



Contribution à l'étude d'un microcapteur de type MOS sensible à l'hydrogène

Philippe Caratgé

► To cite this version:

Philippe Caratgé. Contribution à l'étude d'un microcapteur de type MOS sensible à l'hydrogène. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 1978. Français. NNT: . tel-00178415

HAL Id: tel-00178415

<https://theses.hal.science/tel-00178415>

Submitted on 11 Oct 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ PAUL SABATIER DE TOULOUSE

pour l'obtention

du Titre de DOCTEUR de 3^e CYCLE

Spécialité : Électronique, Électrotechnique, Automatique

Option : Matériaux et Composants actifs

par

Philippe CARATGÉ

Maître ès Sciences

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE D'UN MICROCAPTEUR DE TYPE MOS SENSIBLE A L'HYDROGÈNE

Soutenue le 27 Septembre 1978, devant la commission d'examen :

MM. Y. SEVELY

Président

J. MAHENC

M. CROSET

D. ESTEVE

F. CHAUVET

} Examineurs

AVANT PROPOS

Nous ne saurions entreprendre l'exposé de nos travaux sans remercier auparavant tous ceux qui ont contribué à leur évolution et à leur aboutissement.

Nous exprimons, en premier lieu, toute notre gratitude, à Monsieur H. MARTINOT, Directeur de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, ainsi qu'à Monsieur le Professeur G. GRATELOUP, Directeur du Laboratoire d'Automatique et d'Analyse des Systèmes du Centre National de la Recherche Scientifique, pour la confiance qu'ils nous ont accordée en nous accueillant au Laboratoire.

Nous remercions Monsieur le Professeur Y. SEVELY, de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, pour l'enseignement qu'il nous a prodigué et pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider notre jury de thèse.

Nous tenons à remercier également :

. Monsieur le Professeur J. MAHENC, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique et Electrochimie qui nous a honoré en s'intéressant à nos travaux et en acceptant de siéger à notre jury de thèse.

. Monsieur M. CROSET, Chef de Groupe au Laboratoire Central de Recherche - THOMSON CSF -, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail et pour l'honneur qu'il nous fait en participant à notre Commission d'examen.

. Monsieur D. ESTEVE, Maître de Recherche au C.N.R.S., Directeur Adjoint du L.A.A.S., pour ses encouragements, ses conseils et pour l'attention qu'il a apportée à nos recherches.

Nous devons beaucoup à la compétence de Monsieur F. CHAUVET, Maître-Assistant à l'Institut Universitaire de Technologie de Toulouse, qui a dirigé nos travaux et a contribué pour une très large part à l'aboutissement de notre travail; qu'il en soit ici particulièrement remercié.

Que Monsieur A. MARTINEZ, Maître-Assistant à l'Institut National des Sciences Appliquées, trouve ici nos plus vifs remerciements pour l'intérêt particulier qu'il a porté à nos travaux et pour le soutien amical qu'il nous a toujours manifesté.

Nous remercions également le Professeur I. LUNDSTRÖM de l'Université de Gothenburg pour les nombreuses discussions fructueuses que nous avons eues ensemble et pour sa collaboration ainsi que celle de son équipe.

Nos remerciements vont aussi :

. aux membres du service de la Centrale de Technologie du Laboratoire et plus particulièrement : N. FABRE, F. ROSSEL et P. FADEL pour leur aide efficace dans la mise au point de nos dispositifs d'étude.

. aux membres des services techniques du Laboratoire et en particulier L. AMAT et G. LARREGOLA.

. à ceux qui ont apporté leur contribution à la réalisation matérielle de ce mémoire :

- Mademoiselle M. RENZ pour le soin apporté à la dactylographie,
- MM. R. ZITTEL, D. DAURAT et R. LORTAL pour l'impression de cet ouvrage.

Enfin, nous remercions tous les membres du Laboratoire qui nous ont aidé tant par leur enseignement que par leur amitié et leur sympathie et plus particulièrement, Madame M. NOGATCHEWSKY, Messieurs H. EMTYASI, F. X. GUERRE et H. TRANDUC.

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

A_a, H_a	: atome adsorbé
A_e	: affinité électronique de l'élément
C	: capacité totale par unité de surface
C_{ox}	: capacité de l'oxyde par unité de surface
C_1, C_2	: constantes de vitesse de réaction
d_i	: distance de séparation des charges dans un dipôle
d	: distance intermoléculaire
d_{ox}	: épaisseur d'oxyde
D_i	: énergie de dissociation
$E_{dis}, E_{ind}, E_{or}, E_{re}, E$	: énergies d'interaction
E_g	: largeur de bande interdite du silicium
E_o	: énergie de liaison
E_i	: énergie du niveau de Fermi intrinsèque
E_F	: énergie du niveau de Fermi
E_a, E_d	: énergies d'adsorption et desorption

E_o	: chaleur d'adsorption
F	: force intermoléculaire
F_i, f_i	: fonctions de partition
g_i	: nombre d'états correspondants au niveau énergétique
h	: constante de Planck
I_o	: énergie d'ionisation
I	: moments d'inertie
I_D	: courant Drain
k	: constante de Boltzmann
k_1, k_{-1}, k_s	: constantes de vitesse de réaction
L	: longueur du canal
N, N_T	: nombre de sites d'adsorption par unité de surface
N_a	: concentration de sites occupés
N_A, N_D	: nombre d'impuretés de dopage/unité de volume
n_i	: concentration de porteurs intrinsèques
P, P_H, P_{O_2}	: pression du gaz
q	: charge de l'électron
Q_{ss}	: charge des états de surface
t	: temps
T	: température absolue
V_a, V_d	: vitesses d'adsorption et desorption

V_T	: tension de seuil
ΔV	: translation des caractéristiques
w	: énergie potentielle
x	: électronégativité
$x, (x_0)$	: distance (d'équilibre) de l'adatom à la surface
y	: distance intermoléculaire
z	: largeur du canal
α	: polarisabilité de la molécule
Γ	: concentration de complexes activés
ϵ_i	: énergie correspondant au niveau énergétique
ϵ_0	: constante du système MKSA
θ	: taux d'occupation des sites par H_a
μ (μ_{ind})	: moment dipolaire (induit) de l'atome adsorbé
μ_0	: mobilité en surface à champ nul des porteurs
ω	: fréquence de vibration
χ	: affinité électronique
φ	: taux d'occupation des sites par OH_a
ϕ_M	: travail de sortie du métal et du semi-conducteur
ϕ_{MS}	: différence des travaux de sortie métal-semi-conducteur
ϕ_{FN}, ϕ_{FP}	: différence entre les niveaux E_F et E_i
ψ	: potentiel lié à la réduction de mobilité due au champ transversal

INTRODUCTION

Que ce soit, pour sa sécurité, l'amélioration de son cadre de vie ou pour ses investigations en physique, en chimie, en médecine, en biologie, etc..., l'homme a besoin de connaître et de contrôler la composition d'une atmosphère gazeuse ou d'une solution. Dans ce but, il doit développer et perfectionner des senseurs de particules gazeuses et d'ions en solution. Les exigences auxquelles doivent satisfaire, pour une utilisation courante, ces senseurs sont la sensibilité, la sélectivité, la stabilité, la robustesse, la miniaturisation, le prix de revient. Parmi ces qualités, certaines dont la robustesse, la miniaturisation et le prix de revient seraient susceptibles d'être grandement améliorées si les techniques de la microélectronique pouvaient être utilisées dans la réalisation de ces senseurs. C'est ainsi que de nombreux spécialistes de la microélectronique ont été amenés à s'intéresser aux problèmes de la réalisation des senseurs électrochimiques (1).

Dans ce cadre, Bergveld eut le mérite d'être le premier à réaliser un dispositif ; en 1970, il décrivit (2) un transistor à effet de champ du type MOS sensible à la concentration des ions H^+ et Na^+ en solution. Son idée consista à faire jouer à la couche de silice d'un transistor à effet de champ, où la métallisation de grille était remplacée par un électrolyte, le rôle de la membrane iono-sensible d'une électrode de verre. Plus tard, Matsuo et Wise (3) reprenant le dispositif de Bergveld, améliorèrent la linéarité de la réponse sur l'intervalle de pH de un à dix en utilisant une couche de nitrure de silicium sur la couche de silice ; la sensibilité aux ions K^+ et Na^+ se révélait faible. Une contribution significative à l'évolution de ce dispositif fut apportée par MOSS et al (4) qui déposèrent sur l'isolant d'un effet de champ conventionnel sans grille métallique, un matériau connu pour être iono-sensible : la valinomycine (figure 0.1). Ils obtinrent ainsi une électrode spécifique de l'ion potassium K^+ .

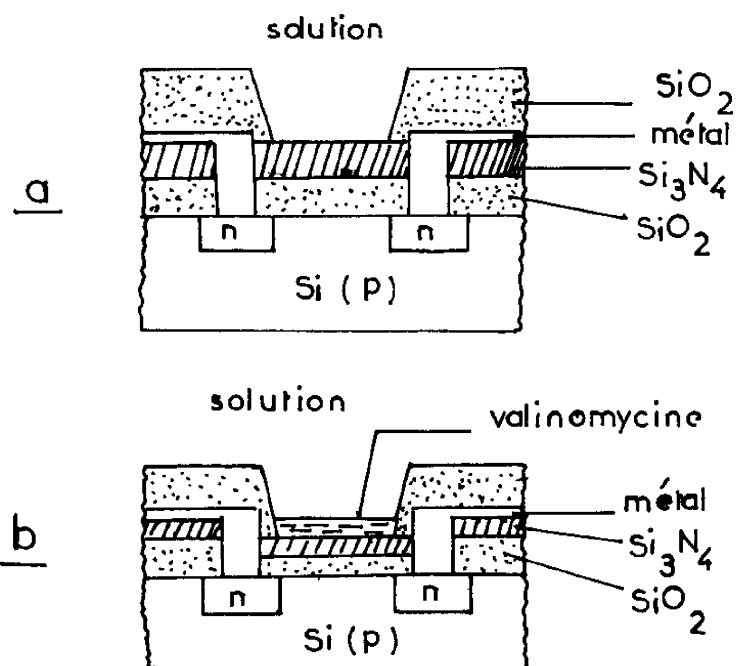


FIGURE 0.1. : a) dispositif de Matsuo et Wise
b) dispositif de Moss Janata et Johnson

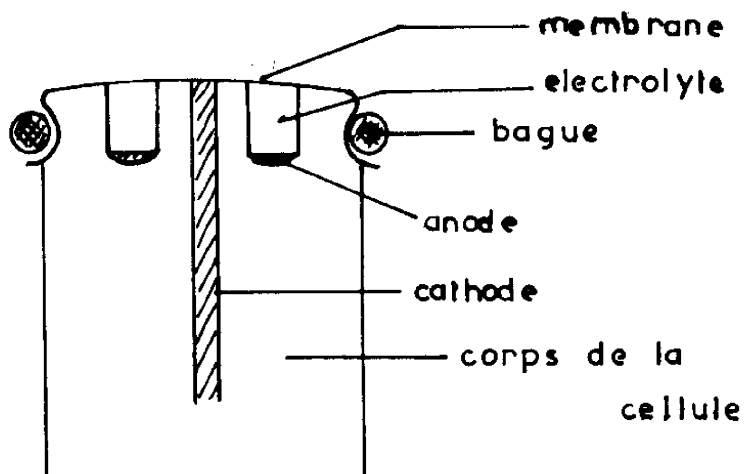


FIGURE 0.2. : Dispositif de Clark - indicateur polarographique d'oxygène

Tous ces dispositifs ont un fonctionnement identique à celui des électrodes spécifiques de technologie classique. Comme ces dernières, le fonctionnement du MOST ionosensible repose sur l'utilisation d'une "membrane" sensible, à la surface de laquelle s'effectue des échanges ioniques. A l'équilibre thermodynamique, le potentiel électrochimique de l'ion considéré est le même dans le liquide et dans la membrane, il en résulte une différence de potentiel d'interface qui entraîne une modification des caractéristiques électriques du MOST lorsque le potentiel électrique de la solution est fixé par une électrode de référence.

L'utilisation d'un dispositif à effet de champ ne représente pas la seule possibilité d'intervention de la technologie microélectronique dans la réalisation des senseurs physico-chimiques. Cobbold est parti du principe de fonctionnement des senseurs polarographiques utilisés en électrochimie qui déterminent la concentration d'une particule en solution à partir de la mesure de son courant de réduction cathodique en régime de saturation. Il a décrit alors en technologie microélectronique, le processus de fabrication d'une multicathode d'oxygène du type Clark (figure 0.3); l'électrode de Clark est un dispositif constitué par une électrode impolarisable généralement en argent-chlorure d'argent et une cathode en or ou en platine. Ces électrodes sont plongées dans un milieu électrolytique de chlorure de potassium séparé du milieu à analyser par une membrane perméable à l'oxygène, (figure 0.2). La différence de potentiel appliquée à ces électrodes est choisie plus petite que la différence de potentiel nécessaire à la réduction des particules les plus aisément réductibles contenues dans l'électrolyte (molécules H_2O , ion hydrogène) ; le courant électrique traversant le dispositif est alors négligeable en l'absence d'oxygène dissous et varie, en sa présence, de manière proportionnelle à sa concentration en régime de saturation.

En utilisant les techniques de fabrication des circuits intégrés, Cobbold (5) a ainsi réalisé un dispositif Clark à anode unique en argent-chlorure d'argent et à multicathode en or, dont la densité était de 450 cathodes

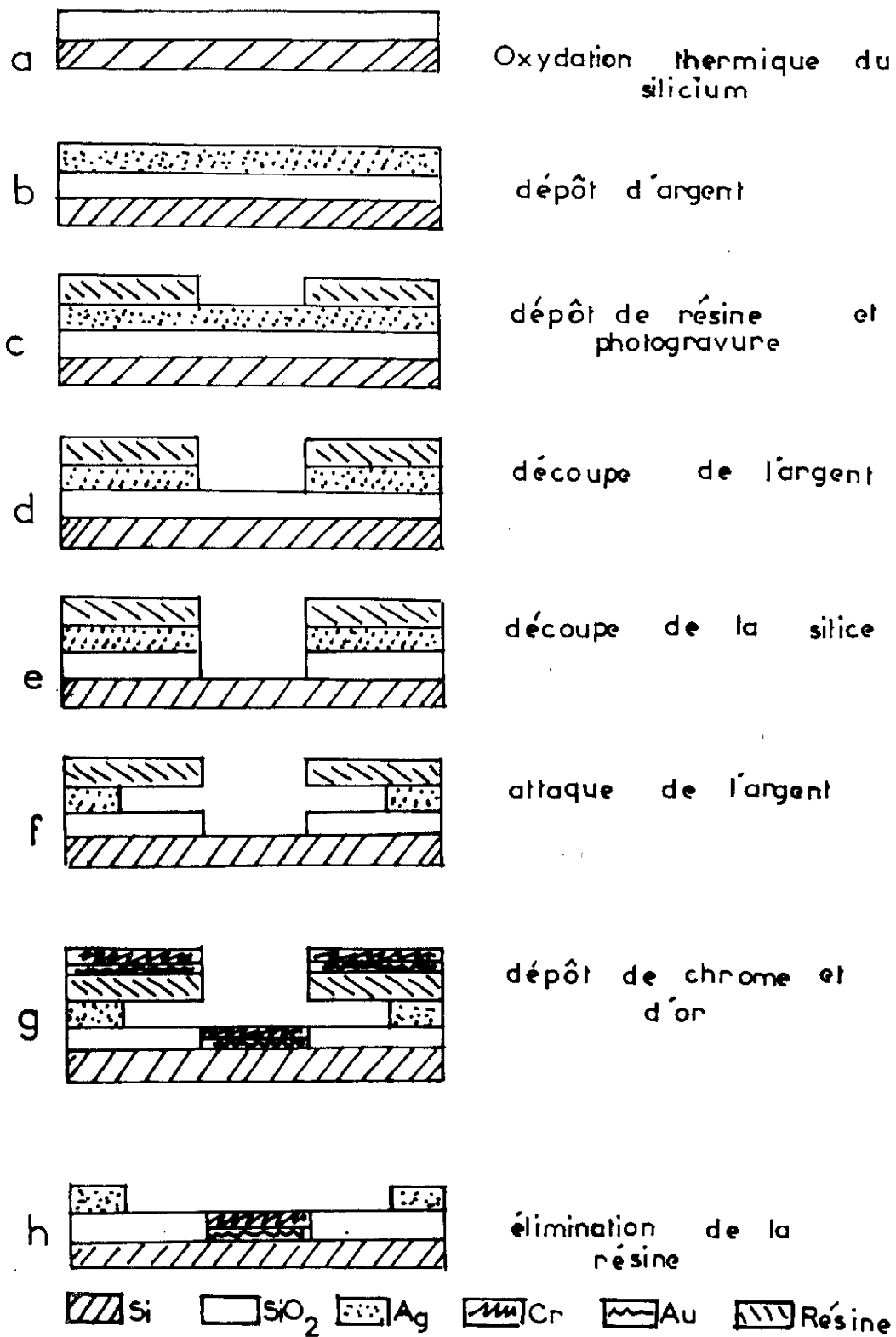


FIGURE 0.3. : Séquences de réalisation d'un dispositif Clark selon R.Cobbold

par mm^2 ; ces différentes électrodes étaient isolées entre elles par de la silice obtenue par croissance thermique. Les performances de cette réalisation étaient caractérisées par une grande sensibilité, une réponse rapide et indépendante de la vitesse d'écoulement du fluide analysé. En France, ce travail a été repris par M. Croset (6) (Thomson CSF).

Une autre possibilité d'intervention de la microélectronique dans la réalisation des capteurs physico-chimiques consiste à utiliser comme mécanisme physique fondamental de fonctionnement les phénomènes d'adsorption. L'adsorption de particules gazeuses à la surface d'un solide provoque une variation de la concentration des charges en surface (électrons ou trous) qui entraîne une modification des propriétés électriques du solide ; la mesure de celle-ci permet alors de déterminer la quantité de gaz adsorbée. Suivant la caractéristique électrique qui est utilisée, on peut classer en plusieurs catégories les senseurs de ce type.

Tout d'abord, il y a ceux dont le principe de fonctionnement repose sur la mesure de la variation de conductivité superficielle. Pour que cette variation soit aisément mesurable, la concentration d'électrons dans la bande de conduction du solide utilisé doit être suffisamment faible ; c'est pourquoi les solides les plus couramment utilisés sont des semi-conducteurs ou des oxydes de métaux qui se comportent comme des semi-conducteurs. L'inconvénient de cette catégorie de détecteurs est leur manque de sélectivité : le détecteur à oxyde d'étain décrit par Taguchi en est un exemple ; en effet celui-ci est sensible à H_2 , CH_4 , O_2 , CO , CO_2 (7).

Il y a ensuite une autre catégorie de senseurs ; ceux dont le principe de fonctionnement est basé sur la variation du travail de sortie d'un métal provoquée par l'adsorption de molécules gazeuses. Il est connu, en effet, depuis fort longtemps que l'adsorption modifie le travail de sortie d'un métal mais les premiers qui ont appliqué cette idée dans la réalisation d'un senseur de gaz pratique et commode ont été Lundström et al (8). En 1975, ceux-ci ont décrit un transistor MOS à grille de palladium sensible à la concentration d'hydrogène gazeux. L'idée originale de Lundström a été d'associer l'aptitude du palladium à adsorber de l'hydrogène

avec la solubilité de ce gaz dans ce métal ; le fonctionnement de son dispositif est le suivant : l'hydrogène adsorbé à la surface externe du palladium diffuse à travers la couche de ce métal et crée à l'interface palladium-oxyde, en raison des différences d'électronégativité des atomes du gaz adsorbé et des atomes du métal, une couche dipolaire qui modifie la hauteur de barrière métal-semi-conducteur. En assimilant cette couche dipolaire à un condensateur plan, il en résulte une différence de potentiel égale à : $\Delta V = \frac{N\mu}{\epsilon_0}$ où μ représente le moment dipolaire de l'atome adsorbé, N la concentration de dipôles et ϵ_0 la constante diélectrique du vide ; cette différence de potentiel modifie de la même valeur la hauteur de barrière métal semi-conducteur.

C'est dans l'optique de cette grande voie d'intérêt de la microélectronique et en mettant à profit les moyens qu'offre la centrale de technologie du LAAS que nous avons abordé le domaine des microsenseurs (9). Dans une première étape devant nous permettre ultérieurement d'aborder l'étude en milieu aqueux, nous avons repris le dispositif de Lundström afin d'étudier les possibilités offertes par les transistors MOS à grille de palladium dans le domaine de l'analyse de la composition d'une atmosphère gazeuse.

Cette étude a été menée dans le cadre d'une A.T.P. internationale (10) en collaboration avec l'équipe animée par le Dr. I. Lundström ; notre mémoire représente les résultats des travaux effectués au LAAS.

Dans un premier chapitre, nous rappellerons les principes de base de l'adsorption à l'interface solide-gaz en décrivant la nature et l'origine des forces qui entrent en jeu lors des processus d'adsorption. Les relations reliant le taux d'occupation des sites d'adsorption à la pression du gaz et aux énergies d'activation seront ensuite présentées.

Le deuxième chapitre sera consacré au dispositif MOS lui-même en tant que senseur. En exposant les principes théoriques de fonctionnement des structures MOS, nous relierons les variations ΔV des caractéristiques

électriques de ces structures avec le taux d'occupation des sites.

Les montages expérimentaux permettant l'étude des dispositifs MOS à grille de palladium seront décrits dans un troisième chapitre. Une description du processus technologique utilisée pour la fabrication de ces dispositifs sera explicitée.

Le quatrième chapitre sera consacré aux résultats expérimentaux ; leur analyse et leur comparaison avec ceux obtenus par d'autres nous permettra, en conclusion, d'envisager les différentes possibilités d'avenir de ces dispositifs.

oOo

CHAPITRE I
Rappels théoriques sur
l'adsorption

Lorsqu'un solide est mis en contact avec un gaz, certaines molécules, atomes ou ions de ce gaz, peuvent se fixer à la surface du solide. Ce phénomène est connu sous le nom d'adsorption. Il est évident que la quantité de substance adsorbée dépend du couple adsorbant-adsorbat, des propriétés de la surface du solide, de la pression du gaz et de la température.

Suivant la nature des forces qui lient la particule à la surface adsorbante, on parle d'adsorption physique ou chimique.

L'adsorption physique est généralement considérée comme provenant de l'existence des forces de Van der Waals. Celles-ci apparaissent lorsqu'il n'y a pas, entre la molécule et le solide, transfert ou mise en commun d'électrons. Ce sont donc des forces à long rayon d'action qui ne font intervenir que de faibles énergies ; la molécule adsorbée conserve son individualité.

Lorsqu'au contraire, il y a entre la particule adsorbée et le solide, échange ou mise en commun d'électrons, c'est à dire création de liaison chimique du type covalent ou ionique, l'adsorption est dite chimique. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont beaucoup plus importantes ; la molécule adsorbée perd son identité.

I.1. FORCES INTERMOLECULAIRES DE VAN DER WAALS

Les forces F qui s'exercent entre les molécules doivent être attractives à grandes distances, sinon il ne pourrait y avoir association et

justification de l'existence des phases liquide et solide ; elles doivent

être répulsives à petites distances sinon il n'existerait que la phase condensée.

La variation de ces forces avec la distance y séparant les particules doit donc être, d'après ces observations élémentaires, de la forme illustrée sur la figure I.1.

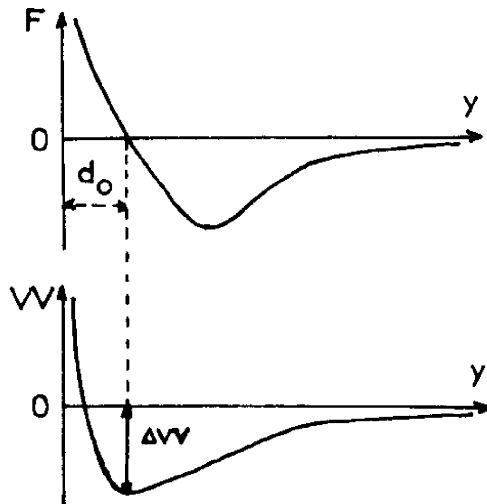


FIGURE I.1.

potentielle d'interaction.

Plutôt que de parler des forces d'interaction, il est généralement plus commode de raisonner en termes d'énergie potentielle notée W ($F = - \frac{dW}{dy}$), le zéro d'énergie étant défini lorsque les particules, atomes ou molécules, sont infiniment éloignées; sur la figure I.1.a, d_0 représente la plus petite distance d'approche de deux particules à l'équilibre et ΔW l'énergie

I.1.1. Attractions mutuelles des molécules : forces de Van der Waals - London

Les forces de Van der Waals-London, appelées aussi forces de dispersion, sont des forces, de nature électrostatique, entre dipôles électriques. Bien que globalement neutres, les molécules peuvent être considérées comme des dipôles électriques lorsque les centres de gravité des charges positives et négatives ne coïncident pas. On peut distinguer, suivant la nature de ces dipôles, trois types d'interaction.

a) Interaction dipôle-dipôle

Certaines molécules ou groupements atomiques sont des dipôles permanents : la molécule H_2O en est un exemple (figure I.2).

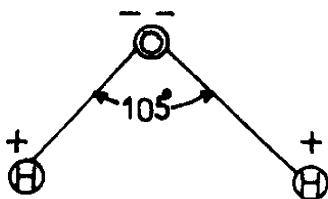


FIGURE I.2.

Si l'on a deux molécules polaires, l'interaction de ces dipôles dépend de leur orientation relative ; mais la disposition de ceux-ci correspond, en moyenne, à une attraction.

Dans le cas représenté sur la figure (I.3), cette

énergie d'interaction dipôle-dipôle est :

$$E_{or} = - \frac{\mu^2}{d^3}$$

Elle est inversement proportionnelle au cube de la distance.

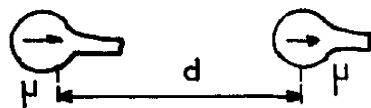


FIGURE I.3.

b) Interaction dipôle-dipôle induit

Il peut également exister, entre une molécule polaire et une non polaire, une interaction due au champ électrique créé par la première molécule. Ce champ déplace les centres de gravité des charges de la molécule non polaire et provoque la création d'un dipôle induit de moment μ_{ind} égal à :

$$\mu_{ind} = \alpha \cdot \mathcal{E} = \frac{2\mu}{d^3} \quad (1.1)$$

où α représente la polarisabilité de la molécule non polaire et $\mathcal{E}$ le champ électrique créé en un point situé à la distance d comme représenté sur le schéma de la figure I.4.

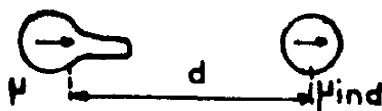


FIGURE I.4.

L'énergie d'interaction (1) est égale, en tenant compte de (1.1.), à :

$$E_{ind} = - \mathcal{E} \cdot \mu_{ind} = - \frac{4\alpha\mu^2}{d^6}$$

L'interaction dipôle permanent-dipôle induit provoque toujours une force attractive proportionnelle à d^{-6} .

c) Interaction dipôle instantané-dipôle instantané

D'autres molécules ou atomes sont dépourvus de caractère dipolaire permanent ; une interaction d'attraction existe cependant entre eux. Cette interaction, dite de dispersion, s'explique par le fait que dans chaque molécule ou atome, les électrons sont en perpétuel mouvement ; ces fluctuations de charge font alors de la particule un dipôle instantané. Bien que ce dipôle soit nul en moyenne dans le temps, le champ électrique instantané qu'il crée, polarise tout autre molécule, il en résulte, ainsi que l'a montré London (4) en utilisant la mécanique quantique, une énergie d'interaction attractive non nulle en moyenne.

