparition et de leur apparition en fonction du traitement électrochimique, ainsi que leurs différents modes de vibrations qui peuvent exister durant le traitement
- L'analyse quantitative (déconvolution et ajustement des spectres IR), effectuée sur les mesures IR dans les bandes vibrationnelles IR, correspondantes aux groupements responsables du changement morphologique de la surface, nous a permis :
 - ★ De connaître l'évolution et la variation de chaque groupement chimique existant durant le cycle anodique "aller-retour".
 - ★ De quantifier ces espèces et ainsi d'expliquer l'anisotropie suivant les directions cristallographiques.
 - ★ De voir que l'évolution des espèces SiO_x et SiH_x est en fonction du potentiel appliqué dans les deux cas de polarisations anodiques "aller" et "retour". L'allure de la variation de l'espèce SiO_x est la même pour les types de polarisation. Celle-ci présente une croissance rapide avant le potentiel critique, et linéaire après cette valeur. L'allure de la variation des SiH_x est différente, elle est en fonction du type d'anodisation.
- Une troisième partie concerne la modélisation des mécanismes d'oxydation et de dissolution. La résolution numérique du système d'équations non linéaires régissant ces mécanismes, nous a permis de tracer la caractéristique courant-tension (I-V).

En perspective, nous envisageons la fonctionnalisation chimique de ces surfaces par des molécules organiques.

Annexes

Annexe 1

La mobilité des électrons et des trous dans le silicium :

$$\mu_{h^+} = 4,5.10^2 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$$

$$\mu_{e^-} = 1,45.10^3 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$$

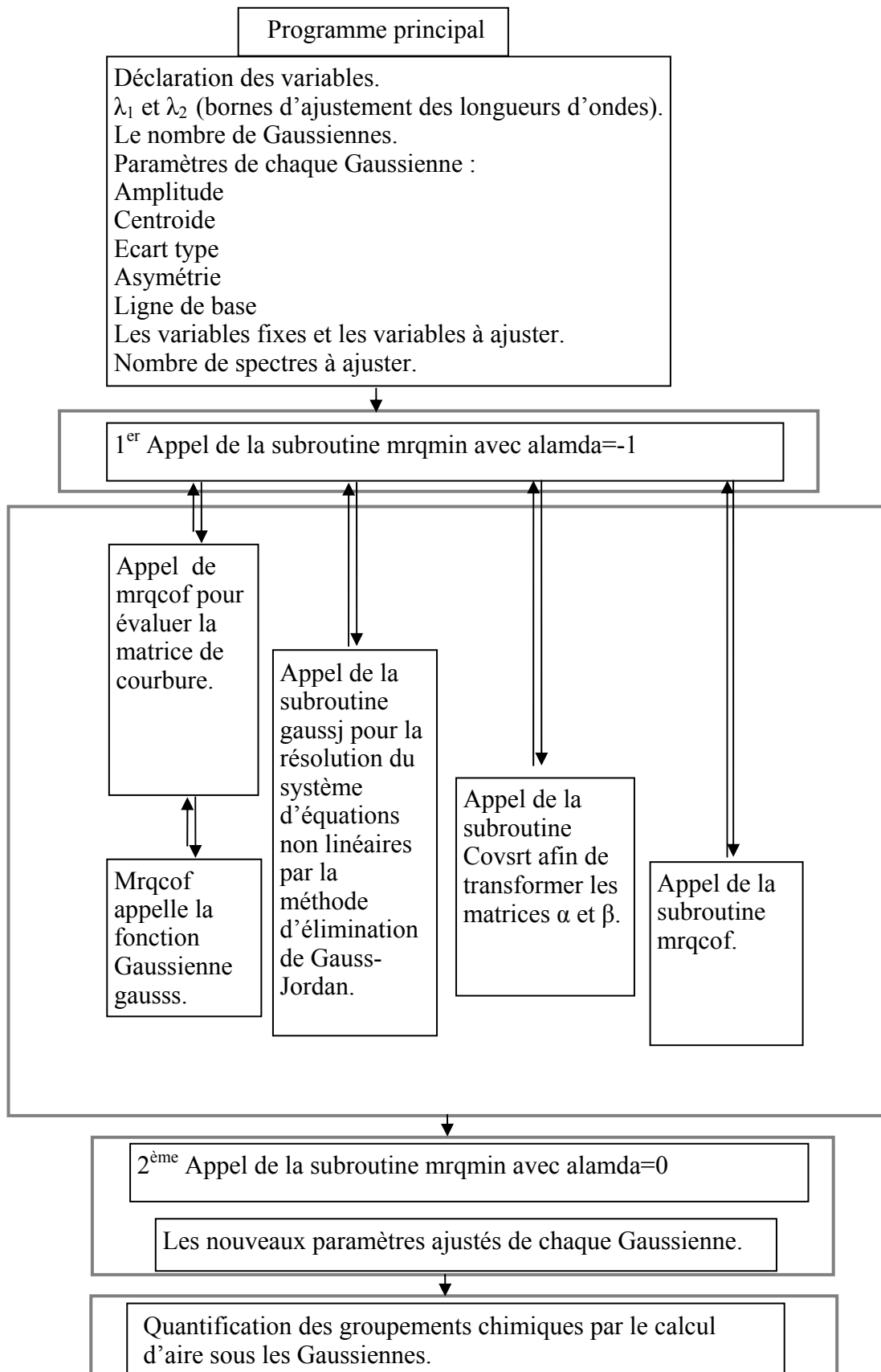
La mobilité des ions dans l'électrolyte :