Dans le cas de deux molécules sphériques identiques à l'état gazeux, cette énergie est égale à (2) : $E_{\text{dis}} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{d^6} \cdot I_0$ où I_0 est une grandeur liée au potentiel d'ionisation. Cette interaction s'exerce entre les molécules de tous les corps qu'elles soient identiques ou différentes, polaires ou non. En pratique, celle-ci détermine complètement l'attraction mutuelle de molécules dans les substances non polaires. Le tableau I.1 indique pour quelques substances les valeurs relatives des énergies d'interaction moléculaire.

Molécules	Moment dipolaire (Debye)	Energie d'interaction d'orientation	Energie interaction d'induction	Energie interaction dispersion
H ₂	0	0	0	11,3
N ₂	0	0	0	62
H ₂ O	1,84	190	10	47
HcL	1,03	18,6	5,4	105

TABLEAU I.1. Valeurs relatives des énergies d'interaction moléculaires (2)

I.1.2. Forces de répulsion

Lors d'un rapprochement étroit des molécules, en plus des forces d'attraction mutuelle, les forces répulsives commencent à se manifester, elles sont dûes, entre autres, à la répulsion entre électrons.

En utilisant la théorie des perturbations limitée au premier ordre dans le cas des gaz inertes, on montre que l'énergie répulsive E_{re} entre deux particules est de la forme (3): $B \exp(-\beta d)$ où B et β représentent des constantes et d la distance entre atomes. Mais on suppose en général que l'interaction répulsive entre deux atomes peut s'exprimer de la manière suivante

$$E_{re} = B d^{-n} \text{ où } n \text{ est une constante positive.}$$

I.1.3. Interaction solide-gaz dans l'adsorption physique

D'après ce qui précède, l'énergie d'interaction globale $E(d)$ entre deux atomes isolés est la somme de deux termes représentant l'énergie de dispersion entre deux atomes et l'énergie de répulsion due à la proximité des nuages électroniques. Elle peut s'écrire sous la forme :

$$E(d) = - C d^{-6} + B d^{-n} \quad (1.2.)$$

En prenant n égal à 12, on retrouve la loi classique "6-12" de Lennard-Jones.

Pour calculer l'énergie d'interaction qui existe entre un atome adsorbé ou adatom et la surface du solide, un mode de raisonnement consiste à supposer que l'interaction globale résulte de la superposition des interactions élémentaires existant entre l'adatom et les atomes du solide.

De cette manière, en prenant n égal à 12 pour l'énergie de répulsion, l'énergie d'interaction globale s'écrit :

$$E(d) = - \sum_i C d_i^{-6} + \sum_i B d_i^{-12} \quad (1.3)$$

où l'indice i se rapporte au i ème atome du solide et d_i à la distance de l'adatom à cet atome i . London (4) a calculé cette somme et a obtenu, pour l'énergie d'interaction globale, l'expression :

$$E(x) = - \frac{\pi \rho_N \cdot C}{6x^3} + \frac{\pi \rho_N \cdot B}{45x^9} \quad (1.4)$$

où ρ_N représente la concentration d'atomes du solide par unité de volume et x la distance séparant l'adatom de la surface du solide.

Sachant que, pour la distance d'équilibre x_0 entre l'adatom et le solide, la dérivée $\frac{dE(x)}{dx}$ s'annule, l'expression (1.4) devient :

$$E(x) = - \frac{\pi \rho_N \cdot C}{6x_0^3} \cdot \left[\left(\frac{x_0}{x} \right)^3 - \frac{1}{3} \left(\frac{x_0}{x} \right)^9 \right] \quad (1.5)$$

$$\text{avec} \quad x_0^6 = \frac{2}{5} \frac{B}{C} \quad (1.6)$$

Ainsi, en prenant pour l'énergie d'interaction entre deux atomes isolés une loi "6-12", on obtient pour l'énergie d'interaction entre l'adatom et la surface du solide une loi "3-9" ; en d'autres termes, la force d'attraction entre un adatom et la surface d'un solide décroît moins vite que celle entre deux atomes isolés.

I.2. FORCES CHIMIQUES A L'INTERFACE SOLIDE-GAZ

Lorsqu'une molécule de gaz se rapproche trop de la surface d'un solide, il peut se produire un échange d'électrons amenant la formation d'une liaison chimique du type covalent ou ionique. Les structures électroniques de la molécule de gaz et de la surface du solide sont modifiées de manière telle qu'elles ne peuvent plus être décrites à partir de leurs propriétés particulières, comme c'est le cas pour les forces de Van der Waals.

Pour déterminer le résultat d'un réarrangement possible des électrons, il est essentiel de comparer l'aptitude des atomes, en interaction, à capter ou à perdre des électrons. La grandeur qui caractérise quantitativement cette aptitude s'appelle l'électronégativité ; un élément est d'autant plus électronégatif que son aptitude à capter des électrons est grande.

Si, entre deux éléments, il y a une très grande différence d'électronégativité, la liaison entre atomes sera de caractère ionique ; si, au contraire, cette différence est nulle ou voisine de zéro, la liaison sera covalente non polaire. Dans les cas intermédiaires, elle sera covalente polaire. Le schéma de la liaison ionique typique peut être représenté de la façon suivante : l'un des atomes en interaction fait passer à d'autres un ou plusieurs de ses électrons ; les atomes, ainsi transformés en ions, s'attirent par suite des signes opposés des charges pour former des molécules. La liaison covalente est caractérisée par la mise en commun, par chacun des atomes en interaction, d'un ou plusieurs électrons. Quand il existe une légère différence entre les électronégativités, les électrons du doublet électronique appartiennent, en moyenne dans le temps, plus à l'un des atomes qu'à l'autre, il en résulte l'équivalent d'une séparation des charges et donc d'un dipôle : la liaison covalente est polaire.

I.2.1. Électronégativité des éléments (5)

En comparant les énergies de dissociation D des molécules A-A, B-B et A-B, Pauling a constaté que D_{A-B} est supérieure à la moyenne géométrique de D_{A-A} et D_{B-B} , ($D_{A-B} > \sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}}$). Il suggère alors que la différence des électronégativités X_A et X_B des deux atomes A et B, exprimée en eV, est donnée par la relation suivante :

$$|X_A - X_B| = 0,208 (D_{A-B} - \sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}})^{1/2}$$

les énergies de dissociation étant exprimées en kcal/mole, le terme 0,208 provenant du facteur de conversion des kcal/mole en eV, (1eV = 23,06 kcal/mole).

Pour dresser une échelle quantitative des électronégativités, Mulliken (6) a suggéré une autre définition de l'électronégativité X d'un élément. Il définit celle-ci par : $X = \frac{A_e + I_0}{2}$ où I_0 représente l'énergie d'ionisation de l'élément et A_e son affinité électronique.

L'expérience montre que, pour un même élément, il existe un rapport constant entre les valeurs des électronégativités de Pauling et de Mulliken. Empiriquement, elle montre que le travail de sortie ϕ_M d'un métal est lié à l'électronégativité de Pauling par la relation (6) : $q\phi_M = 2,27 X + 0,34$ (eV)

I.2.2. Moment dipolaire des molécules

Lorsque l'atome B est moins électronégatif que l'atome A, la densité électronique est plus grande au voisinage de A que de B ; il y a donc un excès de charge négative du côté de A et positive du côté de B. La molécule AB est alors analogue à un dipôle électrique dont le moment est maximum dans le cas de la liaison purement ionique. L'exemple suivant permet d'illustrer le cas d'une liaison H - Pd : (5).

Atome	Pd	H
Electronégativité (eV)	1,35	2,2
	+ Sens - du dipôle	

TABLEAU I.2.

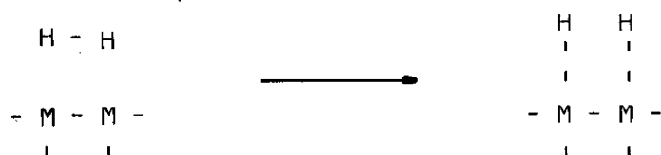
I.2.3. Liaison chimique de surface (3)

Dans le cas d'une liaison ionique pure entre un métal et une particule, l'énergie de liaison E_{li} est donnée par :

$$E_{li} = q\phi_M - I_0 + \frac{q^2}{4x}$$

où x représente la distance de l'adatom à la surface, $q\phi_M$ le travail de sortie du métal, I_0 l'énergie d'ionisation de la particule. Dans cette dernière équation, le dernier terme représente la contribution de la force image alors que la contribution de l'effet de répulsion entre la particule et la surface est négligée.

Lorsqu'il existe entre l'adatom et la surface du métal, une liaison chimique covalente, d'après le mécanisme suivant :



qui peut s'écrire : $2\text{M} + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{MH}$ où M représente un atome du métal, l'énergie d'adsorption est définie par :

$$E_a = 2D_{\text{MH}} - D_{\text{H-H}} \quad (1.7)$$

en utilisant pour D_{MH} l'expression :

$$D_{\text{M-H}} = \frac{1}{2} (D_{\text{HM}} + D_{\text{HH}}) + 23,06 (X_{\text{M}} - X_{\text{H}})^2 \quad (1.8)$$

Il s'ensuit :

$$E_a = D_{\text{M-M}} + 46,12 (X_{\text{M}} - X_{\text{H}})^2 \quad (1.9)$$

I.3. REPRESENTATION DU PROCESSUS D'ADSORPTION A L'AIDE DE DIAGRAMMES ENERGETIQUES

Au cours du processus d'adsorption d'une particule sur une surface solide, la variation d'énergie potentielle du système en fonction de la distance x séparant la particule du réseau est de la forme représentée sur la figure 1.5, où ΔW représente la chaleur d'adsorption et x_0 la distance d'équilibre entre la particule et le réseau.

Dans le cas de l'adsorption physique, la molécule adsorbée et le réseau de l'adsorbant sont considérés comme indépendants ;

la partie située à droite du minimum se calcule par la formule d'attraction de Van der Waals ; à gauche du minimum, la partie ascendante représente l'énergie répulsive liée au recouvrement des fonctions d'onde de la particule et du réseau : les hypothèses faites lors des calculs concernant les parties droite et gauche s'excluent mutuellement.

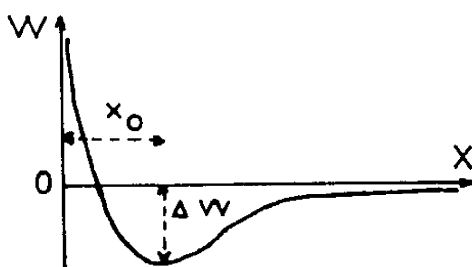


FIGURE I.5.

Dans le cas de la chimisorption, la particule adsorbée et le réseau constituent un système quantomécanique unique. Le minimum d'énergie est plus profond et plus étroit que dans le cas d'adsorption physique et la distance x_0 est plus petite.

Dans le cas où l'adsorption de la molécule s'accompagne de sa dissociation en atomes ou en radicaux, Lennard-Jonnes a montré qu'il apparaît dans le diagramme énergétique une barrière d'activation dont on peut expliquer l'existence. Considérons l'adsorption dissociative de la molécule H_2 sur un solide. Lorsque la molécule s'approche de la surface, l'énergie W du système varie en fonction de la distance x séparant la molécule H_2 de la surface et de la distance y séparant les atomes de la molécule.

Sur la figure (I.6) empruntée à l'ouvrage de Wolkenstein (7), est représentée la variation de l'énergie potentielle du système au zéro absolu en fonction de la distance x , pour deux valeurs du paramètre y . Les valeurs y_1 et y_2 correspondent respectivement à la distance entre les atomes H dans la molécule normale d'hydrogène et à la constante du réseau cristallin. Le minimum le moins profond sur la courbe 1 correspond à l'adsorption de Van der Waals de la molécule H_2 alors que celui de la courbe 2 correspond à

à l'adsorption chimique. La valeur D_1 séparant, pour x grand, les courbes 1 et 2 représente l'énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène. Le passage de la courbe 1 à 2 signifie la dissociation de la molécule. Leur intersection définit une barrière énergétique ; en effet, pour qu'une particule physisorbée puisse être chimisorbée, elle doit acquérir une énergie qui lui permette de franchir la barrière définie

par le point C de la figure I.6.b. Il en est de même pour la désorption d'une particule chimisorbée située en B.

Pour définir plus précisément les énergies d'activation dans les processus d'adsorption et de désorption il faut considérer, dans le plan (x,y) , le diagramme d'Eyring des courbes isoénergétiques $W(x,y)$ illustré sur la figure I.6.c. La section de ce diagramme par les plans définis par y_1 et y_2 permet de retrouver les courbes 1 et 2 de la figure I.6.b. Ce diagramme indique en outre la marche énergétique de la réaction ou coordonnée de la réaction et nous montre aussi que le point C de la figure I.6.b. ne définit pas la valeur des énergies d'activation ; au contraire, pour définir cette énergie, il faut considérer le point D de la figure I.6.c qui se trouve au col des courbes isoénergétiques.

Si l'on représente la variation d'énergie en fonction de la coordonnée de réaction, on obtient le diagramme énergétique de la figure I.6.d, sur lequel sont indiqués les états initial et final E_1 et E_2 définissant respectivement les énergies d'activation dans les processus d'adsorption et de désorption. Au cours

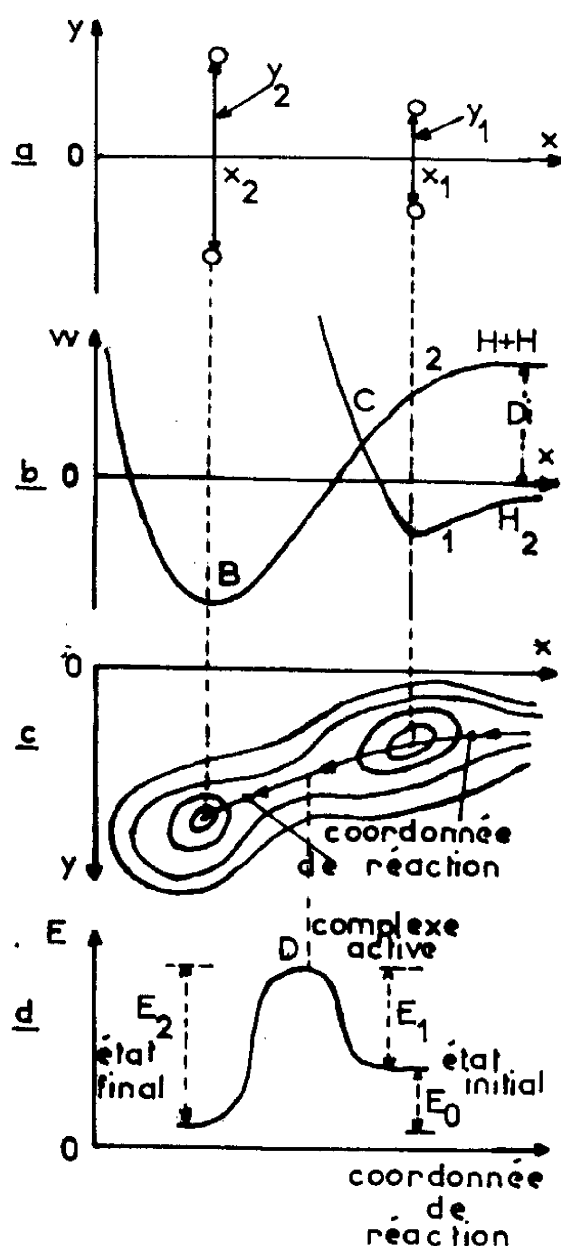
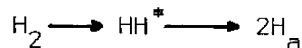


FIGURE I.6.

du processus d'adsorption, la particule, avant d'être adsorbée, passe par un état intermédiaire instable qui correspond au point D de la figure I.6.c :



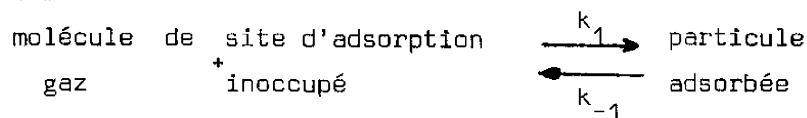
Cet état intermédiaire, HH^* , constitue ce qu'on appelle le complexe activé.

I.4. ETUDE DES EQUILIBRES D'ADSORPTION : ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'étude précédente vient de montrer que, du point de vue énergétique, l'adsorption est caractérisée par les énergies E_1 , E_2 , E_0 . Un autre point fondamental de la théorie de l'adsorption concerne les isothermes d'adsorption qui définissent, pour un couple adsorbant - adsorbant donné, la quantité de substance adsorbée en fonction de la température et de la pression du gaz.

Langmuir fut le premier à établir une relation définissant la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Dans son raisonnement il supposait que le processus adsorption-désorption était analogue au processus physique de condensation-évaporation de gaz et qu'à l'équilibre les vitesses d'adsorption et désorption étaient égales.

A l'heure actuelle, plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour dériver théoriquement l'équation des isothermes d'adsorption. Pour présenter cet aspect qualitatif de l'adsorption, nous avons choisi d'adopter la méthode basée sur un raisonnement dynamique, analogue à celui de Langmuir qui assimile l'équilibre adsorption-désorption à celui d'une réaction chimique réversible :



où k_1 et k_{-1} représentent respectivement les constantes de vitesse des réactions directe et inverse.

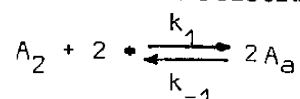
Les hypothèses implicitement contenues dans cette méthode sont :

- les particules adsorbées sont fixées à la surface de l'adsorbant sur des sites déterminés dont la nature n'est pas précisée,
- chaque site ne peut être occupé que par une seule particule,

- l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites et est indépendante du taux d'occupation de ces sites.

Une telle théorie de l'adsorption ne peut justifier que l'existence de couches adsorbées monomoléculaires ; or, évidemment, dans l'adsorption physique, il n'en est pas toujours ainsi. En effet, le fait que les forces provoquant l'adsorption physique soient des forces du type de Van der Waals signifie d'une part que les particules adsorbées ne sont pas liées à un site déterminé de la surface et d'autre part que plusieurs couches moléculaires peuvent exister. La théorie qui est alors utilisée est celle de Brunauer-Emmett et Teller (8), connue sous le nom de théorie de B.E.T.

Considérons donc la réaction chimique suivante :



traduisant l'adsorption avec dissociation de la molécule gazeuse A_2 , où $*$ représente un site d'adsorption inoccupé et A_a l'atome adsorbé. De nombreuses études expérimentales (12) ont montré que l'adsorption de l'hydrogène sur un métal de transition obéit à un tel mécanisme.

D'après la loi d'action de masse, le rapport, à l'équilibre, des concentrations des produits et des réactants est égal au rapport des constantes de vitesse des réactions directe et inverse. Ceci permet d'écrire :

$$\frac{(A_a)^2}{(A_2) (*)^2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (1.10)$$

où (A_2) , $(*)$ et (A_a) représentent respectivement le nombre de molécules gazeuses par unité de volume, le nombre de sites inoccupés et occupés par unité de surface.

En appelant N_T la concentration des sites d'adsorption occupables, N_a la quantité de sites occupés par unité de surface et en introduisant le taux d'occupation θ des sites défini par :

$$\theta = \frac{N_a}{N_T} \quad (1.11)$$

l'équation (1.10) s'écrit :

$$\frac{(\theta N_T)^2}{(A_2) [(1-\theta)N_T]^2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (1.12)$$

d'où :

$$\left[\frac{\theta}{1-\theta} \right]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot (A_2) \quad (1.13)$$

soit encore :

$$\theta = \frac{b (A_2)^{1/2}}{1 + b (A_2)^{1/2}} \quad (1.14)$$

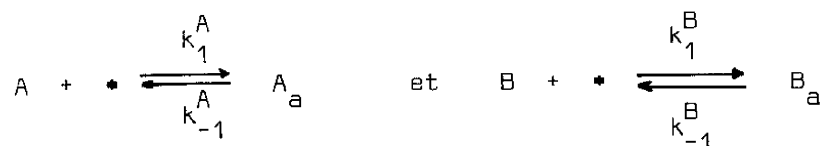
avec

$$b = \left[\frac{k_1}{k_{-1}} \right]^{1/2} \quad (1.15)$$

Dans le cas d'une adsorption sans dissociation, on obtient par le même raisonnement :

$$\theta = \frac{b (A_2)}{1 + b (A_2)} \quad (1.16)$$

S'il y a adsorption simultanée sans dissociation de deux molécules A et B sur les mêmes sites, nous avons les réactions suivantes :



En posant :

$$b_A = \frac{k_1^A}{k_{-1}^A} \quad \text{et} \quad b_B = \frac{k_1^B}{k_{-1}^B} \quad (1.17)$$

nous obtenons :

$$\theta_A = \frac{b_A (A)}{1 + b_A (A) + b_B (B)} \quad (1.18)$$

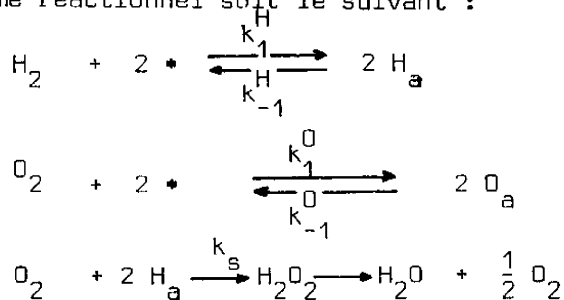
et

$$\theta_B = \frac{b_B (B)}{1 + b_A (A) + b_B (B)} \quad (1.19)$$

Mais, en plus des réactions "fondamentales", interviennent souvent dans les phénomènes d'adsorption, des réactions chimiques de surface. Celles-ci ont une importance considérable aussi bien sur le plan théorique qu'expérimental puisqu'elles définissent la catalyse. Cet aspect de l'adsorption est fondamental pour nous car nous sommes concernés par les phénomènes d'adsorption dans l'air et particulièrement de l'hydrogène dans l'air.

Il y a eu et il y a encore de nombreuses controverses à propos du mécanisme réel des réactions bimoléculaires de surface. Deux mécanismes sont généralement admis pour l'interprétation des réactions chimiques de surface : ce sont ceux proposés d'une part par Ridéal et Eley et par Hinselwaad et Bonhoeffer d'autre part ; le mécanisme réactionnel de Ridéal est caractérisé par le fait que la réaction ne peut avoir lieu que si la molécule gazeuse d'un des réactants rencontre deux atomes, adsorbés sur des sites adjacents, de la molécule de l'autre réactant. Le mécanisme d'Hinselwaad suppose lui que les deux molécules participant à la réaction, doivent s'adsorber sur des sites adjacents pour rentrer en interaction et donner un produit adsorbé qui se désorbe ensuite. Dans ce dernier cas, il y a compétition entre les molécules des deux réactants et éventuellement des produits pour l'occupation des sites d'adsorption.

Considérons le cas de l'adsorption de l'hydrogène dans l'air, en supposant que le mécanisme réactionnel soit le suivant :



où k_s représente la constante de vitesse de la réaction chimique de surface dans laquelle apparaît la molécule instable H_2O_2 ; cette dernière se décompose pour donner H_2O . En supposant que le taux d'occupation des sites par l'oxygène θ_{O} est faible par rapport au taux d'occupation des sites par l'hydrogène θ_{H} , l'équation de vitesse d'adsorption de l'hydrogène peut s'écrire :

$$\frac{\partial \theta_H}{\partial t} = \left[k_1^H (H_2)(1-\theta_H)^2 \right] - \left[k_{-1}^H \theta_H^2 + k_s (O_2) \theta_H^2 \right] \quad (1.20)$$

En régime permanent, la vitesse d'occupation des sites est égale à celle de disparition de l'hydrogène adsorbé, d'où :

$$\frac{\partial \theta_H}{\partial t} = 0 \quad (1.21)$$

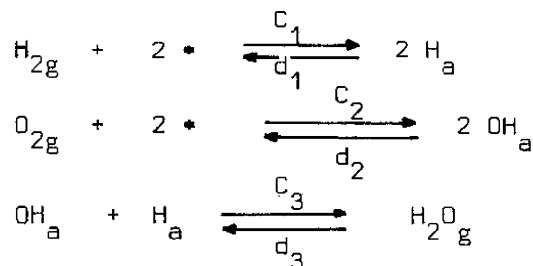
ce qui s'écrit :

$$\left[\frac{\theta_H}{1-\theta_H} \right]^2 = \frac{k_1^H (H_2)}{k_{-1}^H + k_s (O_2)} \quad (1.22)$$

lorsque k_{-1}^H est négligeable vis à vis de $k_s (O_2)$, l'équation précédente devient :

$$\left[\frac{\theta_H}{1-\theta_H} \right]^2 = \frac{k_1^H (H_2)}{k_s (O_2)} \quad (1.23)$$

Pour interpréter le phénomène d'adsorption d'hydrogène sur le palladium, Lundström (9) a envisagé un mécanisme légèrement différent. Il considère que le phénomène se déroule de la manière suivante :



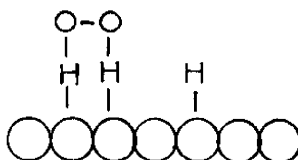
où les indices g et a représentent respectivement les états gazeux et adsorbé. En supposant que le nombre de sites d'adsorption pour OH est le même que pour H, il écrit, en négligeant les réactions inverses liées à d_1 , d_2 , d_3 , les équations de vitesse suivantes :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = c_1 (H_{2g}) (1-\theta)^2 - c_2 (O_{2g}) \theta^2 (1-\varphi)^2 - c_3 \theta \varphi \quad (1.24)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = c_2 (O_{2g}) \theta^2 (1-\varphi)^2 - c_3 \theta \varphi \quad (1.25)$$

où θ et φ désignent respectivement le taux d'occupation des sites par H_a et par OH_a . Ajoutons, en plus des hypothèses de Lundström, que les équations

ainsi écrites impliquent le mécanisme suivant :



En régime permanent, les équations de vitesse s'annulent :

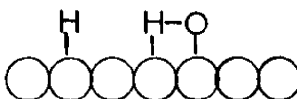
$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial t} = 0 \quad (1.26)$$

d'où

$$\left[\frac{\theta}{1-\theta} \right]^2 = \frac{C_1 (H_2)_g}{2 C_2 (O_2)_g} \quad (1.27)$$

en supposant que φ est très petit devant l'unité. Comme pour le premier mécanisme réactionnel proposé, $\frac{\theta}{1-\theta}$ est proportionnel à la racine carrée de $(H_2)_g$ et à l'inverse de la racine carrée de $(O_2)_g$.

Si l'on suppose, à partir du mécanisme réactionnel proposé par Lundström, que les sites d'adsorption peuvent être indifféremment occupés par les atomes d'oxygène et d'hydrogène comme le représente le schéma suivant,



l'équation (1.27) reste valable. Mais, dans ce cas, en négligeant les mécanismes de réactions inverses, les équations de vitesse s'écrivent :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = C_1 (H_2)_g (1-\theta-\varphi)^2 - C_2 (O_2)_g \theta^2 (1-\theta-\varphi)^2 - C_3 \theta \varphi \quad (1.28)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = C_2 (O_2)_g \theta^2 (1-\theta-\varphi)^2 - C_3 \theta \varphi \quad (1.29)$$

Ces différentes approches des mécanismes réactionnels nous montrent la complexité de l'analyse des phénomènes d'adsorption et la nécessité d'une

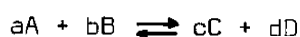
expérimentation extrêmement fine pour pouvoir déterminer le mécanisme réactionnel exact.