$$\mu_{H^+} = 36,2.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}.$$

$$\mu_{OH^-} = 20,6.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}.$$

$$\mu_{F^-} = 5,7.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}.$$

Annexe 2



Annexe 3

```

subroutine gausss(x,a,y,dyda,na)
integer na
real x,y,a(na),dyda(na)
real*8 y0,ex,arg,fa
integer*4 i,d
integer*4 m
double precision ex1,ex2
parameter pi=0.398942

d=na-2
y=0

do 12 m=d,na,3
do 11 i=1,d-2,4
arg=0.5*((x-a(i+1))/a(i+2))**2
ex= exp (-arg*(1-2*a(i+3)))
fa=pi*ex*a(i)*(1-a(i+3))/a(i+2)
dyda(i)=fa/a(i)
dyda(i+1)=fa*(x-a(i+1))*(1-2*a(i+3))*(1/a(i+2))**2
dyda(i+2)=fa*(1/a(i+2))*(-1+2*arg*(1-2*a(i+3)))
dyda(i+3)=pi*(a(i)/a(i+2))*(-1+2*(1-a(i+3))*arg)*ex
y=y+fa
11 continue

y0=a(m+1)*x+a(m+2)
dyda(m+1)=x
dyda(m+2)=1
y=y+y0
12 continue

return
END

```

Références Bibliographiques

Bibliographie

- [1] P. F. Schmidt, W. Michel, *J. Electrochem. Soc.*, 104. pp230–236 (1957).
- [2] M. Seipt, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, 14. p926 (1959).
- [3] A. Uhler, *Bell System Tech. J.*, 35. pp333–347 (1956).
- [4] D.R. Turner, in *The Electrochemistry of Semiconductors* (Ed. P. J. Holmes), Academic Press, London, New York, pp155–204 (1962).
- [5] C. da Fonseca, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. *Surface Science*, 365. pp1-14, (1996).
- [6] M. Safi , J.-N. Chazalviel, M. Cherkaoui, A. Belaïdi, O. Gorochov. *Electrochimica Acta*, 47. pp2573-2581 (2002).
- [7] H. Gerischer, in *Surface Chemistry of Metals and Semiconductors* (Ed. H. C. Gatos), Wiley & Sons, New York, (1960).
- [8] K. H. Beckmann, *Surf. Sci.*, 3. pp314–332 (1965).
- [9] R. Memming, G. Schwandt, *Surf. Sci.*, 4. p109 (1966).
- [10] M. J. J. Theunissen, J. A. Appels, W. H. C. G. Verkuylen, *J. Electrochem. Soc.* 117. pp959-965 (1970).
- [11] Y. Watanabe, T. Sakai, *Rev. Electron. Commun. Labs.* 19. p899 (1971).
- [12] M. J. J. Theunissen, *J. Electrochem. Soc.* 119. pp351–360 (1972).
- [13] K. Imai, H. Unno, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-31. pp297–302 (1984).
- [14] T. L. Lin, S. C. Chen, Y. C. Kao, K. L. Wang, *J. Appl. Phys.* 48. pp1793–5 (1986).
- [15] F. Gaspard, A. Bsiesy, M. Ligeon, F. Muller, R. Herino, *J. Electrochem. Soc.* 136. pp3043–3046 (1989).
- [16] V. Lehmann, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 58. pp856–858 (1991).
- [17] V. Lehmann, H. Cerva, U. Gösele, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 256. pp3–6 (1992).