I.5. CINETIQUE D'ADSORPTION ET DETERMINATION EXPERIMENTALE DES ENERGIES D'ADSORPTION ET DESORPTION

La relation entre le taux d'occupation des sites et les constantes de vitesse des diverses réactions étant définie, une analyse théorique plus approfondie des vitesses d'adsorption est nécessaire afin d'exprimer ces constantes de vitesse en fonction des énergies d'activation. Pour cela, deux théories peuvent être appliquées ; la première, de type déterministe, analyse la cinétique chimique, sous l'angle du nombre de collisions entre les réactants ; la seconde développée surtout par S. Glasstone, K.J. Landler et Eyring (10) utilise la mécanique statistique et est connue sous le nom de "théorie absolue de la vitesse de réaction".

Nous allons adopter cette dernière méthode et la présenter en suivant les exposés donnés par J.M. Thomas et W.J. Thomas (11) et par G.C. Bond (12).

A partir des concepts de la mécanique statistique, la constante d'équilibre K d'une équation chimique générale :



s'écrit :

$$K = \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} \quad (1.30)$$

et peut être écrite sous la forme :

$$K = \frac{\frac{f_C}{V} \cdot \frac{f_D}{V}}{\frac{f_A}{V} \cdot \frac{f_B}{V}} \exp \left(-\frac{\Delta E_0^0}{RT} \right) \quad (1.31)$$

où les quantités f représentent les fonctions de partition totales d'une molécule des diverses espèces dans le volume V du système et où ΔE_0^0 représente

l'accroissement d'énergie interne au zéro absolu quand a molécules de A réagissent avec b molécules de B pour former c molécules de C et d molécules de D. Rappelons que la fonction de partition d'une molécule donnée, par unité de volume, est une mesure de la probabilité d'occurrence de cette molécule dans le volume spécifié. Mathématiquement, la fonction de partition totale d'une molécule s'écrit :

$$f = \sum_i g_i \exp \left(- \frac{\epsilon_i}{kT} \right) \quad (1.32)$$

où ϵ_i est l'énergie relative au niveau énergétique i et g_i le nombre d'états correspondant à ce niveau, le zéro d'énergie étant pris comme l'énergie correspondante au plus bas niveau énergétique de la particule dans son état initial. La sommation est effectuée en considérant les énergies électronique, translationnelle, rotationnelle et vibratoire. En première approximation, ces différentes énergies sont indépendantes les unes des autres ; l'énergie totale peut s'écrire :

$$\epsilon_i = (\epsilon_e)_i + (\epsilon_t)_i + (\epsilon_r)_i + (\epsilon_{vi})_i \quad (1.33)$$

où $(\epsilon_e)_i$, $(\epsilon_t)_i$, $(\epsilon_r)_i$, $(\epsilon_{vi})_i$ représentent respectivement les énergies électronique, translationnelle, rotationnelle et vibratoire d'un état situé au niveau énergétique i. La fonction de partition peut alors être factorisée :

$$f = f_e \cdot f_t \cdot f_r \cdot f_{vi} \quad (1.34)$$

où les quantités f_j représentent les fonctions de partition relatives aux énergies $(\epsilon_j)_i$.

En général, à la température ambiante, la fonction de partition f_e est égale à l'unité ; la valeur des autres fonctions de partition dépend de la masse m de la molécule, de la température absolue T , du ou des moments d'inertie I , de la fréquence de vibration ν et de la constante de Planck h . Ainsi la fonction de partition translationnelle d'un gaz parfait qui possède trois degrés de liberté est égale à :

$$f_t = \left[\frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} \cdot V \quad (1.35)$$

Celle-ci devient pour un gaz parfait à deux degrés de liberté, (cas de l'atome adsorbé mobile sur la surface A d'un catalyseur) :

$$f_t = \frac{2 \pi m k T}{h^2} \cdot A \quad (1.36)$$

la fonction de partition rotationnelle d'une molécule possédant deux degrés de liberté de rotation est donnée par :

$$f_r = \frac{8 \pi^2 I k T}{h^2} \quad (1.37)$$

Pour une molécule diatomique simple, la fonction de partition vibratoire est :

$$f_{vi} = \left(1 - \exp \left(- \frac{h \nu}{k T} \right) \right)^{-1} \quad (1.38)$$

lorsque la fréquence de vibration ν est petite, f_{vi} s'écrit :

$$f_{vi} = \frac{k T}{h \nu} \quad (1.39)$$

Ainsi que nous l'avons vu au paragraphe I.4, la transition des réactants au produit implique la formation du complexe activé comme illustrée sur la figure I.7. Si r^* représente la concentration de complexes activés, la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = r^* \cdot \nu \quad (1.40)$$

où ν représente la fréquence de décomposition du complexe activé.

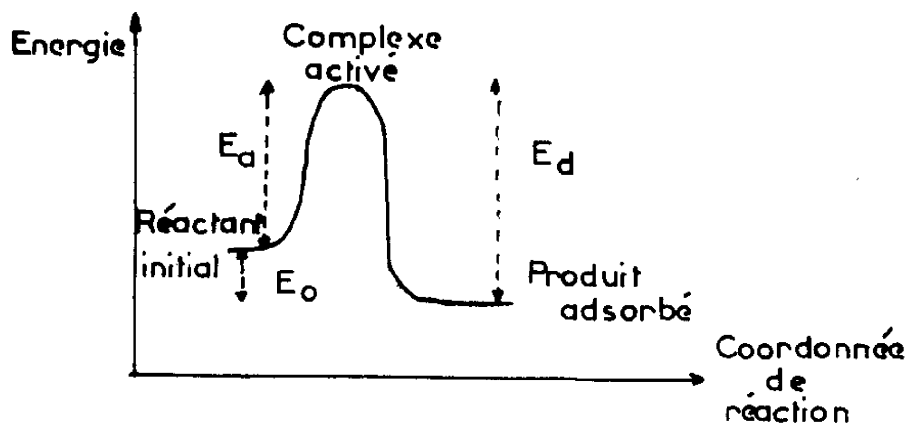
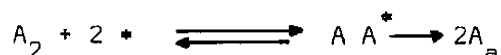


FIGURE I.7. Energie d'adsorption en fonction de la coordonnée de réaction

Appliquons, ainsi que l'a fait Laidler (13), cette théorie aux phénomènes d'adsorption, représentés par l'équilibre suivant :



soit, pour une adsorption avec dissociation :



la constante d'équilibre K définie par les réactants et les complexes activés s'écrit :

$$K^* = \frac{(AA^*)}{(A_2) (*)^2} \quad (1.41)$$

ou encore :

$$K^* = \frac{F^{*'}}{F_{A_2} \cdot F_*^2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.42)$$

où $F^{*'}$ et F_* représentent les fonctions de partition d'une particule par unité de surface et F_{A_2} la fonction de partition de la molécule A_2 par unité de volume.

En décomposant la fonction de partition F^* de manière à faire apparaître la contribution $\frac{kT}{h\nu}$ correspondant au mode vibratoire de dissociation du complexe activé, la fréquence de vibration ν étant petite, la nouvelle fonction de partition F^* due aux autres types d'énergie s'écrit :

$$F^* = \frac{h\nu}{kT} \cdot F^{*'} \quad (1.43)$$

Par l'équation (1.40), la vitesse d'adsorption s'écrit :

$$V_a = (AA^*) \cdot \nu \quad (1.44)$$

où encore, en tenant compte des équations (1.41) et (1.42):

$$V_a = (A_2)' (*)^2 \frac{kT}{h} \frac{F^{*'}}{F_{A_2} \cdot F_*^2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.45)$$

De manière similaire, on en déduit la vitesse de désorption :

$$V_d = (A_a)^2 \frac{kT}{h} \frac{F^*}{F_{A_2}^2} \exp \left(-\frac{E_d}{RT} \right) \quad (1.46)$$

à l'équilibre, les vitesses d'adsorption et désorption sont égales ; d'où :

$$\frac{(A_a)^2}{(\bullet)^2} = (A_2) \frac{F_{A_2}^2}{F_{A_2} \cdot F^*} \exp \left(\frac{E_d - E_a}{RT} \right) \quad (1.47)$$

avec

$$\frac{(A_a)^2}{(\bullet)^2} = \left[\frac{\theta}{1 - \theta} \right]^2 \quad (1.48)$$

Il reste à expliciter les différentes fonctions de partition, en reprenant les hypothèses présentées par Glasstone (7) :

- en considérant que la contribution vibratoire est voisine de l'unité, et que la molécule est diatomique, la fonction de partition F_{A_2} par unité de volume, en tenant compte des équations (1.35) et (1.37), s'écrit :

$$F_{A_2} = \left[\frac{2 \pi m k T}{h^2} \right]^{3/2} \cdot \frac{8 \pi^2 I k T}{h^2} \quad (1.49)$$

- lorsque les particules adsorbées forment une couche monomoléculaire immobile, il en est de même pour les complexes activés ; ainsi les contributions translationnelle et rotationnelle dans F^* sont égales à l'unité ; la fonction de partition F^* est égale à l'unité ;
- les sites d'adsorption sont présumés être les atomes du métal et donc possédant uniquement une énergie vibratoire dont la fréquence est telle que la fonction de partition $F_{\bullet}$ peut être prise égale à l'unité ;
- lorsque les particules adsorbées et les complexes activés sont immobiles, le rapport $\frac{F^*}{F_{A_2}^2}$ est égal à l'unité.

Ainsi, pour une couche adsorbée immobile, les vitesses d'adsorption et désorption, en reprenant les équations (1.45) et (1.46), s'écrivent :

$$V_a = (A_2) (\bullet)^2 \frac{kT}{h} \frac{h^5 \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)}{(2 \pi m k T)^{3/2} \cdot 8 \pi^2 I k T} \quad (1.50)$$

En utilisant la loi des gaz parfaits, (A_2) est remplacé par $\frac{P_{A_2}}{kT}$:

$$V_a = P_{A_2} (\cdot)^2 \cdot \frac{h^4 \exp(-\frac{E_a}{RT})}{8 \pi^2 I (2 \pi m)^{3/2} \cdot (kT)^{5/2}} \quad (1.51)$$

et

$$V_d = (A_a)^2 \cdot \frac{kT}{h} \exp(-\frac{E_d}{RT}) \quad (1.52)$$

d'où

$$\left[\frac{\theta}{1-\theta} \right]^2 = P_{A_2} \frac{h^5 \exp(-\frac{E_d - E_a}{RT})}{8 \pi^2 I (2 \pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}} \quad (1.53)$$

Si les atomes adsorbés sont mobiles, la fonction de partition F_{A_a} ne peut plus être égale à l'unité ; néanmoins le rapport $F^*/F_{A_a}^2$ intervenant dans l'équation (1.46) peut être égal à l'unité. En faisant cette dernière hypothèse, Lundström et al (14) ont trouvé que le facteur préexponentiel dans l'expression de $(\frac{\theta}{1-\theta})^2$ était proportionnel à $T^{-3/2}$ lorsque les atomes adsorbés étaient assimilés à un gaz à deux dimensions.

Dans le cas de l'adsorption de l'hydrogène dans l'air sur une surface de palladium, ces auteurs ont développé une théorie (14) similaire leur permettant d'exprimer le rapport $(\frac{C_1}{2C_2})^{1/2}$ défini par l'équation (1.27) de la manière suivante :

$$\left[\frac{C_1}{2C_2} \right]^{1/2} = \left[\frac{f_{O_2}}{2f_{H_2}} \right]^{1/2} \exp(-\frac{E_d - E_a}{2RT}) \quad (1.54)$$

où f_{O_2} et f_{H_2} représentent respectivement les fonctions de partition de l'oxygène et de l'hydrogène. Ils ont estimé leur rapport $\frac{f_{O_2}}{f_{H_2}}$ être de l'ordre de 3900.

Ce développement de la théorie absolue de la vitesse de réaction nous a permis de préciser les paramètres intervenant dans les expressions reliant le taux d'occupation θ aux énergies d'activation. Cette étude nous montre aussi, comment déterminer, à partir des données expérimentales comme la mesure de θ , les valeurs de ces énergies d'activation E_a et E_d et de la chaleur d'adsorption E_0 égale à la différence $E_a - E_d$, valeurs qui

caractérisent les phénomènes d'adsorption.

En effet, en régime permanent, pour un milieu gazeux donné, nous pouvons écrire, à partir de l'équation (1.53) :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K(T) \exp \left(\frac{E_d - E_a}{2RT} \right) \quad (1.55)$$

ou encore :

$$\text{Log} \frac{\theta}{1 - \theta} = \text{Log} K(T) + \frac{1}{2RT} (E_d - E_a) \quad (1.56)$$

Nous n'envisagerons que deux cas : celui où le coefficient K ne dépend pas en fait de la température et celui où l'énergie $(E_d - E_a)$ est telle que la contribution de la température sur K est négligeable devant celle de l'exponentielle. Dans ces cas, le $\text{Log} \frac{\theta}{1 - \theta}$ est proportionnel à T^{-1} ; la détermination expérimentale du facteur de proportionnalité donne alors la valeur de la différence $(E_d - E_a)$.

En ce qui concerne l'énergie E_d , l'équation de la vitesse de désorption (1.52) permet d'écrire :

$$-\frac{d\theta}{dt} = K' \theta^2 \exp \left(\frac{E_d}{RT} \right) \quad (1.57)$$

l'intégration de cette équation donne :

$$\left[\frac{1}{\theta} \right]_{\theta_0}^{\theta} = K' \exp \left(\frac{E_d}{RT} \right) \cdot t \quad (1.58)$$

L'évolution du coefficient de proportionnalité de cette loi en fonction de la température permet de déterminer l'énergie E_d . Par le même raisonnement, la détermination des énergies d'activation pourrait être faite en considérant la vitesse d'adsorption.

Toutefois, compte tenu du dispositif expérimental, la précision obtenue par l'étude de la désorption est meilleure que celle qui résulte de l'étude de l'adsorption.

Cette étude nous a permis de préciser l'origine des forces responsables des phénomènes d'adsorption à l'interface solide-gaz, ainsi que la création d'un moment dipolaire.

Ensuite, nous avons présenté les relations reliant, en régime permanent, le taux d'occupation des sites d'adsorption et les pressions des gaz présents à la surface du solide. La "théorie absolue de la vitesse de réaction" a permis de savoir comment déterminer les énergies d'activation et la chaleur d'adsorption mises en jeu lors des processus d'adsorption.

Dans un nouveau chapitre, après avoir décrit brièvement le principe de fonctionnement des structures MOS, l'influence des travaux de sortie du métal et du semi-conducteur, des charges dans l'oxyde et des états de surface sur les caractéristiques électriques de ces structures sera analysée, permettant d'exprimer les variations de ces caractéristiques en fonction de la pression partielle d'hydrogène.

CHAPITRE II

Influence de l'adsorption
sur les caractéristiques électriques
d'un dispositif MOS

Lundström et al (1) ont montré que les propriétés électriques de l'interface palladium-silice sont sensibles à la présence de faibles quantités d'hydrogène dans l'air ambiant. Cette sensibilité est attribuée à la création, par les atomes d'hydrogène, d'une couche dipolaire à l'interface palladium - SiO_2 . Le mécanisme fondamental décrivant la formation de cette couche dipolaire est le suivant : l'hydrogène moléculaire est dissocié en hydrogène atomique à la surface externe du palladium ; une certaine quantité de cet hydrogène atomique diffuse dans l'épaisseur du palladium et atteint l'interface métal-silice donnant naissance à une couche dipolaire qui modifie la valeur de la barrière énergétique entre le métal et l'isolant (figure II.1).

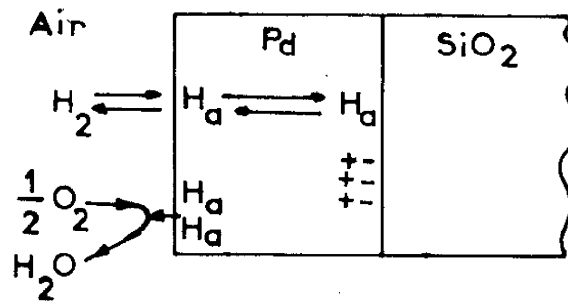
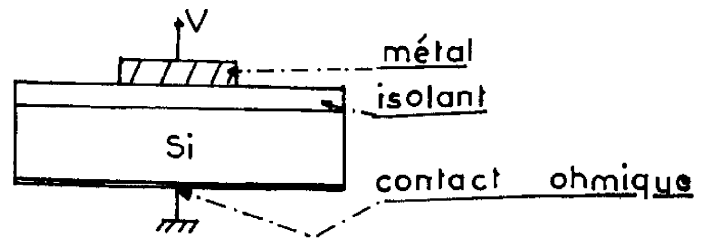


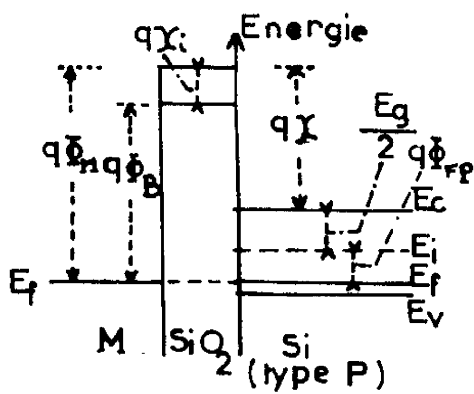
Figure II.1. Schéma illustrant la couche dipolaire à l'interface Pd- SiO_2

Il s'ensuit, par exemple, une variation de la tension de seuil d'un transistor MOS à grille de palladium ou un décalage de la caractéristique $C(V)$ d'une capacité MOS métallisée au palladium.

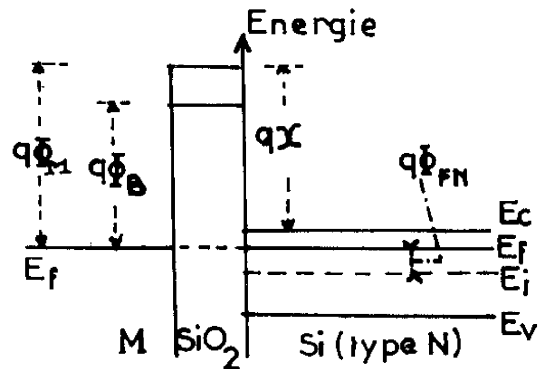
Dans ce chapitre, après avoir rappelé dans le cas idéal le principe de fonctionnement des structures MOS, nous analyserons les causes susceptibles de modifier leurs caractéristiques électriques ; dans le cadre de la théorie de Lundström, la loi de variation de la tension de seuil d'un transistor MOS à grille de palladium sera définie en fonction de la pression partielle d'hydrogène.



a - structure MOS

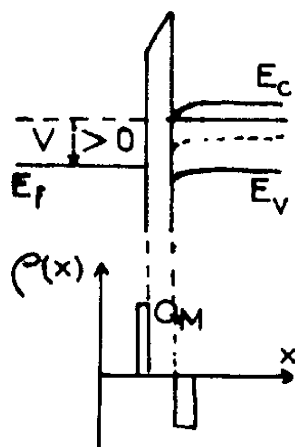


b

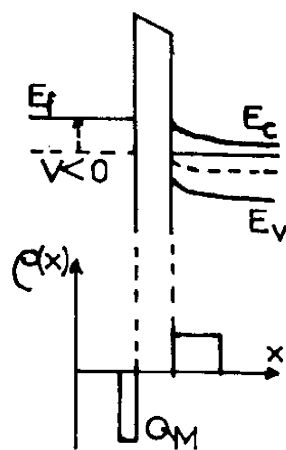


c

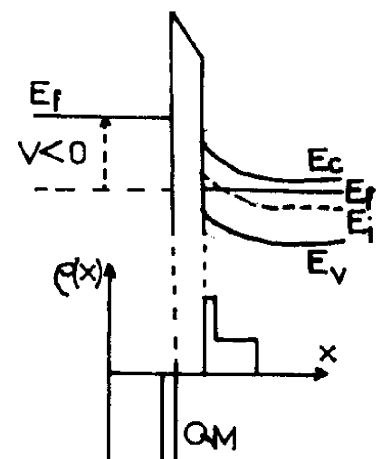
diagramme des bandes d'énergie d'un MOS idéal



d - Accumulation



e - Dépletion



f - Inversion

FIGURE II.2.

II.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DANS LE CAS IDEAL DES DISPOSITIFS MOS

II.1.1. La capacité MOS

La structure d'une capacité MOS est représentée sur la figure II.2.a où d_{ox} représente l'épaisseur de l'oxyde et V la tension appliquée sur l'électrode métallique. Les figures II-2-b et c représentent respectivement le diagramme des bandes d'énergie d'une structure MOS idéale à semiconducteur de type N et P. Une structure MOS idéale est définie par les caractéristiques suivantes (2) :

1) Pour une tension appliquée V nulle, il n'y a aucune différence d'énergie entre le travail de sortie ϕ_M du métal et le travail de sortie ϕ_s du semi-conducteur; en d'autres termes, la différence des travaux de sortie métal-semiconducteur ϕ_{MS} est nulle : les bandes d'énergie sont plates lorsque aucune tension n'est appliquée :

$$\text{Type N : } \phi_{MS} = \phi_M - \left(\chi + \frac{E_g}{2q} + \phi_{FN} \right) = 0 \quad (2.1)$$

$$\text{Type P : } \phi_{MS} = \phi_M - \left(\chi + \frac{E_g}{2q} + \phi_{FP} \right) = 0 \quad (2.2)$$

χ étant l'affinité électronique du semi-conducteur, E_g la bande interdite du silicium, ϕ_{FN} et ϕ_{FP} les différences de potentiel entre le niveau de Fermi E_F et le niveau de Fermi intrinsèque E_i pour un semi-conducteur de type N et de type P respectivement. Sur la figure II.2, ϕ_b désigne la barrière de potentiel entre le métal et l'isolant, et χ_i l'affinité électronique de l'isolant.

ϕ_{FN} et ϕ_{FP} sont définis par les relations et les expressions suivantes

$$\phi_{FN} = -\frac{E_F - E_i}{q} = -\frac{kT}{q} \log \frac{N_D}{n_i} \quad (2.3)$$

$$\phi_{FP} = -\frac{E_F - E_i}{q} = -\frac{kT}{q} \log \frac{N_A}{n_i} \quad (2.4)$$

où N_D et N_A représentent respectivement les concentrations des impuretés

pour un semi-conducteur de type N et P et n_i la concentration intrinsèque :

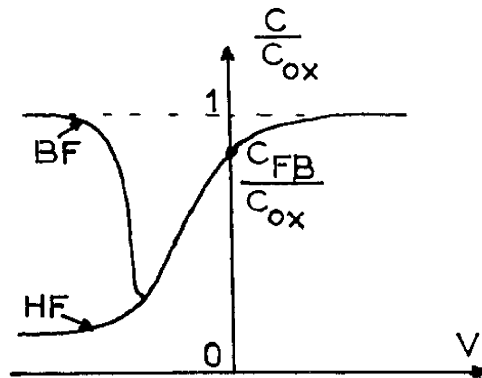
$$n_i \sim (kT)^{\frac{3}{2}} \exp \left(- \frac{E_g}{2kT} \right) \quad (2.5)$$

2) Les seules charges qui existent dans la structure lorsqu'une tension V est appliquée sont celles dans le semi-conducteur et celles égales et opposées apparaissant à la surface du métal.

3) Il n'y a pas de transport de charge à travers l'isolant en régime statique où la résistivité de l'isolant est infinie.

Quand une capacité MOS idéale est polarisée avec des tensions V positives ou négatives, trois types de situation peuvent exister à la surface du semi-conducteur ; ces trois cas sont représentés par les figures II-2, d, e, f, pour un semi-conducteur de type N. Quand une tension positive V est appliquée à l'électrode métallique (figure II-2.d), les électrons sont attirés par effet de champ à la surface du semi-conducteur ; le niveau de Fermi E_F du semi-conducteur reste horizontal puisqu'aucun courant ne traverse la structure et comme la densité des porteurs dépend exponentiellement de la différence d'énergie $E_c - E_F$, il apparaît une courbure des bandes d'énergie tournée vers le bas : c'est le régime d'accumulation ; la capacité du dispositif est égale à celle de l'oxyde C_{ox} . Quand une petite tension V négative est appliquée à l'électrode métallique (figure II-2.e), les électrons sont repoussés de la surface du semi-conducteur laissant derrière une zone dépeuplée de porteurs majoritaires dont la charge électrique correspond aux impuretés donneuses ionisées non compensées : la courbure des bandes d'énergie est tournée vers le haut : c'est le cas de la déplétion ; la capacité du dispositif est égale à celle de l'oxyde en série avec la capacité associée à la zone dépeuplée de porteurs mobiles. Quand on applique une tension plus négative (figure II-2.f) telle que le niveau de Fermi intrinsèque E_i coupe à l'interface le niveau de Fermi E_F , la concentration des trous (porteurs minoritaires) à la surface est plus grande que la concentration des électrons ; le type de semi-conducteur est inversé : c'est le régime d'inversion ; la capacité du dispositif dépend alors de la fréquence.

La figure II.3 représente la variation de la capacité d'une structure MOS à semi-conducteur de type N en fonction de la tension V de polarisation et de la fréquence des signaux alternatifs.



Avec un semi-conducteur de type P, on obtient des résultats similaires en changeant le signe de la tension de polarisation.

FIGURE II.3.

II.1.2. Le transistor MOS

La structure d'un transistor MOS à canal p est représentée sur la figure II.4. Ce dispositif est constitué par un substrat semi-conducteur de type N sur lequel on a créé deux zones semi-conductrices de type P ; ces deux zones sont métallisées en surface et constituent la source et le drain. L'espace séparant ces deux zones est recouvert d'une mince couche de silice (environ 1000 à 2000Å) dont la surface est métallisée. L'électrode ainsi obtenue, appelée grille, constitue l'électrode de commande du dispositif.

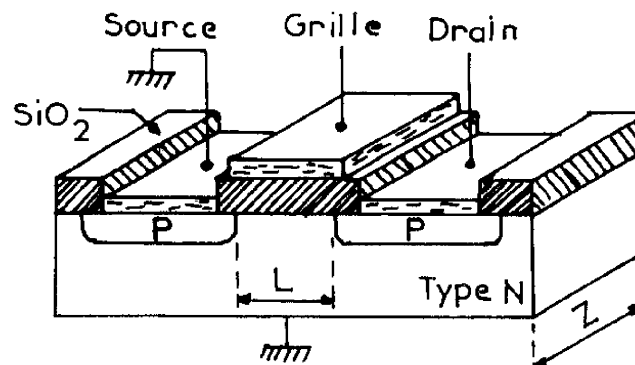


FIGURE II.4

En régime normal de fonctionnement, les diodes source-substrat et drain-substrat sont polarisées en inverse. Lorsqu'aucune tension n'est appliquée sur la grille, aucun courant ne circule entre le drain et la source si ce n'est le courant de fuite relatif aux courants inverses des jonctions source-substrat et drain-substrat. Lorsqu'une tension négative est

appliquée, pour des faibles valeurs de cette tension, il apparaît, tout comme pour la capacité MIS, une zone dépeuplée de porteurs majoritaires à l'interface silice-silicium ; pour des valeurs plus négatives de cette tension, il apparaît une zone d'inversion de type p qui crée un canal entre la source et le drain permettant le passage d'un courant. La conductance de ce canal varie en fonction de la tension appliquée sur la grille. on appelle tension de seuil V_T la tension grille qui amène l'apparition de ce canal. Cette discussion s'étend aux MOST à canal N en remplaçant le substrat semi-conducteur N par un substrat P et en inversant la polarité des tensions appliquées.