- [18] V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*. 2-3 (2002).
- [19] J.-N. Chazalviel, *Journal de physique IV, colloque C1, supplément au Journal de physique III, Volume 4*. (1994).
- [20] R. Outemzabet, *Thèse de Doctorat, USTHB (2004)*, . R. Outemzabet et al, *J. Electroanal.*
- [21] J.-N. Chazalviel, F, Ozanam. *J. App. Phys*, 11. 81 (1997).
- [22] Peter Y. Yu *Manual Cardona. Fundamentals of semiconductors. Physics and materials properties. Third edition. Springer. p.53 (2001)*.
- [23] V. Lehmann and H. Föll, *J. Electrochem. Soc.* 137. pp653-659 (1990).
- [24] F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, A. Radi and M. Etman, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 95. pp98-101 (1991).
- [25] J.-N. Chazalviel, M. Etman and F. Ozanam, *J. Electroanal. Chem.* 297. pp533-540 (1991).
- [26] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57. pp1046-1048 (1990).
- [27] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, Brian P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77. 2nd edition. pp680-682 (1996)*.
- [28] Y. Caudano, P.A. Thiry , Y.J. Chabal. *Surface Science*, pp91-95 (2002).
- [29] Y.J. Chabal and P. Jakob. *Surface Science*, pp867-878 (1992).
- [30] P. Dumas, Y.J. Chabal and P. Jakob. *Applied Surface Science*, pp580-586 (1993).
- [31] J.-N. Chazalviel, S. Fellah, F. Ozanam. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, pp137-143 (2002).
- [32] Zhi-Hong Wang, Tsuneo Urisu, Hidekazu Watanabe, Kenta Ooi, G. Ranga Rao, Shinkoh Nanbu, Jun Maki, Mutsumi Aoyagi. *Surface Science*, pp330-342 (2005).

- [33] E. Vazsonyi, E. Szilagyi, P. Petrik, Z.E. Horvath, T. Lohner, M. Fried, G. Jalsovszky, Thin Solid Films, 388. pp295-302 (**2001**).
- [34] H. Fukidome, O. Pluchery, K.T. Queeney, Y. Caudano, K. Raghavachari, M.K. Weldon, E.E. Chaban, S.B. Christman, H. Kobayashi, Y.J. Chabal, Surface Science, 502–503. pp498–502 (**2002**).
- [35] Satoru Watanabe, Surface Science, 341. pp304-310 (**1995**).
- [36] Yan Jia, Yu Liang, Yichun Liu, Yuexue Liu, Dezhen Shen, Thin Solid Films, 370. pp199-202 (**2000**).
- [37] Y. J. Chabal, M. K. Weldon, K. T. Queeny and A. Estève, Fundamentals Aspects of silicon oxydation, Ed. Chabal, pp143-158 (**2001**).
- [38] Michio Niwano, Miyako Terashi, Masanori Shinohara, Daisei Shoji, Nobuo Miyamoto, Surface Science, 401. pp364–370 (**1998**).
- [39] Satoru Watanabe, Yoshihiro Sugita, Surface Science, 536-539 (**1996**).
- [40] R. Outemzabet, M. Cherkaoui, N. Gabouze, F. Ozanam, N. Kesri, and J.-N. Chazalviel, Journal of The Electrochemical Society, 153, (2). C108-C116 (**2006**).
- [41] J.-N. Chazalviel, A. Belaidi, M. Safi, F. Maroun, B.H. Erné, F. Ozanam. Electrochimica Acta, 45. pp3205–3211 (**2000**).
- [42] Michio Niwano, Miyako Terashi, Junko Kuge. Surface Science, 420.pp6–16 (**1999**).
- [43] E. M. Mahdi, R. Outemzabet, Proceedings of the International Conference on Modeling and Simulation (MS'07 Algeria) Algiers, Algeria July 2 - 4, (**2007**).