Les paramètres géométriques importants d'un transistor MOS sont la longueur du canal L , sa largeur Z et l'épaisseur d_{ox} d'oxyde de permittivité ϵ_i .

Les figures II.5 a et b représentent respectivement les caractéristiques typiques $I_D(V_D)$ et $I_D(V_G)$ d'un MOST canal P, le substrat étant relié à l'électrode de source.

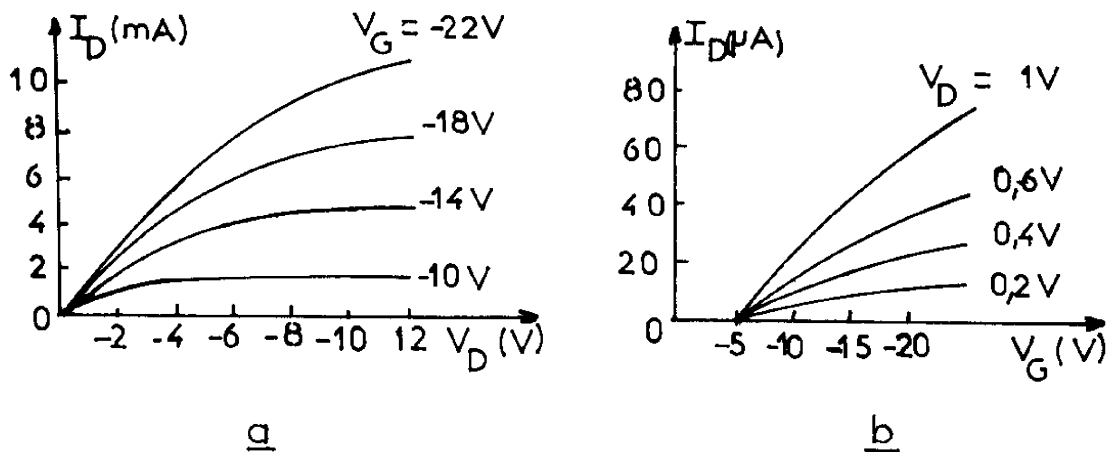


FIGURE II.5

Pour de faibles valeurs de V_D , la variation du courant drain est représentée par l'expression :

$$I_D \approx \frac{Z \mu_n C_{ox}}{L} (V_G - V_T) \cdot V_D \quad (2.6)$$

où μ_n représente la mobilité des électrons dans le canal, I_D circulant dans la direction source drain pour un transistor MOS à canal p et dans le sens inverse pour un MOS à canal N.

Pour un MOST idéal, on démontre (2) que l'expression de V_T est :

$$\text{(canal p)} \quad V_T = 2 \cdot \phi_{FN} - \frac{\sqrt{2 K_s \epsilon_o q N_D |2 \phi_{FN}|}}{C_{ox}} \quad (2.7)$$

$$\text{(canal N)} \quad V_T = 2 \phi_{FP} + \frac{\sqrt{2 K_s \epsilon_o q N_A (2 \phi_{FP})}}{C_{ox}} \quad (2.8)$$

ϕ_{FN} et ϕ_{FP} étant définis par les relations (2 . 3) et (2 . 4), ϵ_o étant la permittivité du vide et k_s la constante diélectrique du silicium.

II.2. INFLUENCE DES TRAVAUX DE SORTIE DES CHARGES DANS L'OXYDE ET DES ETATS DE SURFACE SUR LES CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES STRUCTURES MOS

II.2.1. Influence d'une différence des travaux de sortie métal semi-conducteur.

Les différences de travaux de sortie d'un métal et d'un semi-conducteur exprimées par les relations (2.1) et (2.2) ne sont généralement pas nulles. Lorsque le métal et le semi-conducteur sont réunis extérieurement, il y a alors transfert d'électrons d'un matériau à l'autre, donc apparition d'une courbure des bandes d'énergie et modification, par rapport au cas idéal, des caractéristiques électriques des structures. Suivant le signe de ϕ_{MS} deux cas, représentés par les figures II.6 et II.7, peuvent se produire. Si ϕ_{MS} est négatif (figure II.6), pour une tension grille nulle,

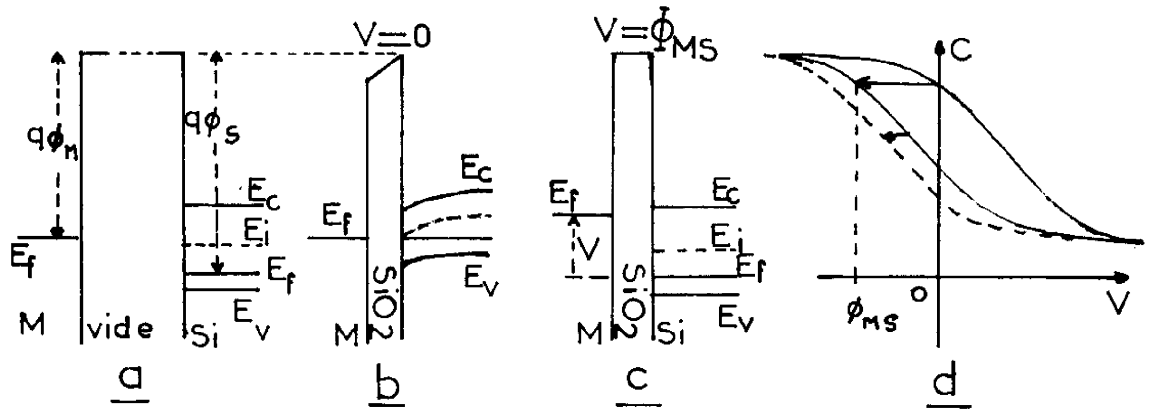


FIGURE II.6.: Influence de ϕ_{MS} avec ϕ_{MS} négatif structure MOS type P.

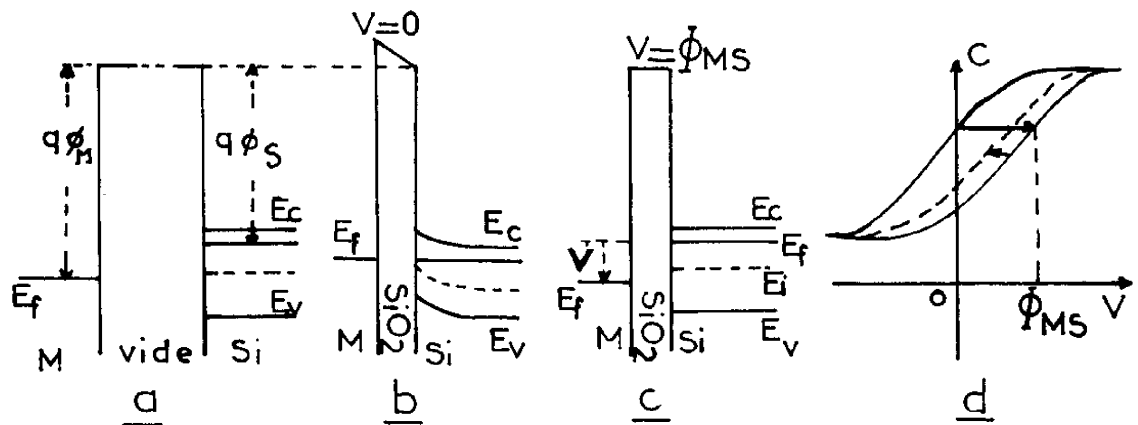


FIGURE II.7.: Influence de ϕ_{MS} avec ϕ_{MS} positif structure MOS type N.

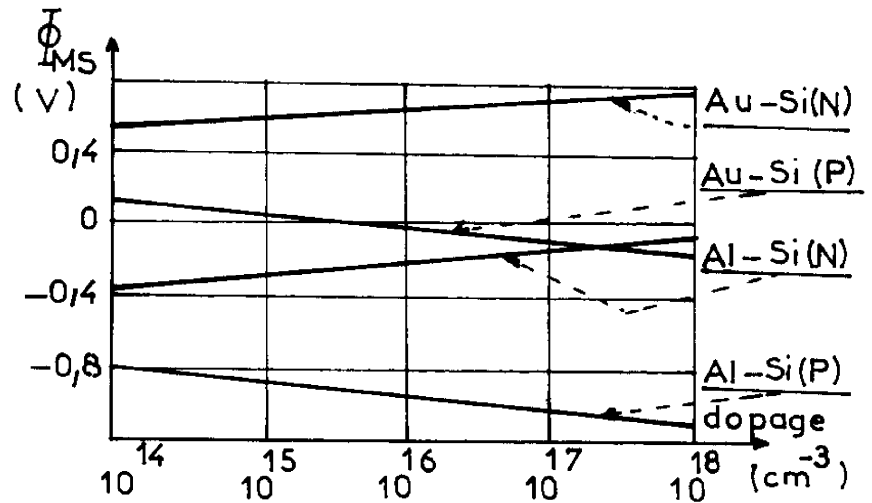


FIGURE II.8.

l'alignement des niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur provoque une courbure des bandes d'énergie dont la concavité est tournée vers le bas. Ceci amène (figure II.6.b), dans le cas d'un semi-conducteur de type P, à un régime d'inversion et conduirait, dans le cas d'un semi conducteur de type N, à un régime d'accumulation ; pour obtenir alors des bandes d'énergie plates, il faut appliquer sur la grille un potentiel négatif V égal à ϕ_{MS} (figure II.6.c) ; par rapport au cas idéal, la courbe C(V) d'une capacité MOS se trouve décalée d'une valeur égale à ϕ_{MS} (figure II.6.d).

La figure II. 7représente le cas où ϕ_M est supérieur à ϕ_s ; la concavité des courbes d'énergie est tournée vers le haut ; la courbe C(V) est décalée par rapport au cas précédent en sens inverse.

Si l'on examine l'effet d'une diminution de ϕ_M on constate, lorsque ϕ_M est inférieur à ϕ_s , que le déplacement de la caractéristique C(V) augmente tandis qu'il diminue lorsque ϕ_M est supérieur à ϕ_s ; l'effet d'une diminution de ϕ_M est représenté par les courbes en pointillés des figures II.6.d et II.7.d.

La figure II.8 représente la variation de ϕ_{MS} en fonction du dopage pour les couples or-silicium et aluminium-silicium.

ϕ_{MS} varie en outre en fonction de la température (3) à cause essentiellement des variations de la concentration intrinsèque n_i en fonction de la température :

$$n_i = 2 \left[\frac{2 \pi m k T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{E_g}{2kT} \right) \quad (2.9)$$

on montre que ϕ_{FN} défini par la relation (2.3) s'écrit :

$$\phi_{FN} \approx - \left[\frac{E_g}{2q} - \gamma \frac{k T}{q} \right] \quad (2.10)$$

où γ est une constante, pour un dopage donné, pratiquement indépendante de la température.

II.2.2. Influence des charges dans l'oxyde

L'expérience montre que dans la couche de silice d'un dispositif MOS, il existe toujours des charges parasites, mobiles ou immobiles dont l'origine est liée à une contamination ionique par l'ion sodium essentiellement ou à des pièges ionisés. L'existence d'une charge

localisée dans l'isolant à la distance x de l'interface métal-isolant induit respectivement sur le métal et dans le semi-conducteur des charges images Q_M et Q_S qui font qu'en l'absence de potentiel appliqué à l'électrode métallique, on ne se trouve pas, comme dans le cas idéal, en régime de bandes plates (figure II.9.a),

Pour retrouver des bandes plates, c'est à dire neutraliser la charge induite dans le semi-conducteur, il faut appliquer à l'électrode métallique (figure II.9.b) un potentiel V_{FB} tel que la charge apportée sur l'électrode métallique soit égale à $-Q$; on a alors une capacité d'épaisseur x et de charge Q :

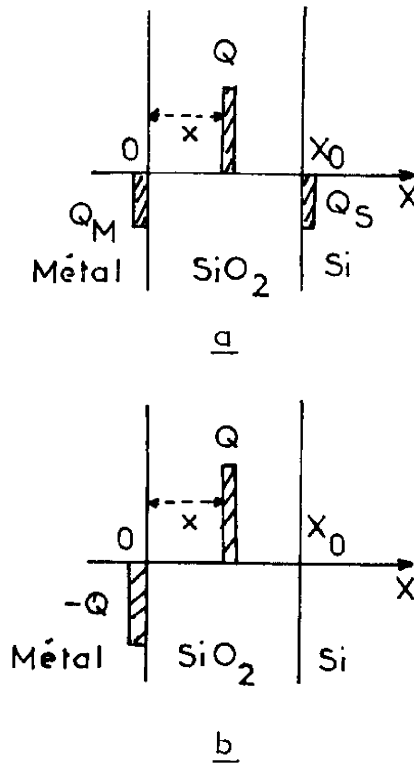


FIGURE II.9

En introduisant la capacité de l'oxyde C_{ox} définie par :

$$C_{ox} = \frac{K_o \epsilon_o}{x_o} \quad (2.12)$$

la tension V_{FB} s'écrit :

$$V_{FB} = - \frac{x}{x_o} \frac{Q}{C_{ox}} \quad (2.13)$$

Cette tension V_{FB} est d'autant plus grande en valeur absolue que cette charge Q se trouve plus près du semi-conducteur. Si au lieu d'une charge Q localisée dans l'oxyde, on considère une densité de charge $\rho(x)$ dans l'oxyde, on montre que la tension V_{FB} est :

$$V_{FB} = - \frac{1}{C_{ox}} \int_0^{x_o} \frac{x}{x_o} \rho(x) dx \quad (2.14)$$

Par rapport au cas idéal, la caractéristique $C(V)$ d'une capacité MOS se trouve décalée le long de l'axe des tensions d'une quantité V_{FB} .

II.2.3. Influence des états de surface

On appelle états de surface les états d'énergie à l'interface Si-SiO₂ situés dans la bande interdite du silicium, leur origine est la discontinuité du réseau cristallin et la présence à cette interface d'impuretés de tout type. L'état de charge de ces niveaux est régi par la statistique de Fermi-Dirac et dépend donc du potentiel de surface. En représentant par Q_{ss} la charge de ces états de surface, par analogie avec l'analyse des effets des charges dans l'oxyde, cette charge Q_{ss} produit un effet équivalent à une tension V appliquée à l'électrode métallique égale à :

$$V = - \frac{Q_{ss}}{C_{ox}} \quad (2.15)$$

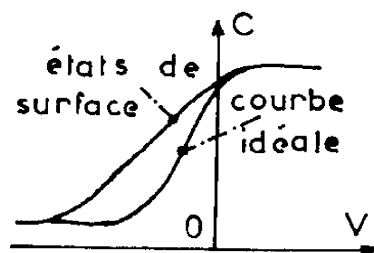


FIGURE II.10.

Cependant, comme Q_{ss} est fonction du potentiel de surface V_s du semi-conducteur, la caractéristique $C(V)$ se trouve, par rapport au cas idéal, non plus décalée comme dans le cas précédent, mais déformée comme le montre la figure II.10.

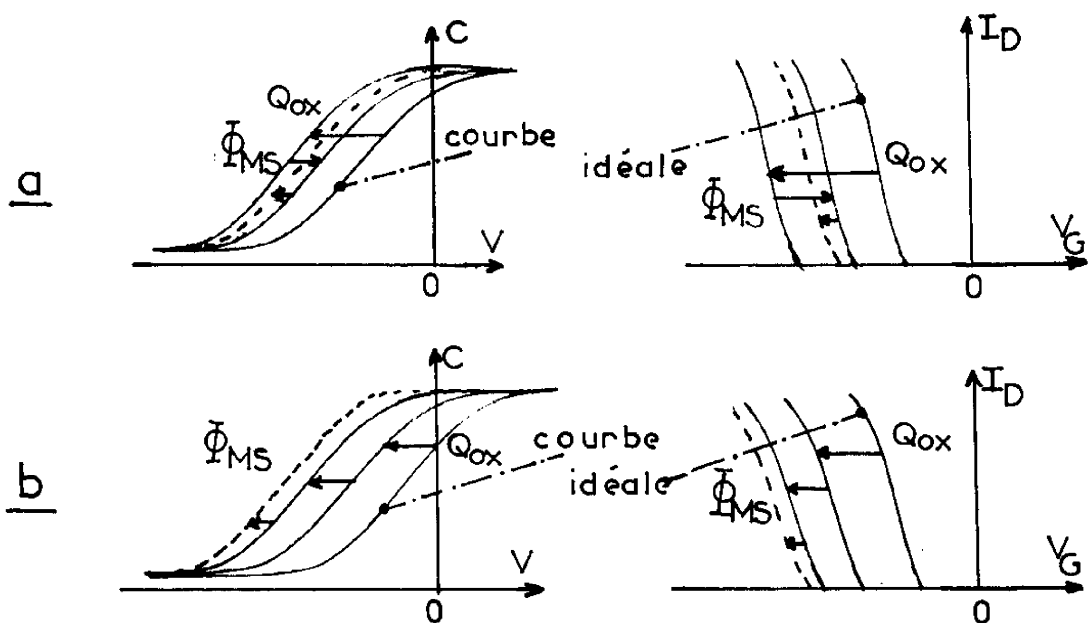


FIGURE II.10. : Influence de Q_{ox} puis de ϕ_{MS} puis de ϕ_M sur la capacité et sur la tension de seuil. Substrat N

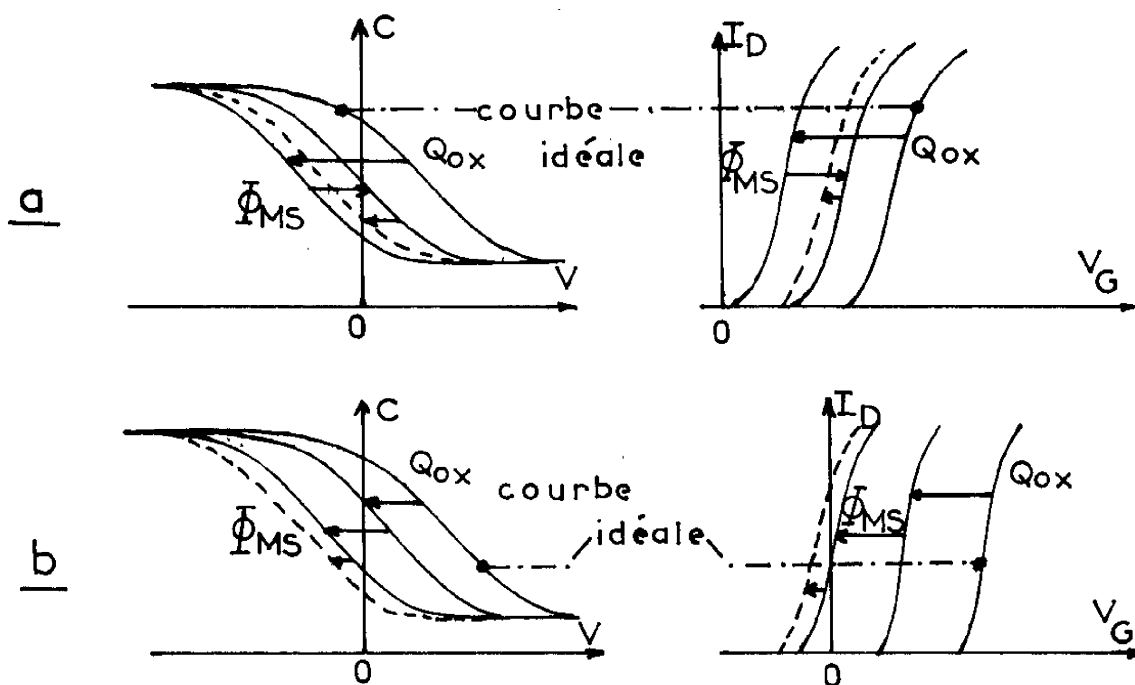


FIGURE II.11. : Influence de Q_{ox} puis de ϕ_{MS} puis de ϕ_M sur la capacité et la tension de seuil. Substrat P

II.2.4. Récapitulatif des modifications des caractéristiques des structures MOS par rapport au comportement idéal

En résumé, la tension de bande plate V_{FB} d'une capacité MOS réelle est donnée par la formule :

$$V_{FB} = \phi_{MS} - \frac{Q_{ss}}{C_{ox}} - \frac{1}{C_{ox}} \int_0^{x_0} \frac{x}{x_0} \rho(x) dx \quad (2.16)$$

En ce qui concerne la tension de seuil V_T d'un transistor MOS qui dans le cas idéal se trouve défini par les expressions (2-7) et (2-8), celle-ci devient, dans le cas réel :

(Substrat type P)

$$V_T = V_{FB} + 2\phi_{FP} + \frac{(2K_s \epsilon_o q N_A (2\phi_{FP}))^{1/2}}{C_{ox}} \quad (2.17)$$

(Substrat type N)

$$V_T = V_{FB} + 2\phi_{FN} - \frac{(2K_s \epsilon_o q N_D (2\phi_{FN}))^{1/2}}{C_{ox}} \quad (2.18)$$

La tension de bande plate V_{FB} étant la même pour un transistor MOS que pour une capacité MOS.

Les différents schémas des figures II.10 et II.11 résument l'influence des différents paramètres définis précédemment sur les caractéristiques des structures MOS; on suppose qu'il n'y a pas d'états de surface et que l'effet de Q_{ox} , qui représente la charge dans l'oxyde supposée positive, est supérieur à l'effet de ϕ_{MS} ; les courbes en pointillés représentent l'effet d'une diminution de $|\phi_M|$. Dans tous les cas, cette diminution correspond à un déplacement des caractéristiques dans le sens des tensions V_G négatives c'est à dire à une augmentation de la valeur absolue de V_T ou V_{FB} pour un substrat type N. A titre d'exemple, le tableau II.1 illustre le cas d'un transistor MOS à grille de palladium.

Dopage (cm^{-3})	$V_{T\text{idéale}}$ (V)	ϕ_{MS} (V)	$V_{T\text{réelle}}$ (V)
10^{15}	- 1	+ 0,57	- 0,43
10^{16}	- 2	+ 0,64	- 1,36

TABLEAU II.1 Influence du dopage sur les tensions de seuil idéale et réelle ; épaisseur d'oxyde = 1000Å

$$Q_{\text{ox}} = 0 ; T = 300^{\circ}\text{K} ; \phi_{\text{pd}} = 5 \text{ V}$$

II.3. INFLUENCE DE L'ADSORPTION D'HYDROGÈNE SUR LES CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES STRUCTURES MOS

D'après Lundström (1), la sensibilité des structures MOS à la concentration d'hydrogène résulte de deux phénomènes : celui de l'adsorption du gaz sur le métal et celui de la diffusion des particules adsorbées à travers le métal. Cette deuxième propriété, à savoir la solubilité du gaz dans le métal, détermine, dans une structure MOS sensible, le choix du métal ou, dans un contexte plus large, le choix du couple gaz-métal et permet la création d'un dipole à l'interface métal oxyde en fonction de la différence des électronégativités du gaz et du métal. On sait (4) que de nombreux métaux possèdent la propriété d'adsorber certains gaz (tableau II.2).

Gaz Métaux	O ₂	C ₂	H ₂	C ₂	H ₄	C ₀	H ₂	CO ₂	N ₂
Ti,Nb W, Fe	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ni	A	A	A	A	A	A	A	A	NA
Rh,Pd,Pt	A	A	A	A	A	A	A	NA	NA
Al,Cu	A	A	A	A	A	A	NA	NA	NA
Au	NA	A	A	A	A	A	NA	NA	NA
Ag,Zn	A	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

TABLEAU II.2. : Propriétés d'adsorption de
certains métaux et semi-métaux A :
adsorption ; NA : non adsorption

Parmi tous ces couples gaz-métaux envisageables a priori, compte tenu de la solubilité nécessaire du gaz dans le métal, seuls ne peuvent être retenus, dans une structure MOS sensible, que les couples métaux de transition-hydrogène et, étant donné la solubilité importante de l'hydrogène dans le palladium, le couple hydrogène-palladium est le plus attrayant.

Considérons donc l'influence de l'adsorption de l'hydrogène sur les

caractéristiques électriques d'une structure MOS à grille de palladium. Admettons que la quantité d'hydrogène à l'interface métal-oxyde soit en équilibre avec la quantité d'hydrogène adsorbé à la surface externe du palladium ; une telle hypothèse est valable si la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans le palladium est grande. En assimilant la couche dipolaire à l'interface métal-oxyde à un condensateur plan dont l'épaisseur d_i correspondrait à la distance de séparation des charges du dipole et qui serait chargé par unité de surface par une charge électrique Q égale à :

$$Q = q N \theta \quad (2.19)$$

N étant le nombre de sites d'occupation par unité de surface et θ le taux d'occupation de ces sites, la différence de potentiel ΔV créée par cette couche dipolaire s'écrit :

$$\Delta V = q N \theta \cdot \frac{d_i}{\epsilon_o} \quad (2.20)$$

En faisant intervenir le moment dipolaire μ de l'hydrogène adsorbé défini par :

$$\mu = q \cdot d_i \quad (2.21)$$

l'équation (2.20) s'écrit : $N \theta$

$$\Delta V = \mu \frac{N \theta}{\epsilon_o} \quad (2.22)$$

Le paramètre θ a été défini dans le chapitre I par les relations (1.13) et (1.27) suivant que l'on considère l'adsorption avec dissociation de l'hydrogène seul ou de l'hydrogène en présence d'oxygène respectivement.

D'après les relations (2.16) et (2.17) il s'ensuit une variation ΔV_{FB} de la tension de bande plate ou une variation ΔV_T de la tension de seuil d'un transistor MOS égale à :

$$\Delta V_{FB} = \Delta V_T = \frac{N \mu \theta}{\epsilon_o} \quad (2.23)$$

Lorsque tous les sites occupables sont occupés ($\theta = 1$), la variation maximale est alors égale à :

$$\Delta V_{Tmax} = \frac{N\mu}{\epsilon_o} \quad (2.24)$$

Pour un transistor MOS, compte tenu de cette équation, la variation ΔV_T s'écrit :

$$\Delta V_T = \Delta V_{Tmax} \cdot \theta \quad (2.25)$$

II.4. EXPRESSION DES VARIATIONS DE LA TENSION DE SEUIL D'UN TRANSISTOR MOS EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE D'HYDROGENE

En tirant l'expression de θ de la relation (1.13), (cas de l'hydrogène pur) reproduite ci-dessous :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \left[\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot P_{H_2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.26)$$

et en la portant dans l'équation (2.25), la variation de la tension de seuil d'un transistor MOS en fonction de la pression partielle d'hydrogène s'exprime par :

$$\frac{1}{\Delta V_T} = \frac{1}{\Delta V_{Tmax}} + \frac{1}{\Delta V_{Tmax}} \left[\frac{k_{-1}}{k_1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.27)$$

De même, pour le cas de l'hydrogène en présence d'oxygène, en utilisant les relations (1.27) et (2.25), cette variation s'écrit :

$$\frac{1}{\Delta V_T} = \frac{1}{\Delta V_{Tmax}} + \frac{1}{\Delta V_{Tmax}} \left[\frac{2 c_2}{c_1} \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.28)$$

Dans les deux cas, la variation $\frac{1}{\Delta V_T}$ est une fonction linéaire de $P_{H_2}^{-1/2}$; ainsi, la valeur de la pente de cette droite nous permet expérimentalement de déterminer les rapports des constantes de vitesse $\frac{k_1}{k_{-1}}$ et $\frac{C_1}{2C_2}$ des réactions d'adsorption et son ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{\Delta V_{Tmax}}$ nous permet, connaissant μ , d'avoir accès à la valeur du nombre de sites d'adsorption N par unité de surface avec la relation (2.24).

Par ailleurs, la théorie absolue de la vitesse de réaction permet d'exprimer, comme nous l'avons vu au chapitre I, les constantes de vitesse de réaction en fonction des paramètres physiques des réactants et des produits. Par les relations (1.53) et (1.54), l'inverse de la variation de la tension de seuil peut s'écrire :

$$\frac{1}{\Delta V_T} - \frac{1}{\Delta V_{Tmax}} = \frac{1}{\Delta V_{Tmax}} \left[\frac{8 \pi^2 I (2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{h^5 \cdot (P_{H_2})^{\frac{1}{2}}} \right] \exp \left[-\frac{E_d - E_a}{2RT} \right] \quad (2.29)$$

en présence d'hydrogène pur et :

$$\frac{1}{\Delta V_T} - \frac{1}{\Delta V_{Tmax}} = \frac{1}{\Delta V_{Tmax}} \left[\frac{2f_{H_2}}{f_{O_2}} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{H_2}^{-\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{E_d - E_a}{2RT} \right] \quad (2.30)$$

en présence d'hydrogène avec oxygène.

La variation de la pente de la droite $\frac{1}{\Delta V_T} (P_{H_2}^{-1/2})$ en fonction de la température permet alors la détermination de la différence des énergies ($E_d - E_a$).

D'après les relations (1.58) et (2.25) l'étude des transitoires de désorption en fonction de la température permet de déterminer l'énergie de désorption E_d par la relation :

$$\frac{1}{\Delta V_T} - \frac{1}{\Delta V_{T_0}} = K' \cdot \exp \left(-\frac{E_d}{RT} \right) \cdot \frac{1}{\Delta V_{Tmax}} \cdot t \quad (2.31)$$

où ΔV_{T_0} représente la variation de la tension de seuil, à l'équilibre d'adsorption, pour une pression partielle d'hydrogène donnée.

oOo

Après avoir rappelé le principe de fonctionnement des structures MOS dans le cas idéal, nous avons analysé l'influence des travaux de sortie, des charges dans l'oxyde et des états de surface sur les caractéristiques électriques de ces structures.

En associant les propriétés d'adsorption d'un gaz sur un métal et de solubilité de ce gaz dans le métal, une couche dipolaire à l'interface métal-oxyde des structures MOS, peut être créée, provoquant une translation ΔV de la caractéristique $C(V)$ et de la tension de seuil V_T du transistor.

Dans un dernier paragraphe, nous exprimons ces variations en fonction du taux d'occupation des sites, des constantes de vitesse de réaction et donc des énergies.

Dans un nouveau chapitre, les deux bancs de mesure réalisés pour étudier l'effet de l'hydrogène sur des structures MOS à grille de palladium seront décrits, ainsi que le processus technologique de fabrication des structures.

oOo

CHAPITRE III

Dispositifs de mesure

Pour étudier l'effet de l'hydrogène sur la tension de seuil d'un transistor MOS à grille de palladium, deux bancs de mesure ont été réalisés : le premier pour étudier, à la pression atmosphérique, l'action de l'hydrogène à l'air libre, c'est à dire en présence d'oxygène, le second dans une enceinte à vide pour étudier principalement l'effet de l'hydrogène pur.

Durant les manipulations, le MOST est soumis à des échelons de pression d'hydrogène. Afin d'obtenir des transitoires de désorption relativement courts, les expériences se déroulent à une température constante de l'ordre de 100 à 150°C. En outre, la mesure de la variation de la tension de seuil d'un transistor MOS est effectuée pour une tension drain constante. Pour ces raisons, chacun des bancs de mesure comporte un dispositif de régulation de température et un dispositif d'asservissement de la tension drain.

III.1. DESCRIPTION DE LA MANIPULATION FONCTIONNANT A L'AIR LIBRE

Le dispositif expérimental fonctionnant à l'air libre est illustré par le schéma de la figure III.1. L'embase du transistor MOS est sertie dans le radiateur d'un transistor de puissance qui sert d'élément chauffant. La grille du transistor MOS est exposée à un mélange d'air (80% d'azote, 20% d'oxygène) et d'azote hydrogéné (1% hydrogène, 99% azote) dont la composition est contrôlée par deux débitmètres.

III.1.1. Dispositifs de mesure

Le débitmètre du circuit d'air est un débitmètre à bille classique "Brooks" de 15 cm de long ; sa précision est égale à 5% du débit maximal, c'est à dire 0,081/mn. Le débit habituel étant égal à 0,71/mn, l'erreur est donc de 10% environ. Le flux d'azote hydrogéné est contrôlé par un microdébitmètre massique réalisé au laboratoire (1) ; celui-ci permet de contrôler des débits compris entre 0,025 et 3 litres à l'heure. La régulation de ce débit, illustrée sur la figure III.2, est assurée par une vanne aiguille Nupro SS.2SG.

débitmètre massique

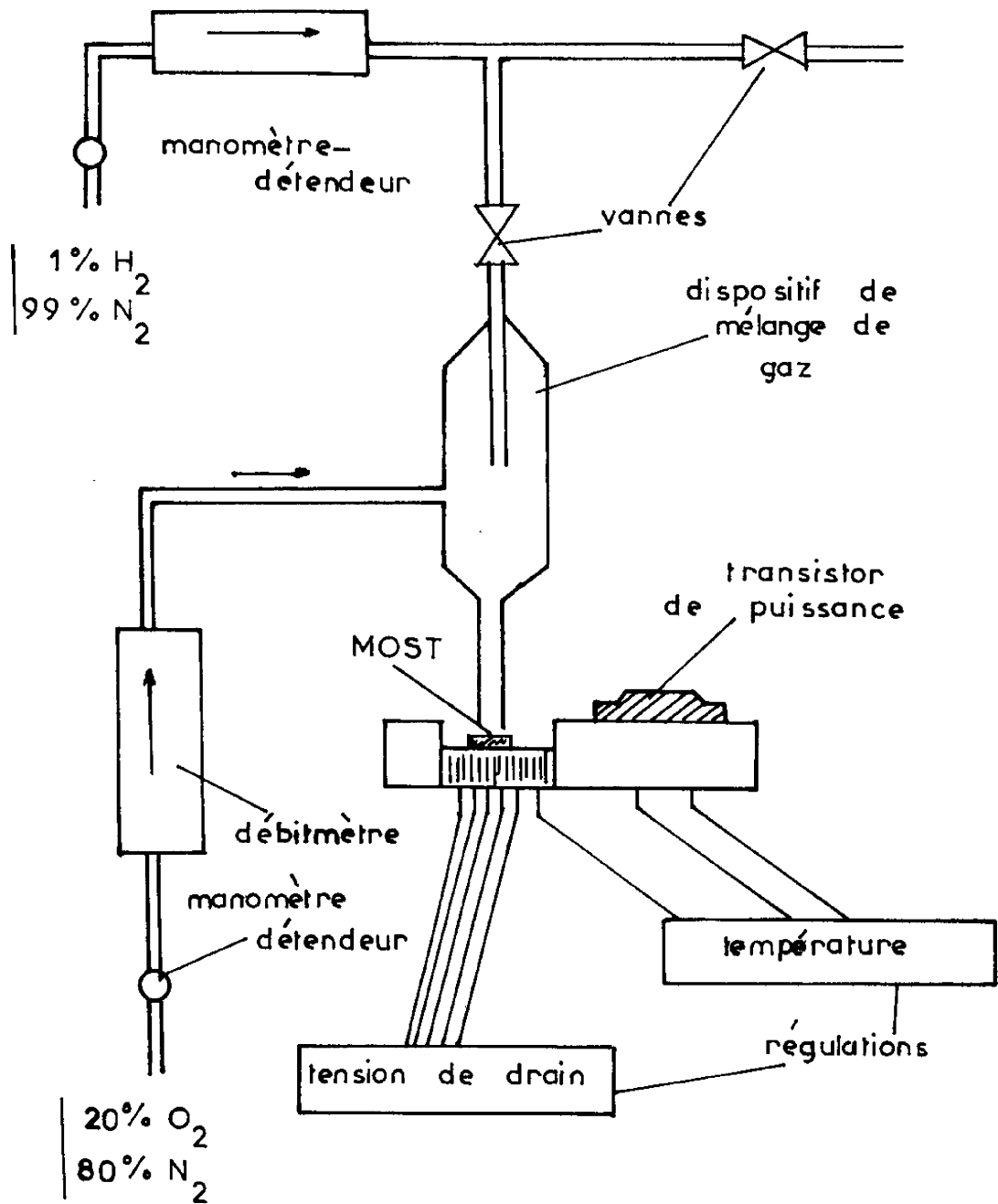


FIGURE III.1. : Montage expérimental à pression atmosphérique

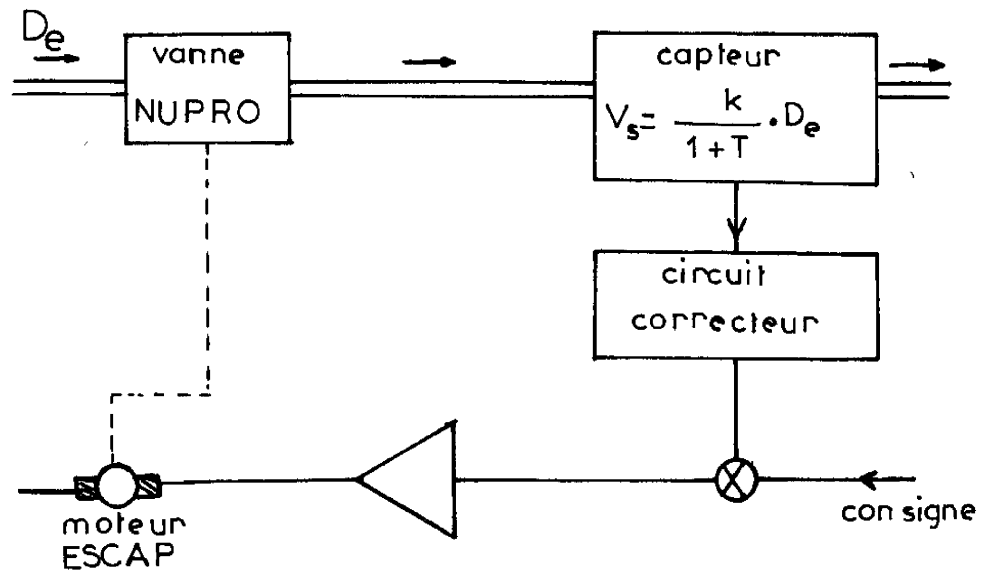


FIGURE III.2. : Schéma général du débitmètre massique à commande automatisée

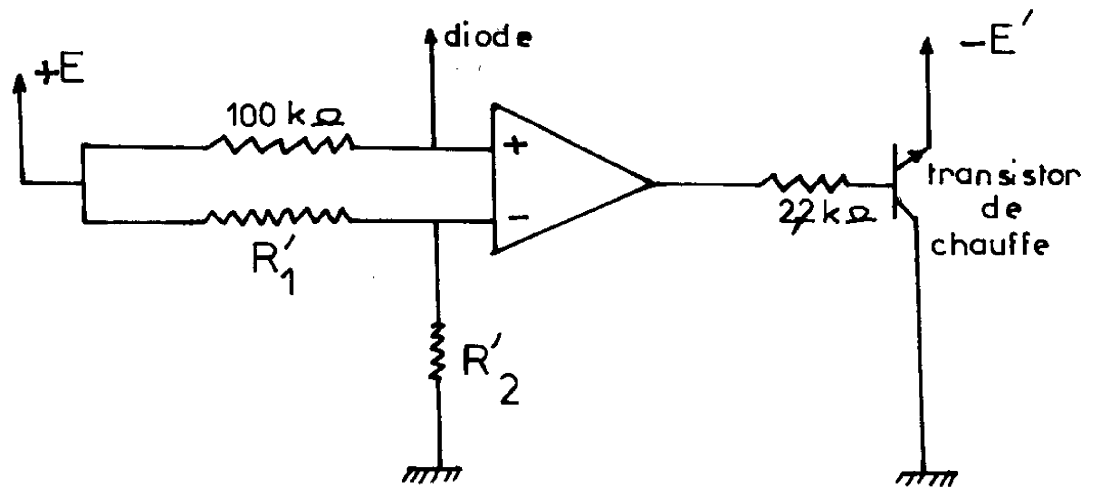


FIGURE III.3. : Schéma de régulation de température

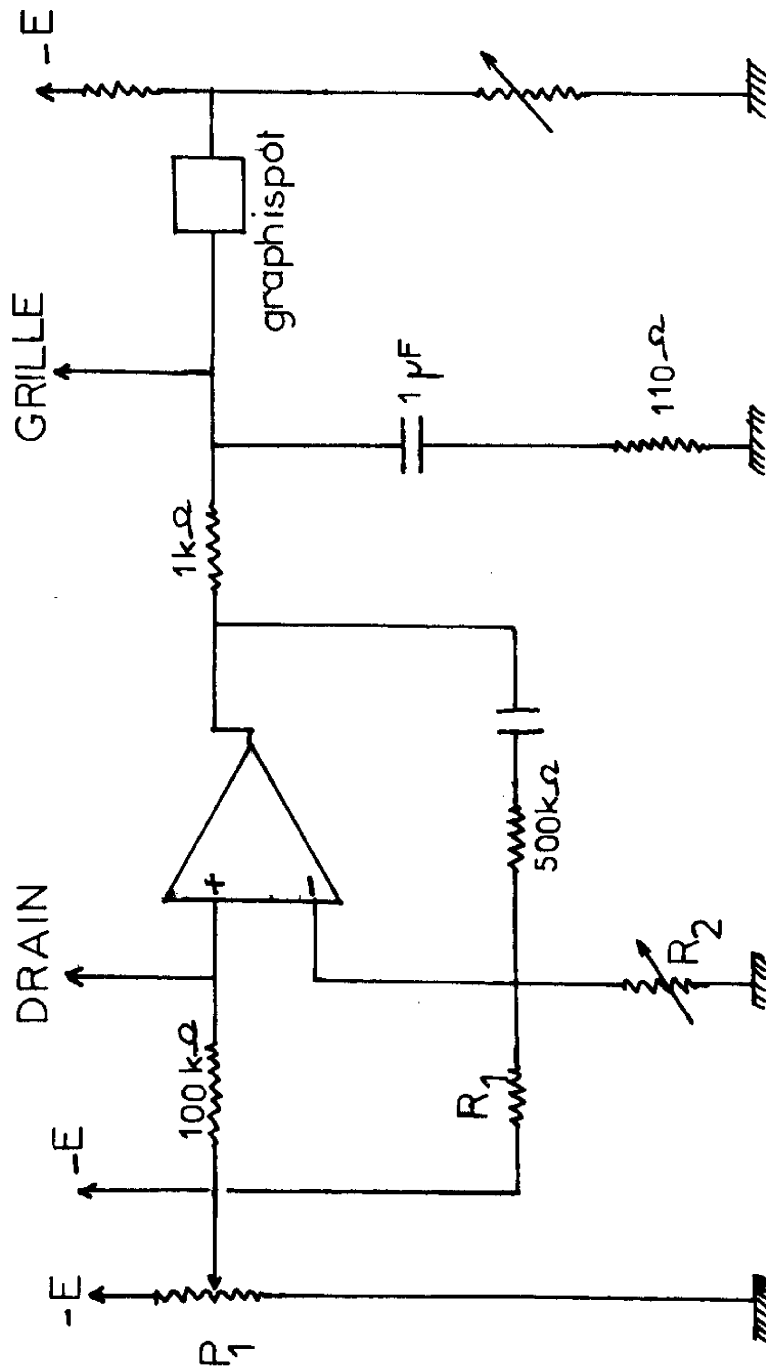


FIGURE III.4. : Schéma de régulation de tension drain

La figure III.3 représente le dispositif de régulation de la température du transistor MOS ; le capteur de température est une diode réalisée sur le même substrat que le transistor MOS ; la température de consigne est fixée par le rapport du pont diviseur (R'_1, R'_2) ; la température est régulée à $\pm 1^\circ\text{C}$.

Le dispositif de régulation de la tension drain est représenté par la figure III.4 ; le rapport du pont diviseur (R_1, R_2) fixe la valeur de consigne ; la valeur du courant drain à laquelle s'effectue la mesure de la variation de la tension de seuil est contrôlée par la position du potentiomètre P_1 .

Une vue d'ensemble du banc de mesure est illustrée par la figure III.5.

III.1.2. Contrôle de la concentration d'hydrogène du mélange

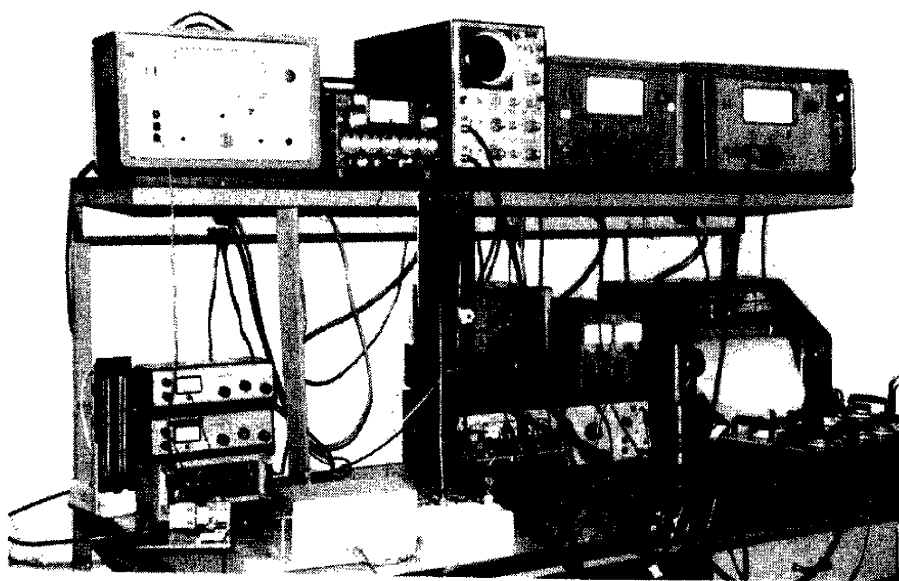
La concentration d'hydrogène du mélange gazeux dirigé sur la grille du transistor MOS dépend de la valeur des débits d'air et d'azote hydrogéné. Le mélange étant effectué à l'air libre, les pressions d'air, d'azote hydrogéné et du mélange sont égales en régime permanent et égales à la pression atmosphérique. En représentant par k_H le pourcentage d'hydrogène contenu dans l'azote hydrogéné et par $\varnothing_{\text{air}}$ et $\varnothing_N$ respectivement les débits d'air et d'azote hydrogéné, le pourcentage d'hydrogène K_{H_2} contenu dans le mélange final est :

$$K_{H_2} = \frac{k_H \cdot \varnothing_N}{\varnothing_N + \varnothing_{\text{air}}} \quad (3.1)$$

D'après la loi de Dalton, la pression partielle P_i d'un quelconque composant i d'un mélange gazeux supposé parfait, est égal à la pression totale P du mélange que multiplie sa fraction molaire ou son pourcentage k_i :

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = k_i \quad (3.2)$$

a



b



FIGURE III.5. : a) vue d'ensemble du montage expérimental
b) ampoule mélange de gaz et transistor MOS

la fraction molaire d'un composant i d'un mélange étant par définition $\frac{n_i}{\sum_i n_i}$ rapport du nombre de moles n_i de ce composant au nombre total de moles $\sum_i n_i$ du mélange. Dans le mélange final, le pourcentage d'hydrogène est caractérisé par la relation suivante :

$$K_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P} = \frac{n_H}{n_t} \quad (3.3)$$

où P_{H_2} représente la pression partielle d'hydrogène, $\frac{n_H}{n_t}$ sa fraction molaire et P la pression atmosphérique. Par les relations (3.1) et (3.3), la pression partielle d'hydrogène, exprimée en torrs, s'écrit :

$$P_{H_2} = \frac{K_H \cdot \emptyset_N}{\emptyset_N + \emptyset_{air}} \cdot 760 \quad (3.4)$$

Il est commode d'exprimer la concentration d'hydrogène dans le mélange en ppm (parties par million) ; le nombre x_p de ppm d'un constituant d'un mélange est relié à sa fraction molaire par la relation suivante :

$$\frac{x_p}{10^6} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (3.5)$$

D'après la relation (3.5), le nombre x_p , correspondant par exemple à une pression partielle d'un torr pour une pression totale d'une atmosphère est égal à 1315 ppm.

L'air et l'azote hydrogéné utilisés pour former le mélange final sont obtenus à partir de gaz individuellement purs. Leur qualité est définie par le symbole N_{ij} où l'indice i représente le nombre de 9 qui existe dans la valeur du pourcentage définissant sa pureté ; l'indice j représente le dernier chiffre significatif du pourcentage ; la qualité N_{55} , par exemple, correspond à une pureté de 99,9995%. Les caractéristiques de l'air et de l'azote hydrogéné utilisés sont rassemblées dans le tableau III.1.

Mélange		qualité des composants	composition du mélange
Azote hydrogéné	N ₂	N ₅₅	99%
	H ₂	N ₄₈	1% + 0,03 %
Air	N ₂	N ₄₈	80 %
	O ₂	N ₄₅	20%

TABLEAU III.1

En régime permanent, l'erreur relative commise sur la valeur de la pression partielle d'hydrogène, d'après la relation (3-4), est :

$$\frac{\Delta P_{H_2}}{P_{H_2}} = \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta k_H}{k_H} + \frac{\Delta \varnothing_N}{\varnothing_N} + \frac{\Delta \varnothing_N + \Delta \varnothing_{air}}{\varnothing_{air}} \quad (3.6)$$

avec

$$\varnothing_{air} \gg \varnothing_N$$

Compte tenu de la précision des débitmètres utilisés et des mélanges de gaz, cette erreur relative peut être estimée à :

$$\frac{\Delta P_{H_2}}{P_{H_2}} = \frac{3}{100} + \frac{3}{100} + \frac{3}{100} + \frac{10}{100} = \frac{19}{100} \quad (3.7)$$

Chaque terme de la somme correspondant à chaque terme de la relation (3.6).

III.2. DESCRIPTION DES MANIPULATIONS FONCTIONNANT DANS L'ENCEINTE A VIDE

Afin d'observer, en l'absence d'oxygène, l'influence de l'hydrogène sur la tension de seuil d'un transistor MOS, les manipulations sont réalisées dans une enceinte à vide. La figure III.6 représente une vue d'ensemble du montage. Les systèmes de régulation de température et de tension drain sont identiques aux précédents.

Le système de pompage est constitué par une pompe à palettes classique en série avec une pompe turbo-moléculaire. Ce système permet d'atteindre dans l'enceinte un vide de $5 \cdot 10^{-9}$ torr. La pression d'hydrogène est contrôlée par l'ouverture manuelle d'une microvanne.

Pour déterminer la valeur de la pression entre 10^{-1} et 10^{-3} torr, une jauge de Pirani est utilisée ; ses courbes d'étalonnage en fonction des gaz employés sont connues. Au dessous de 10^{-3} torr, une jauge à ionisation étalonnée seulement pour l'azote, permet, dans le cas de l'hydrogène, de connaître la pression d'hydrogène en multipliant la valeur de lecture par un facteur de correction égal à 1,75 ; ce facteur de correction n'est qu'approximatif et est déterminé par rapport à la courbe d'étalonnage de la jauge de Pirani.

III.3. TECHNOLOGIE ET CARACTERISATION

Les transistors MOS à grille de palladium utilisés pour l'étude expérimentale sont réalisés au laboratoire suivant les techniques classiques de la technologie planar (2). Sur chaque puce se trouvent trois transistors MOS de géométrie différente (figure III.7).

Pour caractériser ces transistors, la tension de seuil V_T , la mobilité en surface μ_0 à champ nul des porteurs et le potentiel ψ lié à la réduction de mobilité due au champ transversal sont déterminés.

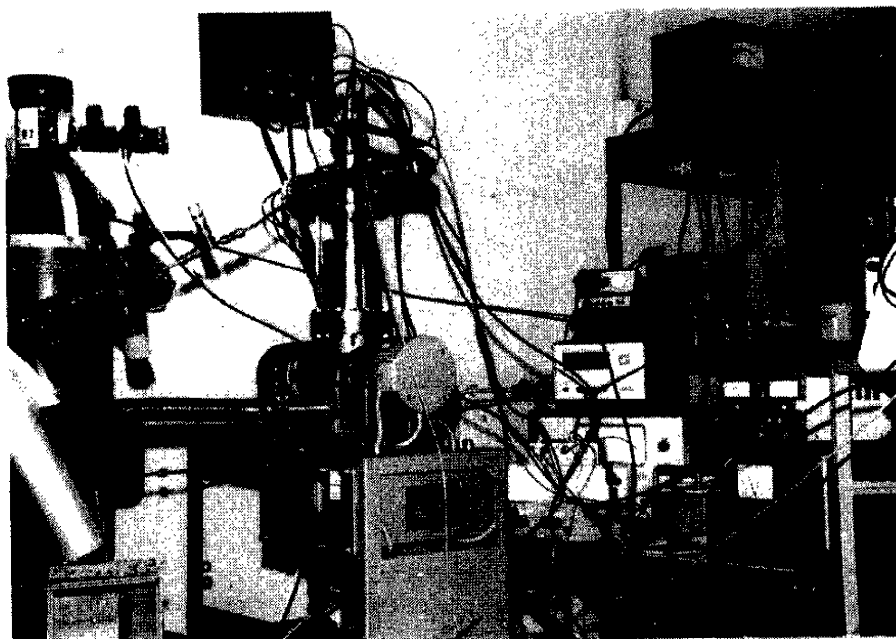


FIGURE III.6.: Vue d'ensemble du montage sous vide

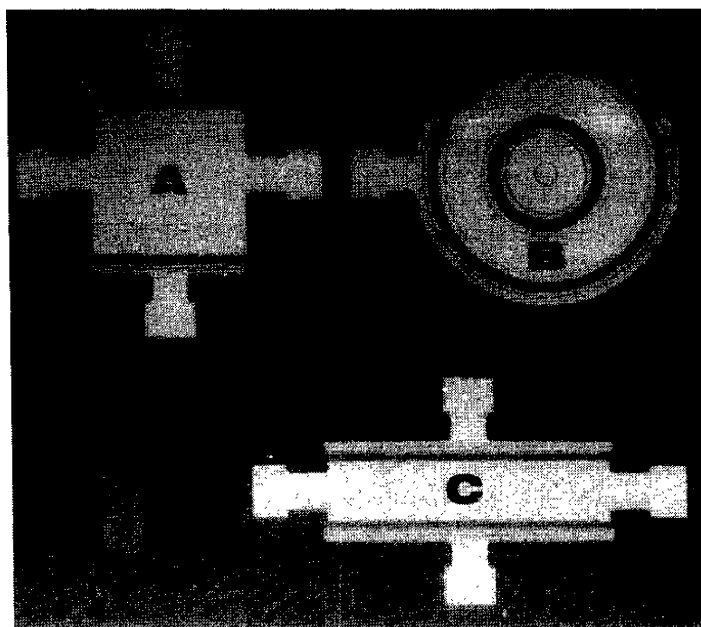


FIGURE III.7. : Vue des trois transistors MOS structures A. B. C.

III.3.1. Description de la technologie utilisée

Sur la figure III.8 sont représentées les principales étapes de fabrication des transistors MOS à grille de palladium à canal P.

Un des principaux problèmes à résoudre est celui de l'adhérence du palladium sur la silice. M.S.Shivaraman et C.M. Svensson (3) proposent un recuit sous air à la température de 200°C pendant trente minutes. Afin d'améliorer cette adhérence du palladium, la métallisation par évaporation se fait à chaud : la plaquette est à une température de 150°C.

De même, les temps d'attaque du palladium et de l'aluminium étant très différents, le palladium peut se décoller au cours de l'attaque de l'aluminium. Une solution consiste alors à isoler les contacts source, drain et grille, à ouvrir la zone active de grille, à attaquer l'aluminium et à déposer le palladium qui ne reste que cinq secondes dans son bain d'attaque sans être en contact par la suite avec celui de l'aluminium.

Le recuit final à la température de 500°C pendant vingt minutes sous azote hydrogéné permet non seulement de rendre les contacts Al-Si ohmiques mais aussi d'abaisser la densité d'états de surface à l'interface silicium-oxyde.

Les caractéristiques du transistor A de la figure III.7 sont :

- longueur du canal : $L = 260 \mu\text{m}$

- largeur du canal : $Z = 400 \mu\text{m}$

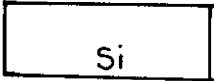
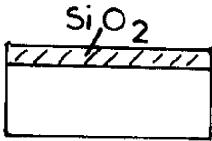
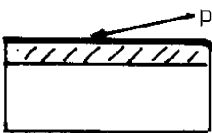
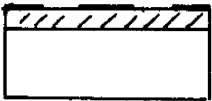
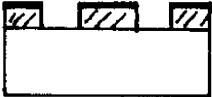
et du transistor B : longueur du canal $L = 120 \mu\text{m}$

largeur du canal $Z = 740 \mu\text{m}$

III.3.2. Caractérisation des transistors (4)

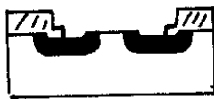
Pour la détermination de la tension de seuil des transistors, après avoir tracé les caractéristiques $I_D(V_G)$ nous traçons celle correspondante à une tension drain de 10 mV, (figure III.9). Une mesure par extrapolation

FIGURE III.8 : Etapes de fabrication d'un MOS à grille de palladium

1. Réception des plaquettes type N
orientation $\langle 100 \rangle$
 $\rho \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$

 - Rodage mécano chimique
 - Polissage chimique
(HNO_3 - CH_3COOH - FH - H_2O)
20 μm silicium enlevé
 - dégraissage trichlo
acétone
eau bouillante
 - oxydation HNO_3
eau bouillante
 - attaque FH
eau bouillante
3. Formation de l'oxyde de masquage caractérisé par une épaisseur de 7000 Å
 
 - oxydation thermique humide puis sèche $T = 1100^\circ\text{C}$
4. Ouverture des fenêtres de diffusion source et drain
 
 - couchage du photorésist
 - photorésist polymérisé par les U.V.
puis dissous dans le révélateur
 - attaque des fenêtres de source et drain
5. Nettoyage du silicium mis à nu à l'intérieur des fenêtres en enlevant une fine couche de silicium en surface
 
 - attaque lente SiO_2
- 30Å enlevé SiO_2
 - oxydation chimique
 - attaque de l'oxyde
 - élimination des contaminants organiques (NH_4OH - H_2O_2 - H_2O)
6. Prédépot de bore
 
 - four saturé au B_2O_3
 $T = 1080^\circ\text{C}$
 $t = 35 \text{ mn}$
débit argon = 0,41/mn
7. Attaque du verre au bore formé sur les jonctions et nettoyage décrit à 5.
 
 - bain lent d'attaque SiO_2
8. Redistribution par oxydation en phase vapeur et à basse température
 
 - oxydation thermique
 $T = 950^\circ\text{C}$
 $t = 150 \text{ mn}$

-FIGURE III.8 (suite)

9. Ouverture de la zone active de grille suivi du nettoyage décrit au paragraphe 5.



- photogravure
- attaque lente SiO_2
- oxydation chimique
- attaque de l'oxyde

10. Formation de l'oxyde de grille par oxydation sèche et diminution des charges fixes dans l'oxyde



- oxydation thermique $T = 1150^\circ\text{C}$
- épaisseur oxyde : 800 à 2000 Å
- retrait de la plaquette sous argon : $t = 10 \text{ mn}$

11. Ouverture des contacts source et drain



- photogravure

12. Métallisation d'aluminium par évaporation



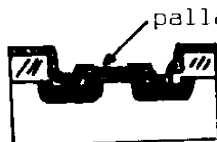
- dégazage de la plaquette $t = 30 \text{ mn}$ $T = 250^\circ\text{C}$
- refroidissement $t = 45 \text{ mn}$
- évaporation à froid
- épaisseur Al = 5000 Å

13. Attaque de l'aluminium pour la métallisation de palladium



- photogravure et attaque de l'aluminium : $t = 10 \text{ mn}$
($\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$)

14. Métallisation de palladium suivi d'un recuit pour l'adhérence du palladium sur la silice



- évaporation du palladium à chaud $T = 150^\circ\text{C}$ - Epaisseur de palladium 200 à 500 Å
- recuit sous air $t = 30 \text{ mn}$ $T = 200^\circ\text{C}$

15. Isolement des contacts, et recuit pour les contacts ohmiques



- photogravure et attaque du palladium ($\text{HCl} - \text{HNO}_3 - \text{CH}_3\text{COOH}$)
- face arrière désoxydée
- recuit : $T = 500^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ mn}$ sous N_2/H_2

16. Prise de contact grille-source-drain face arrière

- contact face arrière par eutectique or-silicium
- contacts avant par soudure fil 50 μm

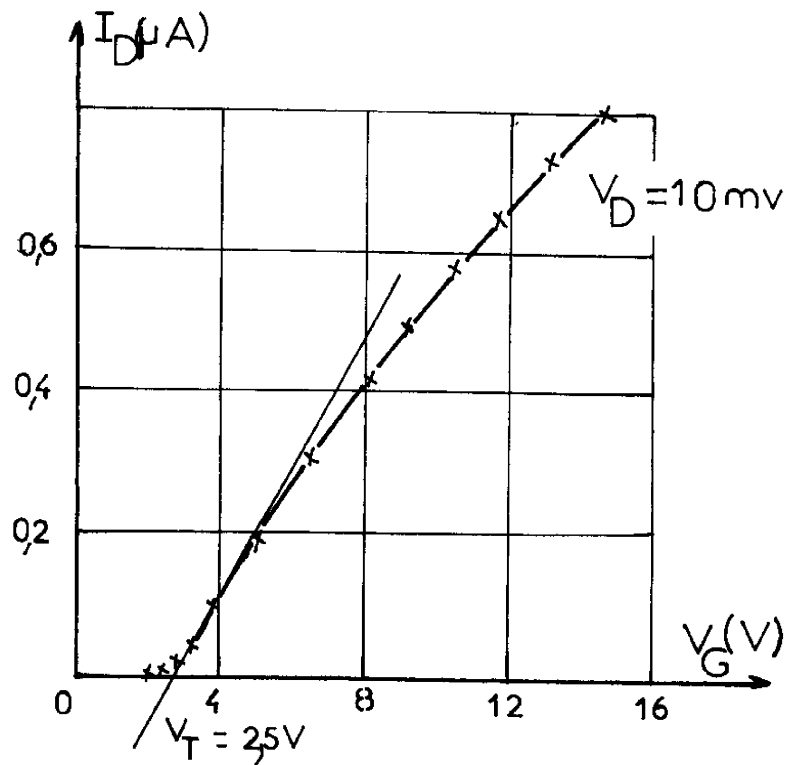


FIGURE III.9. : Mesure par extrapolation de la tension de seuil
MOS A TN 47 (PNP)

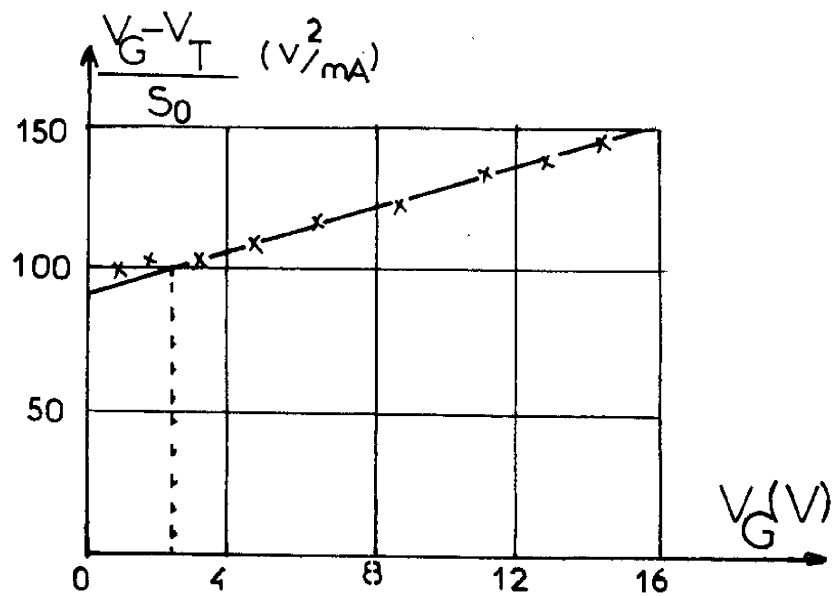


FIGURE III.10.: Caractéristique expérimentale $\frac{V_G - V_T}{S_0}$ (V_G)
MOS A TN 47 (PNP)

est effectuée en considérant la tangente à l'origine.

Les paramètres μ_o et ψ , étant respectivement la mobilité en surface à champ nul des porteurs et le potentiel lié à la réduction de mobilité due au champ transversal, se déterminent à partir de la courbe $\frac{V_G - V_T}{S_o} (V_G)$ où S_o représente la pente des caractéristiques $I_D (V_D)$. La courbe obtenue est une droite dont le point d'abscisse égal à V_T a approximativement pour ordonnée $(\mu_o \frac{Z}{L} C_{ox})^{-1}$ et dont la pente est égale à $(\mu_o \frac{Z}{L} \cdot C_{ox} \cdot \psi)^{-1}$, (figure III.10).

Les tensions de seuil sont comprises entre 0,5 et 2,5V. Les valeurs de μ_o et ψ étant respectivement comprises entre 240 et 280 cm²/V.S et entre 17 et 30 V, montrent que la qualité de l'interface silice-silicium est acceptable.

oOo

Dans ce chapitre nous avons décrit les deux bancs d'étude réalisés en explicitant les dispositifs de mesures électriques, de régulation de pression et de contrôle des débits.

La technologie utilisée pour la fabrication des transistors MOS à grille de palladium a ensuite été décrite. Afin de préciser la valeur des paramètres de caractérisation, nous avons explicité brièvement la méthode de détermination utilisée.

Dans un nouveau chapitre, nous pourrons analyser les résultats expérimentaux relatifs à chacun des bancs de mesure en discutant des conditions de fonctionnement et en composant ces résultats par rapport à la théorie d'adsorption explicitée auparavant.

oOo

CHAPITRE IV

Résultats expérimentaux

D'après Lundström (1), les modifications des caractéristiques électriques des structures MOS à métallisation de palladium sous l'influence de l'hydrogène sont dues à la variation de la différence de potentiel de sortie métal-semi-conducteur, cette variation entraînant dans le cas du transistor MOS une variation ΔV_T de sa tension de seuil définie par l'expression :

$$\frac{1}{\Delta V_T} = \frac{\epsilon_o}{\mu \cdot N} + \frac{\epsilon_o}{\mu \cdot N} \cdot K (P_{H_2})^{-\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

Afin de vérifier premièrement que les modifications des caractéristiques électriques des structures MOS à grille de palladium en fonction de la pression partielle d'hydrogène sont bien dues à des variations du travail de sortie métal-semi-conducteur et deuxièmement que dans le cas du transistor MOS la variation de la tension de seuil est bien conforme à la relation (4.1), nous avons fait réaliser par la centrale de technologie du laboratoire, d'une part des capacités MOS et d'autre part, suivant le processus technologique précédemment décrit, différentes séries de transistors MOS ayant comme paramètres de différenciation :

- l'épaisseur d'oxyde : 1500 et 2000 Å
- l'épaisseur de palladium : 200 et 500 Å
- la présence ou l'absence d'un recuit du palladium sous air à 200°C pendant 30 mn
- la présence ou l'absence d'un recuit final sous atmosphère N_2H_2 à 500°C pendant 20 mn ; ce recuit final s'effectue, lorsqu'il est réalisé, après le recuit précédent.

En modifiant ces différents paramètres nous désirions mettre en évidence l'influence de la technologie sur la sensibilité du dispositif.

IV.1. ETUDE DE LA REPONSE DES DISPOSITIFS EN PRESENCE D'HYDROGENE DANS L'AIR

IV.1.1. Mise en évidence de la variation du travail de sortie ϕ_{MS} par l'hydrogène

Pour mettre en évidence le fait que l'hydrogène modifie uniquement la

CAPACITE L

TN 15 B

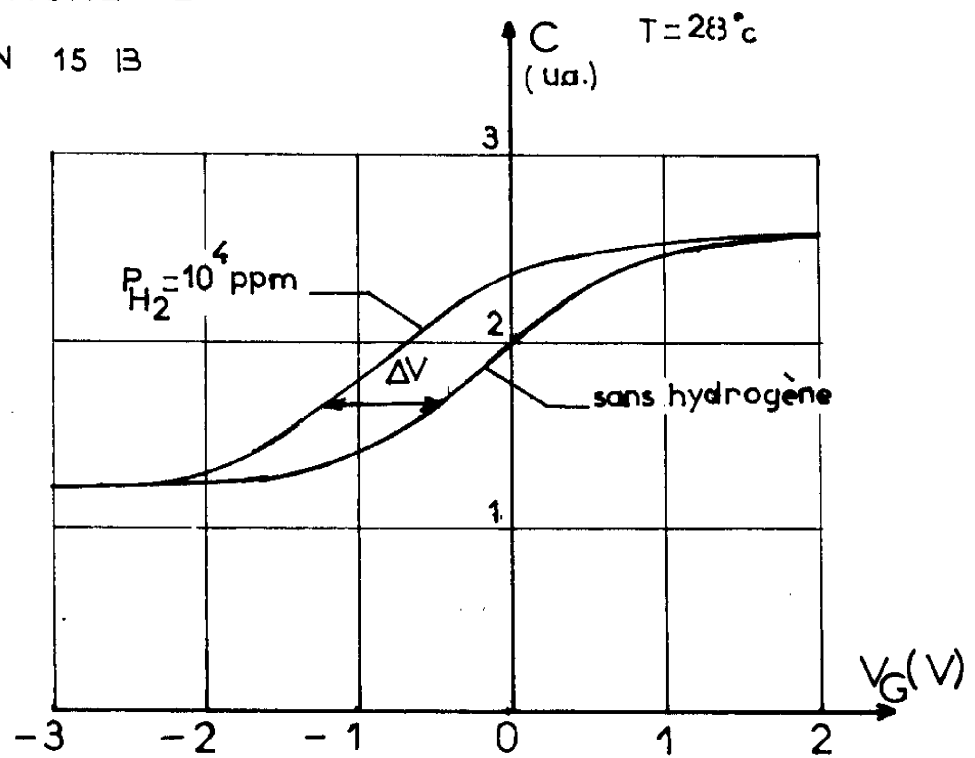


FIGURE IV.1. : Mise en évidence de la translation de la caractéristique $C(V)$ en présence d'hydrogène dans l'air

différence des travaux de sortie ϕ_{MS} , nous avons utilisé des capacités MOS à grille de palladium ayant comme épaisseur d'oxyde 1200Å et comme épaisseur de palladium 100Å.

Celles-ci étaient placées dans une enceinte thermique de deux litres dans laquelle nous faisons varier la concentration d'hydrogène. La courbe des variations de la capacité MOS en fonction de la tension de polarisation était obtenue automatiquement en superposant un signal sinusoïdal de 5 kHz et de 10mV d'amplitude à une rampe de tension de balayage, la valeur de la capacité étant mesurée par l'intermédiaire d'un voltmètre à détection synchrone, P.A.R..

Les figures IV.1 et IV.2 représentent les résultats obtenus à la température ambiante et à 100°C respectivement. En ce qui concerne le composant lui-même, on constate qu'il y a peu de charges dans l'oxyde puisque la tension de flat-band est à peu près égale à la différence de travail de sortie (+0,5V).

En ce qui concerne l'influence de l'hydrogène, les courbes sont parallèles entre elles donc il n'y a pas de modification de la charge des états de surface. De plus, les courbes se déplaçant vers les tensions V_G négatives, il s'agit d'après le chapitre II, d'une diminution du travail de sortie ϕ_{MS} , et donc de la création à l'interface métal-silice d'une couche dipolaire du type représenté par la figure IV.3 ; le sens des dipôles correspond bien à celui défini par les électronégativités du palladium et de l'hydrogène du tableau I.2.

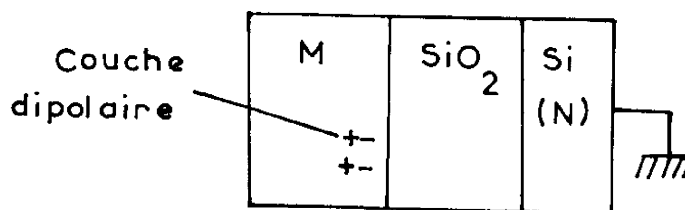


FIGURE IV.3

CAPACITÉ L

TN 1513

$T=100^{\circ}\text{C}$

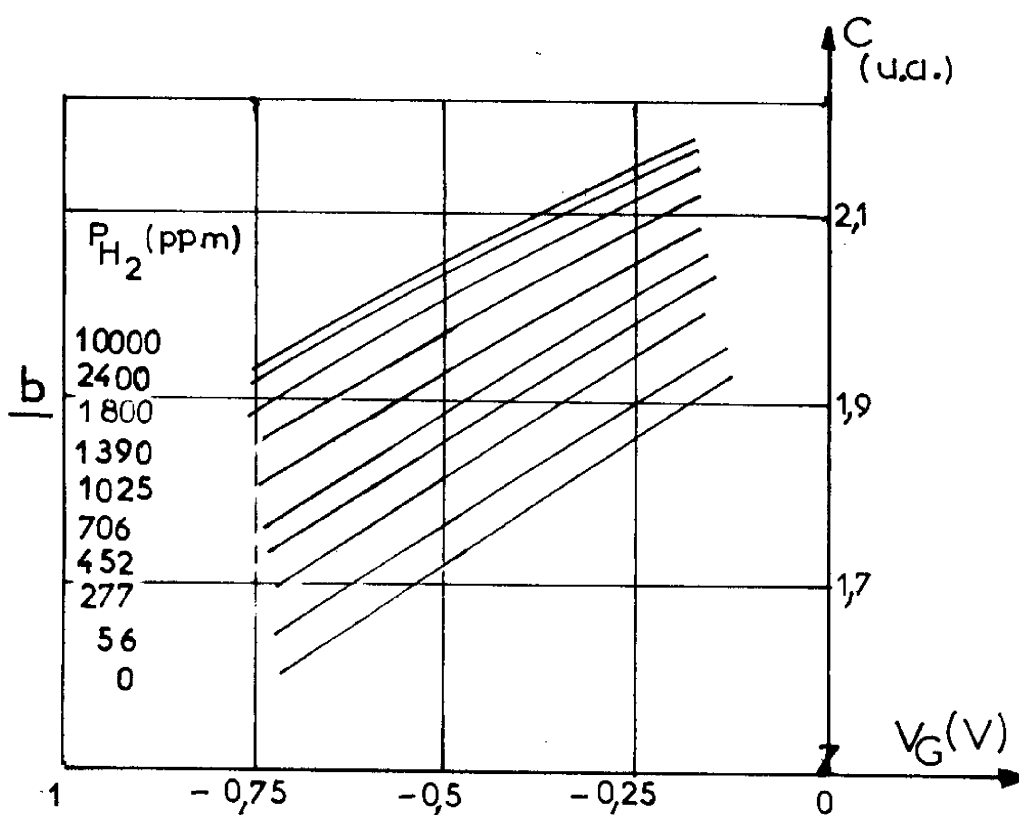
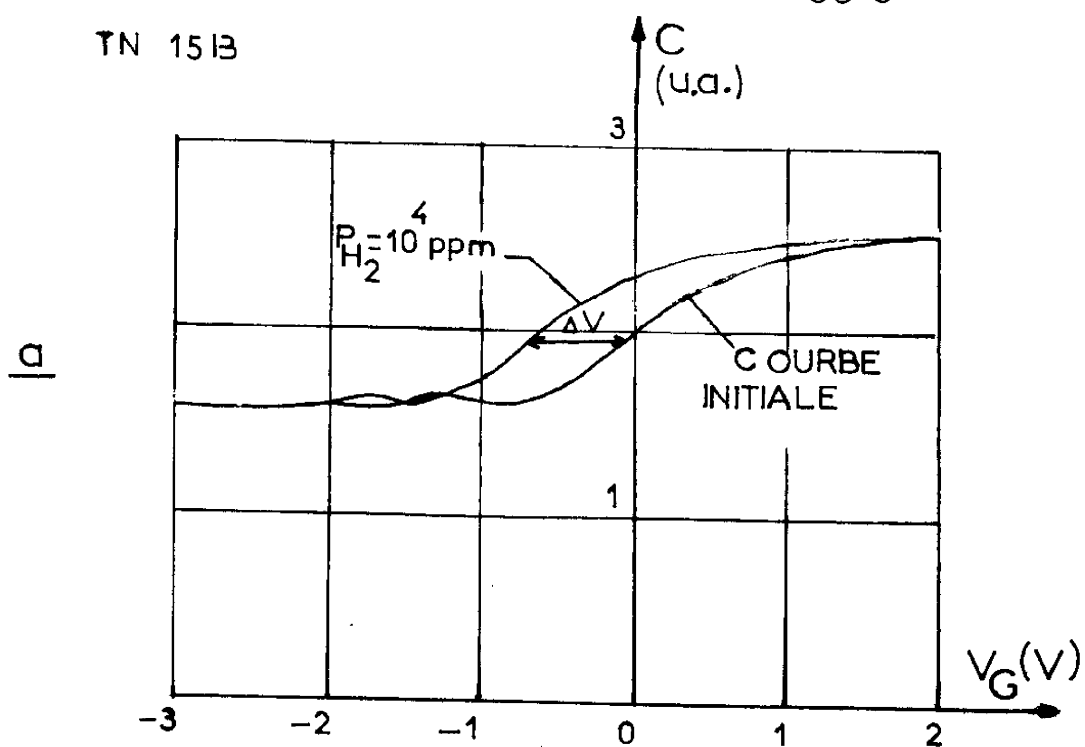


FIGURE IV.2. : Variations $\Delta V_G(P_{H_2})$ sur la caractéristique $C(V_G)$
a) caractéristique complète
b) grossissement des translations ΔV

Une autre preuve de la variation de la différence de travail de sortie ϕ_{MS} causée par l'hydrogène a été établie par I. Lundström et T. Di Stefano (2). Ceux-ci ont fait des expériences de photoémission interne pour étudier la couche de polarisation induite par l'hydrogène à l'interface palladium-silice et ont observé que cette couche de polarisation se comportait comme une vraie couche dipolaire ou une couche unique d'atomes d'hydrogène à l'interface correspond à un abaissement de barrière égal à 0,5 eV.

Les manipulations précédentes ne nous permettaient pas en fait d'étudier plus en détail l'influence de la concentration d'hydrogène ; en effet, les transitoires d'adsorption et de désorption étaient difficilement contrôlables à cause du volume de l'enceinte thermique. D'autre part, nous ne disposions pas, à ce moment-là, de masques permettant la réalisation sur un même substrat d'une capacité MOS et d'une diode nécessaire pour la régulation de température. C'est la raison pour laquelle nous avons essentiellement utilisé les transistors MOS (figure III.7).

IV.1.2. Réponses du transistor aux variations de concentration d'hydrogène

Dans le tableau IV.1 sont rassemblées les principales caractéristiques des différentes séries de transistors que nous avons utilisés : à savoir la présence (marquée d'une croix) ou l'absence de recuits, l'épaisseur de l'oxyde et celle de palladium.

Caractéristiques		Recuit palladium	Recuit final	Epaisseur d'oxyde (Å); $d_{ox} =$	Epaisseur Pd (Å) $d_{pd} =$
Série:					
TN	24		X	2000	200
TN	31 A	X	X	1500	500
TN	31 A'	X		1500	500
TN	31 B		X	1500	500
TN	31 B'			1500	500
TN	33 A	X	X	1500	200

TABLEAU IV.1

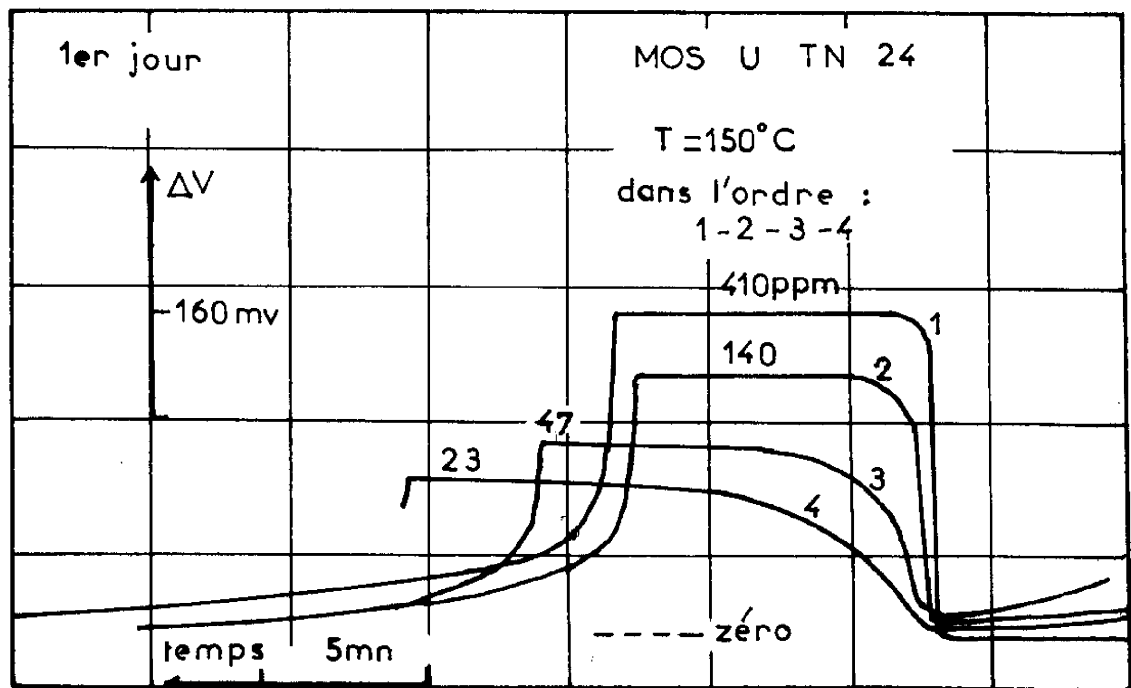
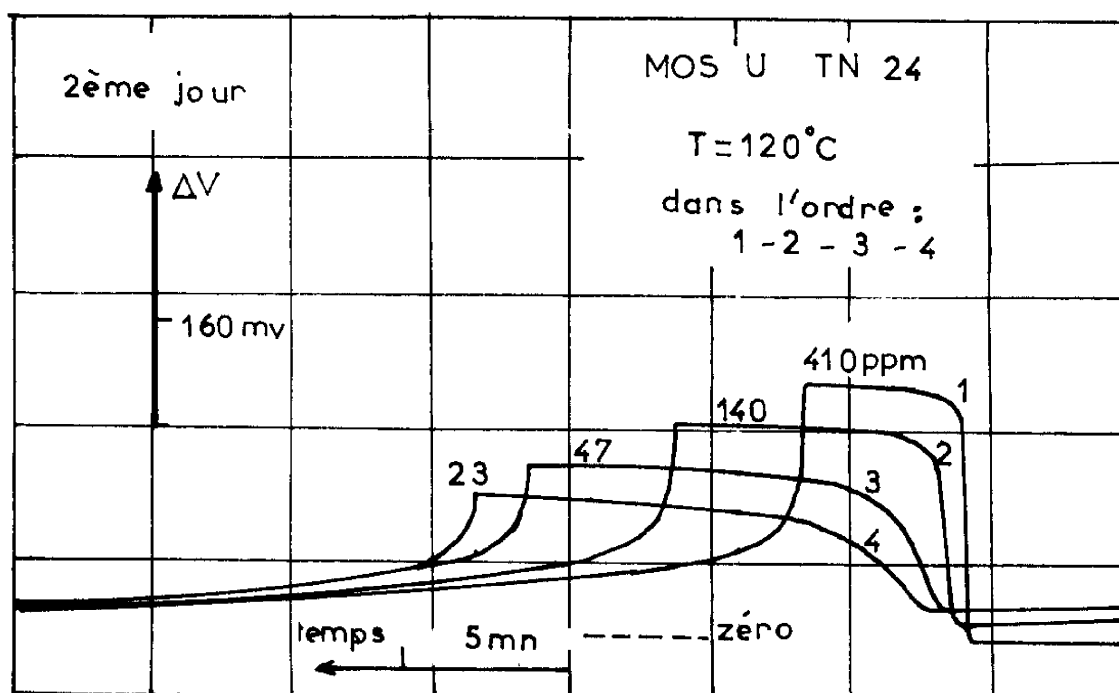
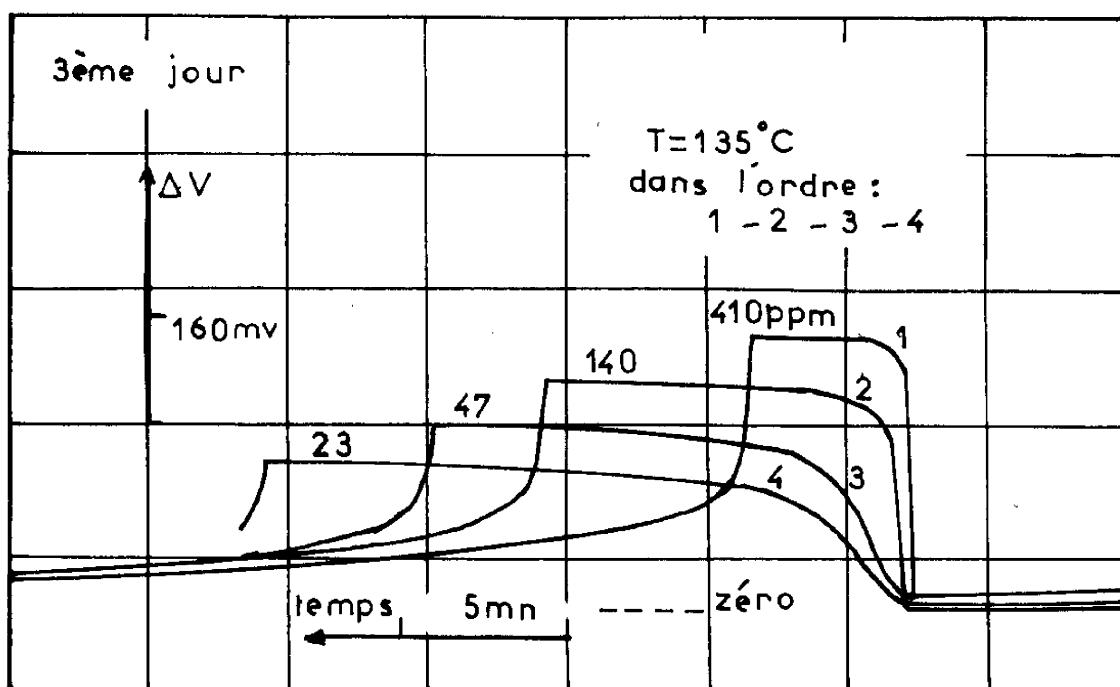


FIGURE IV.4.a : Transitoires d'adsorption et de désorption
 $d_{pd} = 200\text{\AA}$
 $d_{ox} = 2000\text{\AA}$

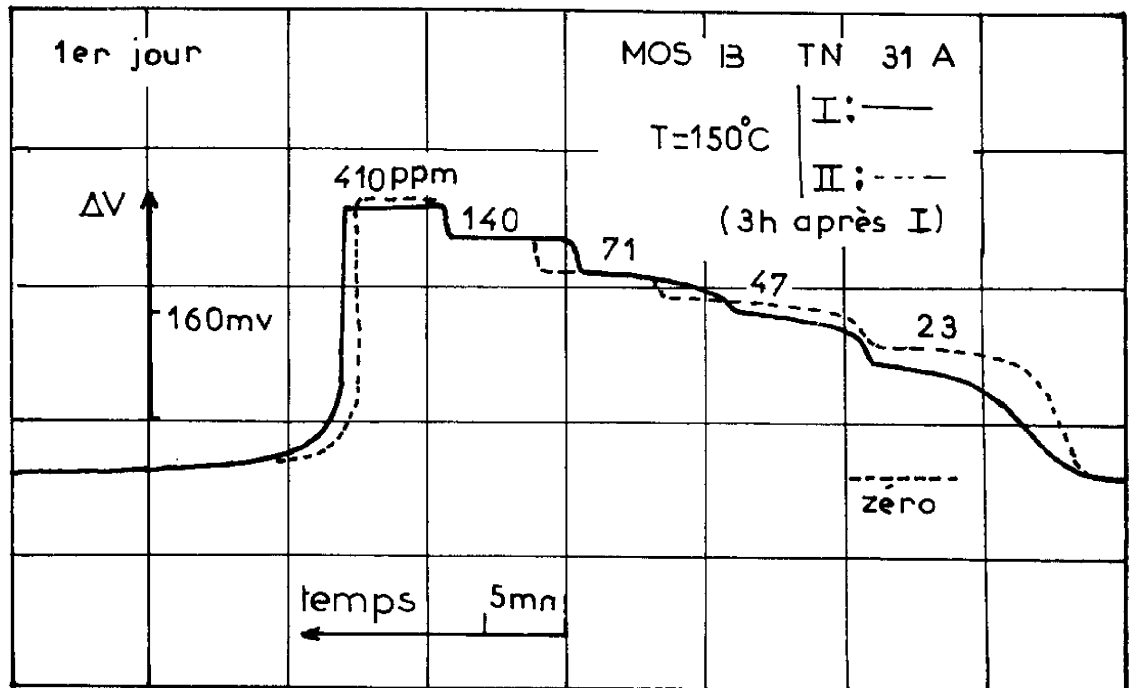


-b-

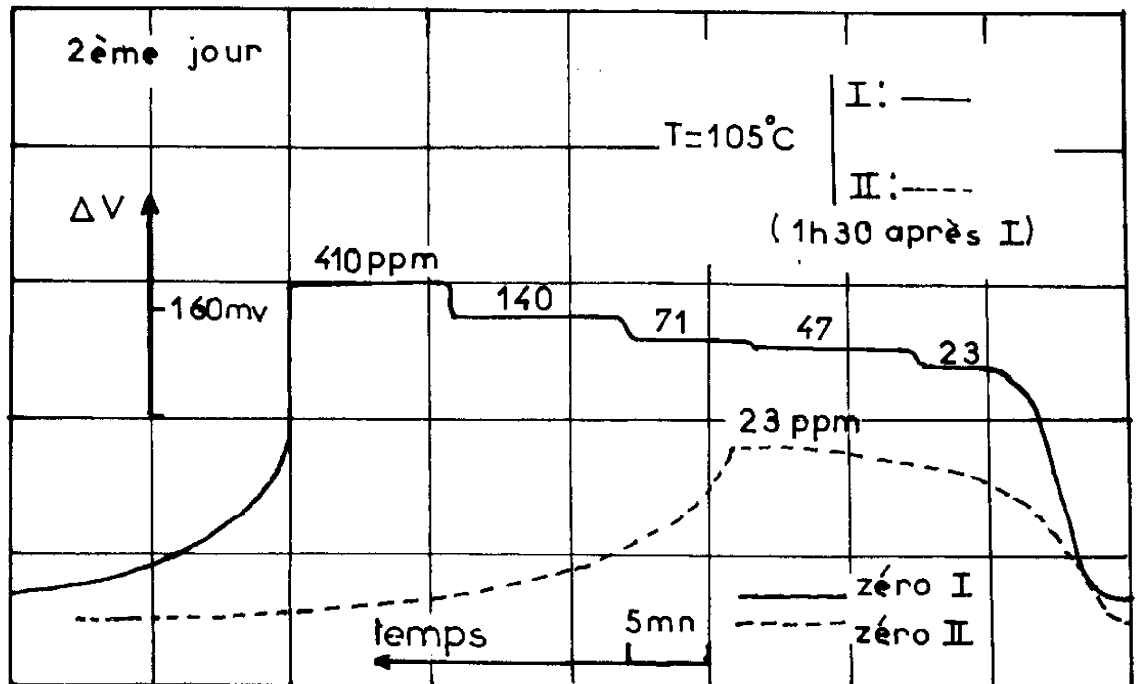


-c-

FIGURE IV.4.b.c. : Transitoires d'adsorption
et de désorption
b) 2ème jour
c) 3ème jour

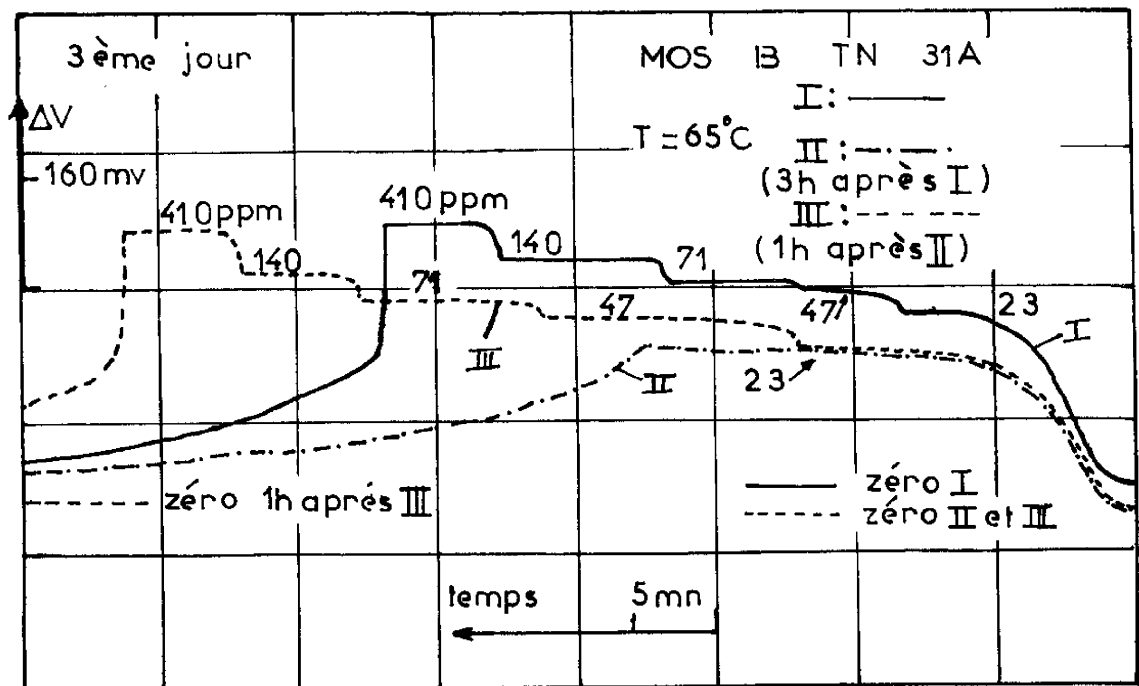


- a -

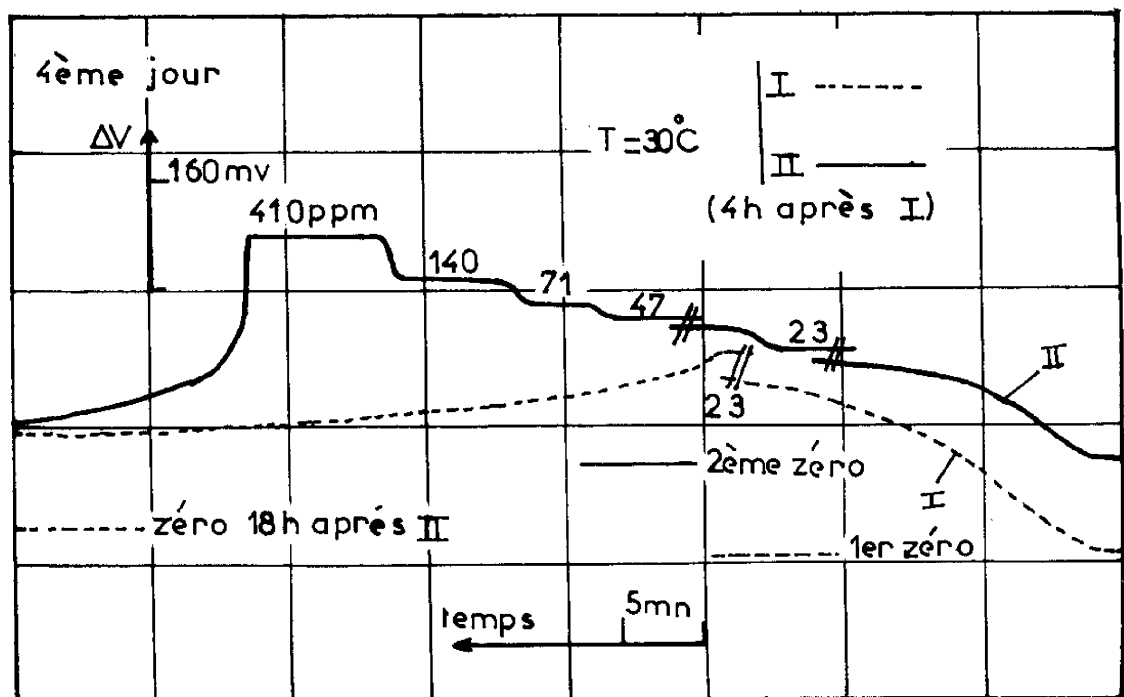


- b -

FIGURE IV.5. : Transitoires d'adsorption
MOS avec recuits
a) 1er jour
b) 2ème jour



- C -



- d -

FIGURE IV.5. : Transitoires d'adsorption
MOS avec recuits
c) 3^{ème} jour
d) 4^{ème} jour

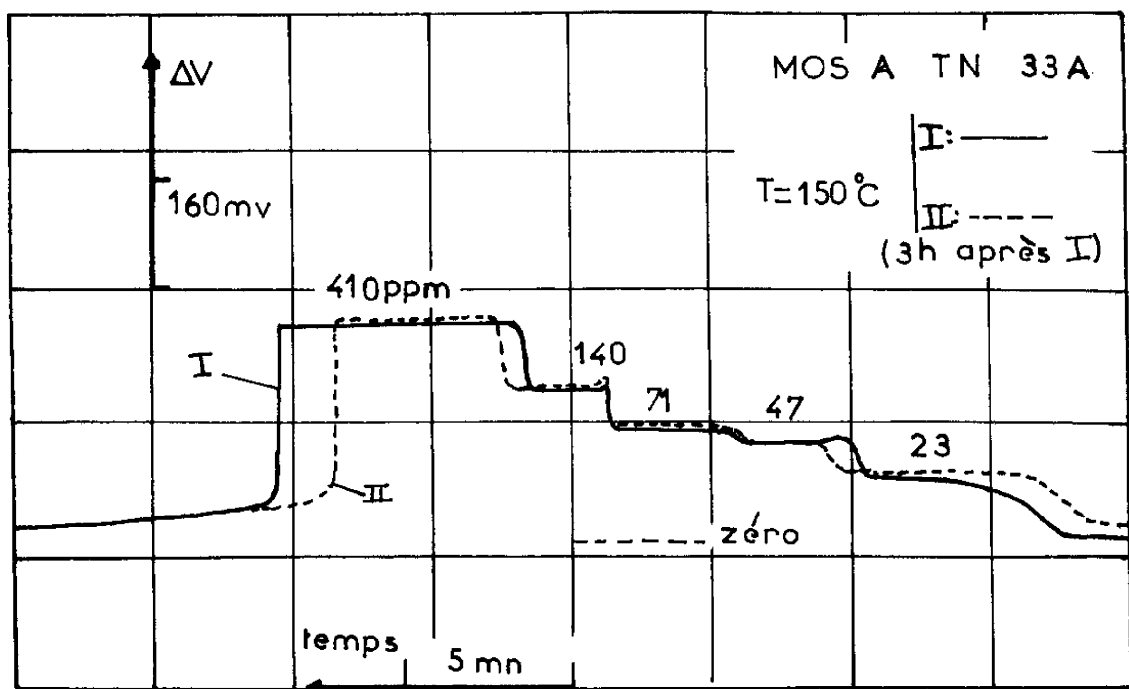


FIGURE IV.6. : Transitoires d'adsorption
 MOS avec recuits
 $d_{pd} = 200\text{\AA}$
 $d_{ox} = 1500\text{\AA}$

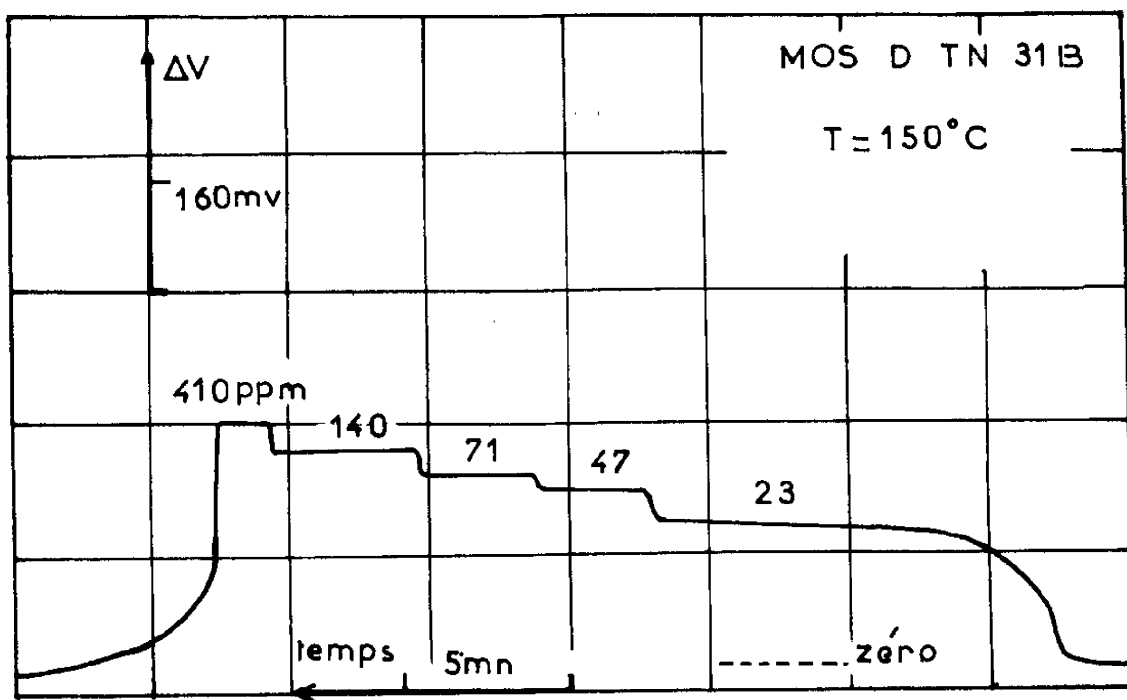


FIGURE IV.7. : Transitoires d'adsorption
 $d_{pd} = 500\text{\AA}$; $d_{ox} = 1500\text{\AA}$,
 Pas de recuit palladium

Les figures IV.4 à IV.9 représentent, en présence d'air, les variations de la tension grille du transistor MOS en fonction des variations des concentrations d'hydrogène pour une tension drain et un courant drain égaux respectivement à 3V et à 20 μ A. La flèche ΔV , représentée sur les figures indique le sens de l'accroissement de la valeur absolue de la tension grille et donc de la tension de seuil du transistor. De même la position supposée d'équilibre en état de désorption (marquée zéro), obtenue après un moment de stabilisation de la température et de l'interface métal-silice est indiquée pour chaque enregistrement.

Les figures IV.4.a.b.c. relatives à trois températures décrivent l'évolution de la réponse d'un transistor de la série TN24 ($d_{ox} = 2000\text{\AA}$). Sur une même figure, les indices 1.2.3.4., associés aux diverses concentrations d'hydrogène représentent l'ordre de succession dans le temps des mesures. Le zéro d'équilibre de désorption est le même pour tous les enregistrements d'une même figure.

Les figures IV.5.a.b.c.d., correspondent à un transistor de la série TN31A ($d_{ox} = 1500\text{\AA}$, $d_{pd} = 500\text{\AA}$) pour quatre températures. Contrairement aux figures précédentes, la réponse à différentes concentrations d'hydrogène est mesurée sans effectuer de désorptions intermédiaires. Alors qu'en général, la température est de l'ordre de 100°C, la figure IV.5.d représente la réponse du dispositif à la température ambiante.

Les figures IV.6 et IV.7 sont relatives à un transistor respectivement de la série TN33A ($d_{ox} = 1500\text{\AA}$ et $d_{pd} = 200\text{\AA}$) et de la série TN 31B ($d_{ox} = 1500\text{\AA}$ et $d_{pd} = 500\text{\AA}$).

La figure IV.8 est relative à la série TN 31 A' ($d_{ox} = 1500\text{\AA}$, $d_{pd} = 500\text{\AA}$, pas de recuit final). La réponse de ce transistor est caractérisée par des pics d'adsorption d'autant plus aigus que la concentration d'hydrogène est élevée. Au sujet de ces pics, plusieurs des composants que nous avons testés présentent ce pic d'adsorption. A l'inverse de la série TN 31 A', celui-ci tendait en général à disparaître plus ou moins rapidement comme dans le cas de la figure IV.9.

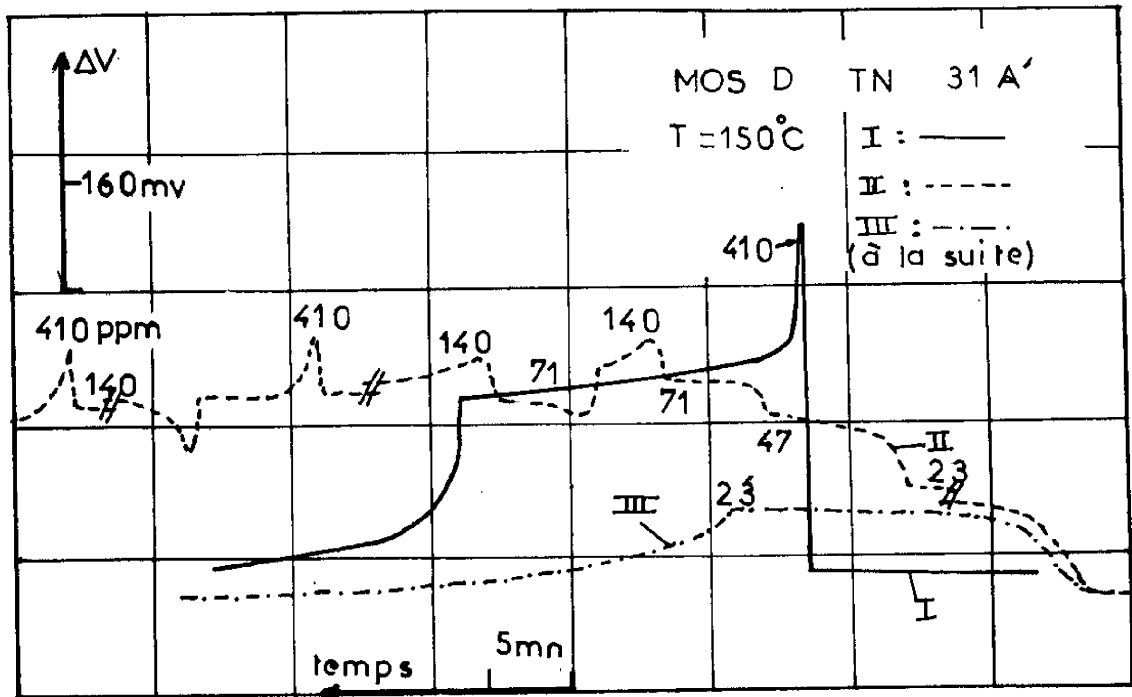


FIGURE IV.8. : Transitoires d'adsorption
pas de recuit final
 $d_{pd} = 500A_0$
 $d_{ox} = 1500A$

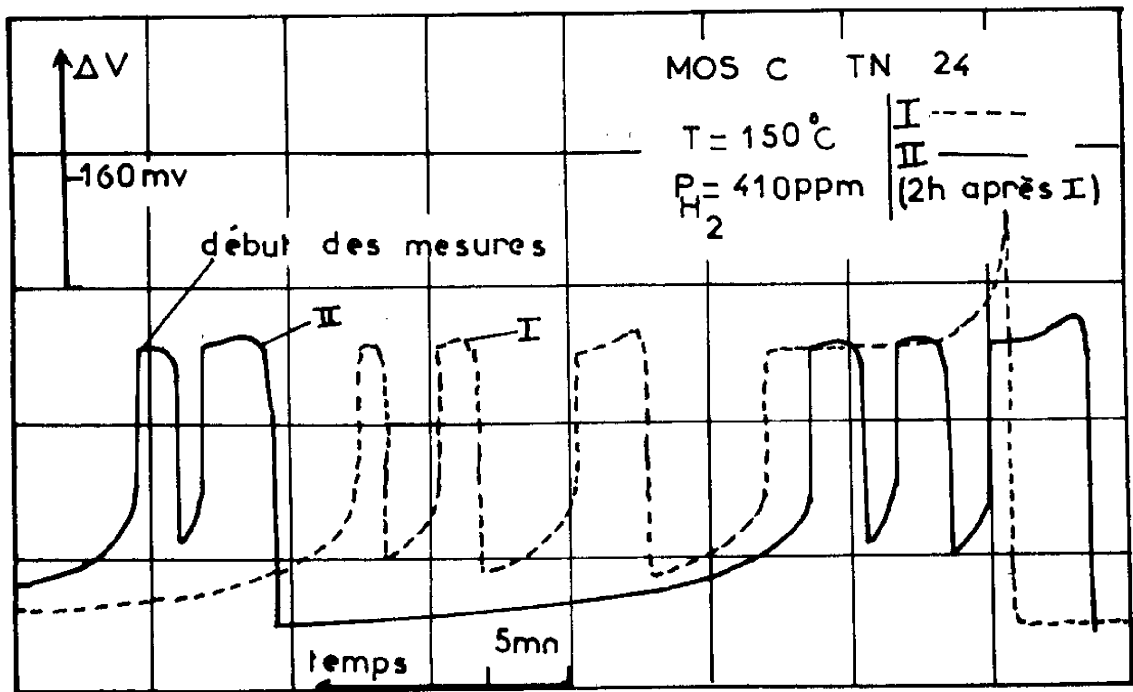


FIGURE IV.9. : Transitoires d'adsorption
avec pics d'adsorption

La réponse des transistors de la série TN 31 B' (sans recuits) présentant de façon compréhensible beaucoup trop d'instabilités n'est pas illustrée.

Signalons qu'à la fin de chaque journée la manipulation est arrêtée ; le transistor est alors à la température ambiante.

Ces différentes figures appellent quelques remarques :

- pour tous les transistors, la présence d'hydrogène entraîne une augmentation de la tension de seuil V_T . Ce qui correspond à une diminution du travail de sortie ϕ_{MS} .

Sur les figures IV.4., les transitoires de désorption montrent que la réversibilité de la réponse est complète pour ces températures.

Les transitoires d'adsorption montrent bien que la vitesse d'adsorption dépend de la pression partielle d'hydrogène ; en effet plus cette pression augmente, plus rapidement la courbe d'adsorption atteint son équilibre. Mais que ce soit pour les transitoires d'adsorption ou de désorption, l'influence de la température semble négligeable.

- dans le cas des figures IV.5, où la température varie de 30°C à 150°C, il apparaît que pour les températures basses, l'adsorption n'est pas complètement réversible. Il est évident que l'influence des molécules H_2O sur la surface du palladium n'est pas négligeable. Il est à noter que, pour une même température, l'allure des transitoires d'adsorption (figure IV.5.a), la définition de la position d'équilibre de désorption (figure IV.5.b), la dérive dans le temps (figure IV.5.c) et l'amplitude des variations pour une même pression partielle d'hydrogène (figure IV.5.d) peuvent être différentes pour deux manipulations successives.

- les figures IV.6 et IV.7 montrent que la différence de l'épaisseur de palladium (200 ou 500Å) et la présence ou l'absence du recuit de palladium sous air ne font pas apparaître de différences fondamentales dans la réponse du dispositif. Par contre, la figure IV.8 montre

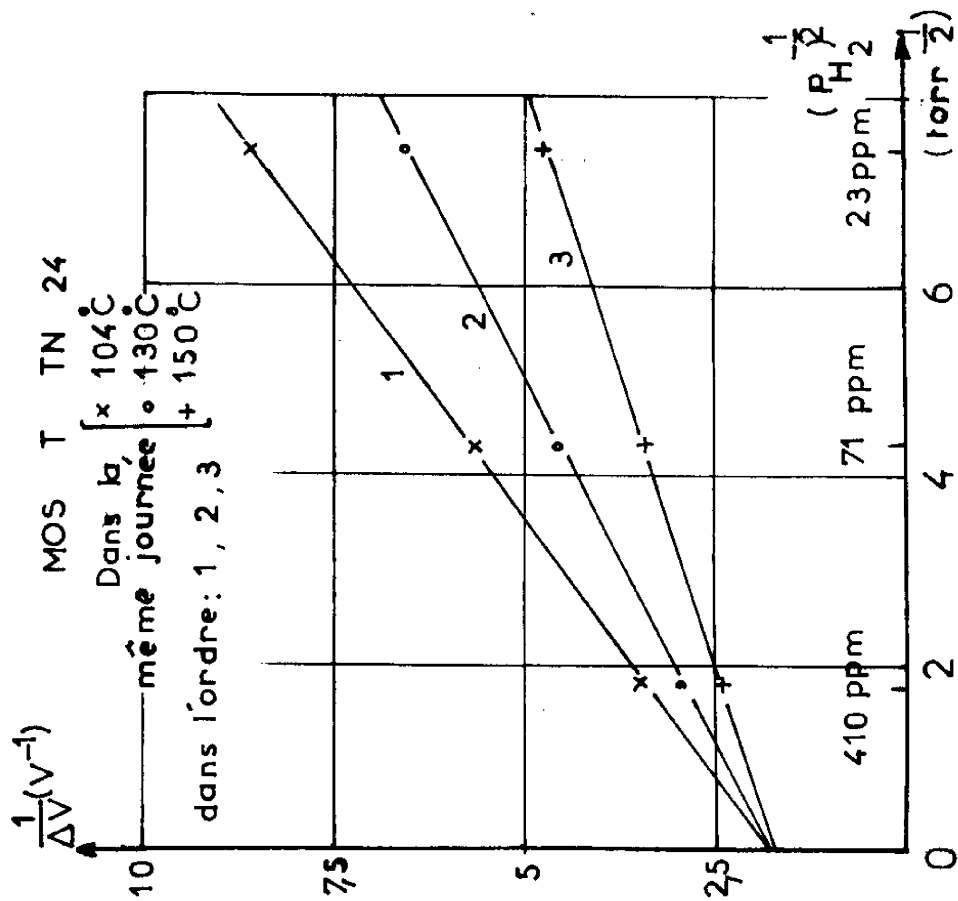


FIGURE IV.10. : Variations $\frac{1}{\Delta V} (P_{H_2}^{-1/2})$ en fonction de la température

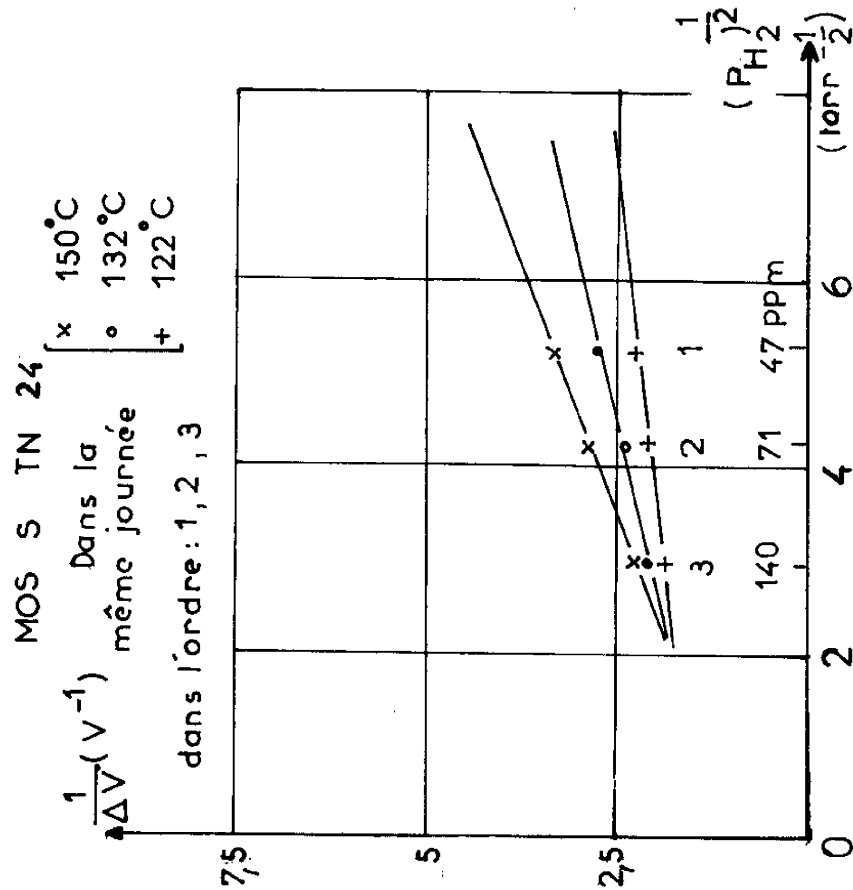


FIGURE IV.11. : Variations $\frac{1}{\Delta V} (P_{H_2}^{-1/2})$ en fonction de la température

le rôle essentiel du recuit final sans $N_2 H_2$ qui permet de stabiliser l'interface métal silice.

IV.1.3. Lois de variations $\frac{1}{\Delta V_T} (P_{H_2}^{-1/2})$

Les figures IV.10 à IV.13 représentent les variations $(\Delta V)^{-1}$ en fonction de l'inverse de la racine carrée de la pression partielle d'hydrogène $P_{H_2}^{-1/2}$ en présence d'air pour divers transistors MOS. La pression partielle d'hydrogène varie entre 0,3 et $1,6 \cdot 10^{-2}$ torr ; ce qui correspond à une pression relative variant entre 400 et 23 ppm.

Les figures IV.10, IV.11, IV.12, correspondent à des transistors de la série TN24. La figure IV.10 représente les résultats obtenus dans la même journée, donc sans interruption de fonctionnement, en faisant varier, à température constante, la pression partielle d'hydrogène. Les résultats présentés sur la figure IV.11 ont été obtenus dans la même journée mais en faisant varier à pression partielle d'hydrogène constante, la température, la figure IV.12 correspond aux enregistrements des figures IV.4.a.b.c. et la figure IV.13 correspond à ceux des figures IV.5.a.b.c.d.

De ces différents résultats, on peut déduire qu'il existe toujours une variation linéaire de $(\Delta V_T)^{-1}$ en fonction de $(P_{H_2}^{-1/2})$; ce qui confirme l'hypothèse d'une adsorption avec dissociation de l'hydrogène sur le palladium. Cependant en vertu de la loi

$$\frac{1}{\Delta V_T} = \frac{\epsilon_o}{\mu \cdot N} + \frac{\epsilon_o}{\mu \cdot N} \cdot K' \left[\frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

ces droites devraient avoir la même ordonnée à l'origine, quelle que soit la température. En effet on peut supposer, en première approximation tout au moins, que le moment dipolaire μ de l'hydrogène adsorbé et la concentration de sites d'adsorption N sont constants. Or seule, la figure IV.10 correspond de manière précise à ce cas : l'ordonnée à l'origine de

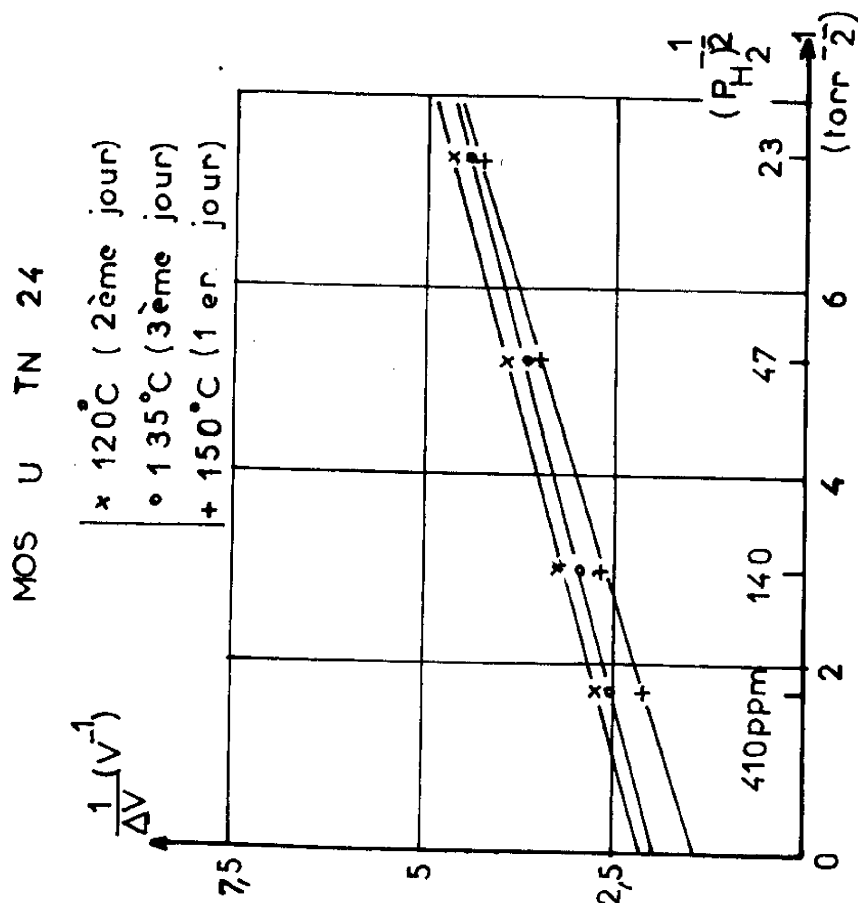


FIGURE IV.12. : Variations correspondant aux transitoires de la figure IV.4.

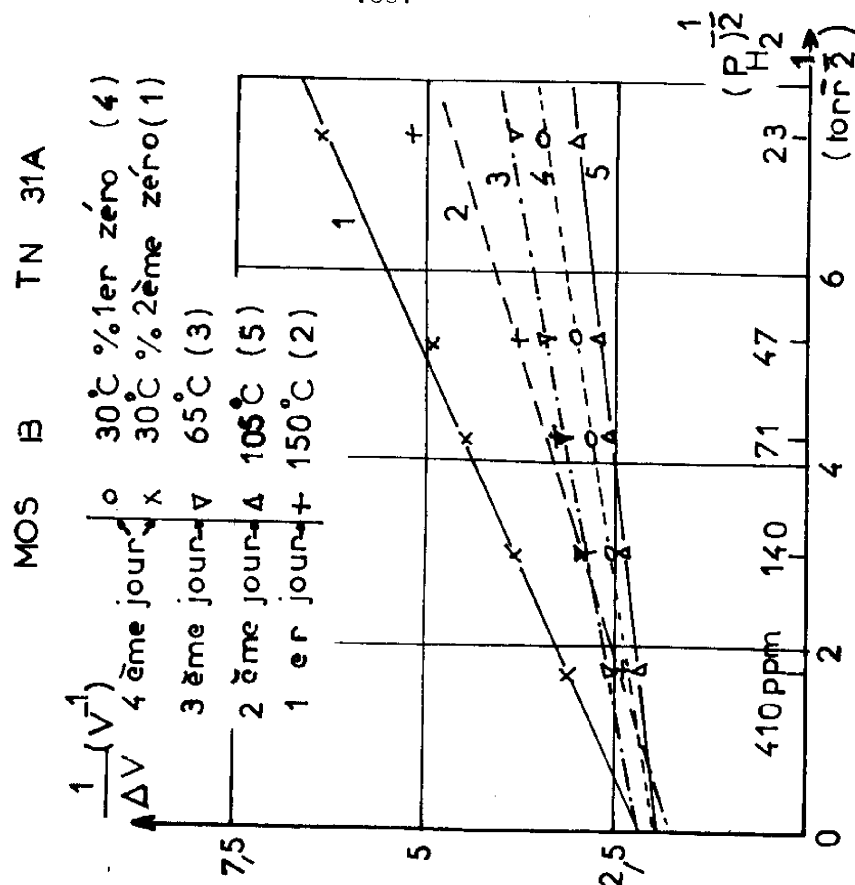


FIGURE IV.13. : Variations correspondant aux transitoires de la figure IV.5.

2 V^{-1} correspond à un déplacement maximal de 500 mV et à un moment dipolaire μ de $2,6 \cdot 10^{-31} \text{ Asm}$ pour une concentration de sites N égale à $1,6 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$.

De même, la pente de la droite $\frac{1}{\Delta V} (P_{\text{H}_2})^{-1/2}$ augmente (figure IV.11), diminue (figure IV.10) ou reste constante (figure IV.12) lorsque la température augmente. la figure IV.13, permet de montrer que le choix du zéro d'équilibre de désorption est important puisque la pente de la droite correspondant à la température de 30°C varie dans un rapport égal à 5.

En conclusion, les résultats expérimentaux portant sur les composants étudiés étant dispersés, nous avons essayé d'en analyser les causes, en étudiant la reproductibilité pour une même température, des variations $\frac{1}{\Delta V} (P_{\text{H}_2})^{-1/2}$.

La figure IV.14 représente pour la température de 150°C , différentes réponses du dispositif en quatre jours. Rappelons qu'à la fin de chaque journée, la manipulation est arrêtée. Les résultats montrent que les écarts dans le temps de la réponse du dispositif sont du même ordre de grandeur que l'effet de la température sur les variations $\frac{1}{\Delta V} (P_{\text{H}_2})^{-1/2}$, et que dès qu'il y a changement de température ou arrêt de fonctionnement, les résultats ne sont pas reproductibles car les propriétés de l'interface métal-oxyde s'en trouvent modifiées. Il en est de même sur la figure IV.15 où, pour une température de 135°C , les écarts ne sont pas négligeables.

En ce qui concerne le comportement non linéaire dans certains cas de la réponse de quelques composants, nous avons fait un calcul d'erreur. Pour la mesure de ΔV_G , l'erreur provient essentiellement du choix de la valeur de V_G en l'absence d'hydrogène et peut être estimée, d'après les figures IV.5, à 5 mm. En supposant de plus une erreur de 10% sur la pression partielle d'hydrogène (l'erreur maximale, peut être, d'après le chapitre III, de 19%), nous obtenons les rectangles d'incertitude de la figure IV.16.

MOS A TN 31 A

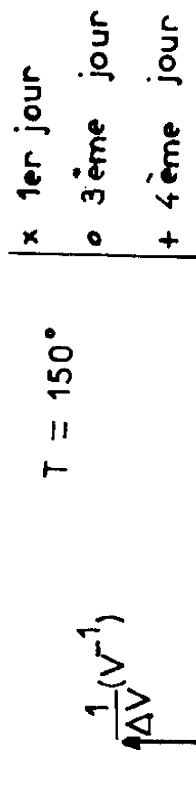


FIGURE IV.14. : Etude de reproductibilité.
 $T = 150^\circ\text{C}$

MOS D TN 31 B

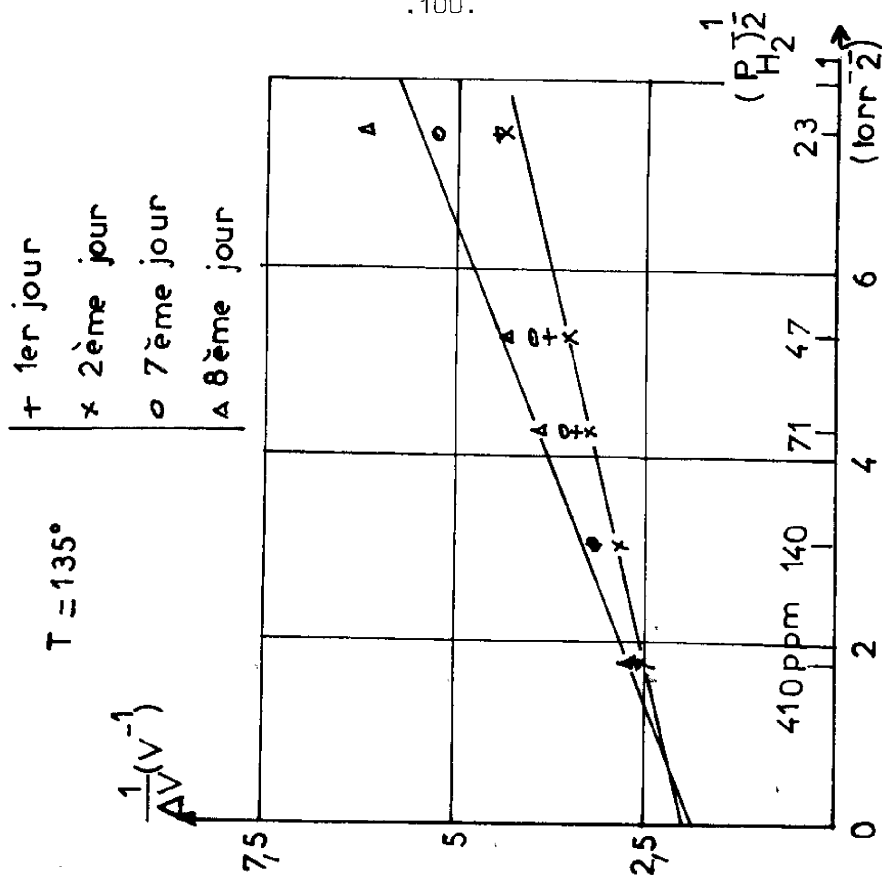


FIGURE IV.15. : Etude de reproductibilité
 $T = 135^\circ$

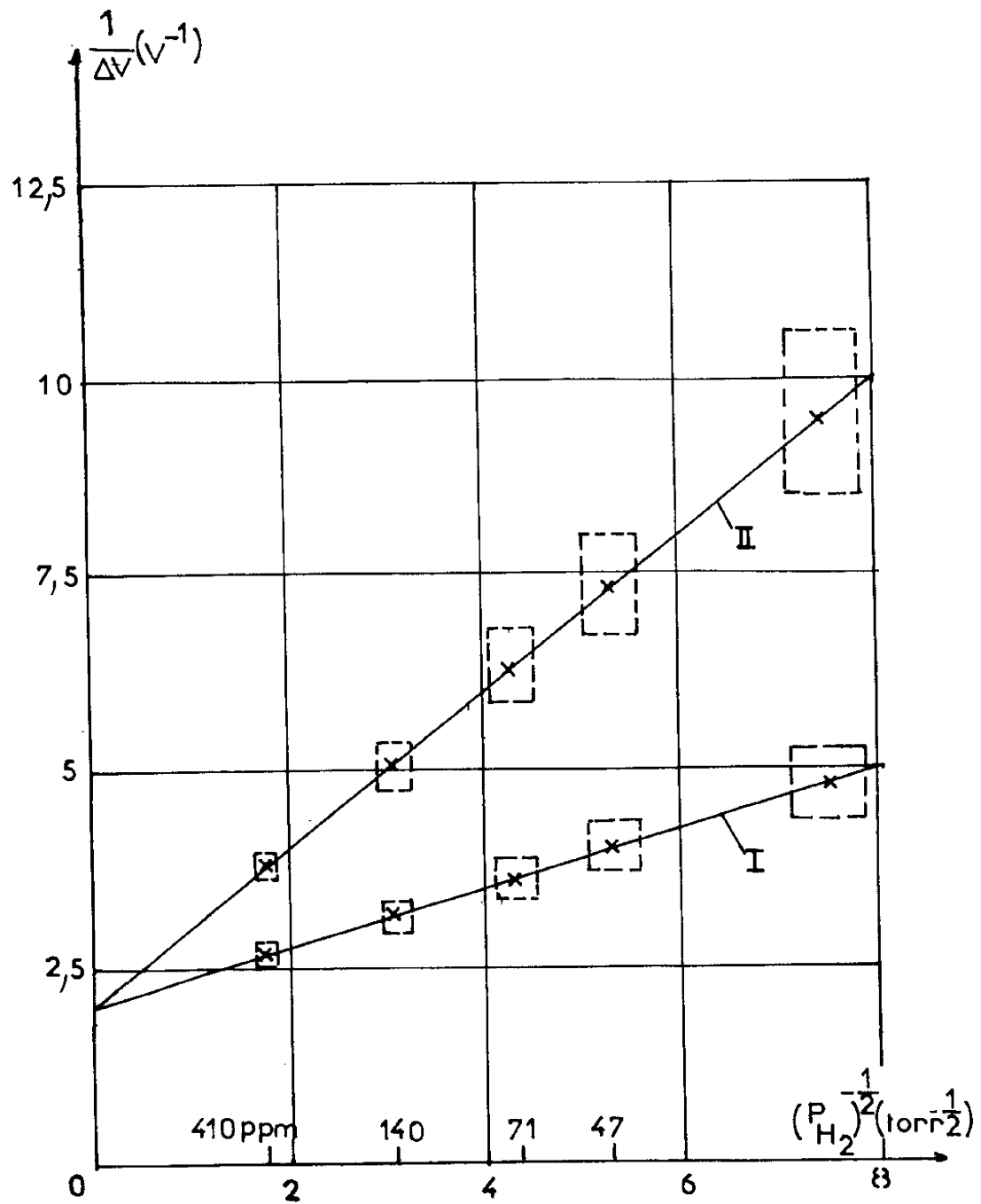


FIGURE IV.16. : Représentations d'erreurs de mesures

I) erreur sur V_G : 5 mm = 20mV

II) erreur sur V_G : 3 mm = 12mV

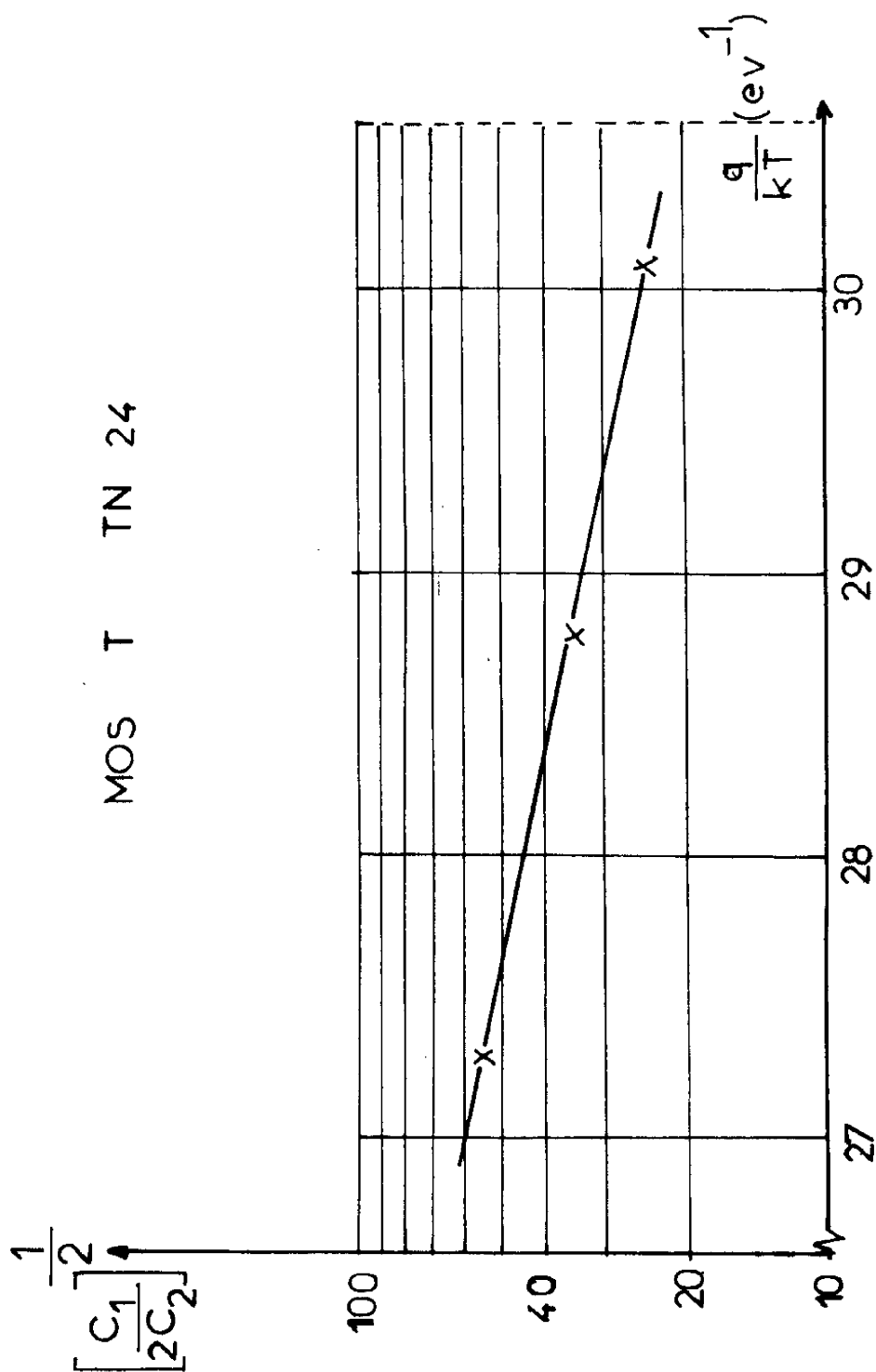


FIGURE IV.17. : Variations du rapport des coefficients de vitesse de réaction en fonction de $\frac{q}{kT}$

D'autre part, il est difficile de contrôler l'état de l'interface métal-silice qui définit le nombre réel de sites d'adsorption. Or, toute modification de température entraîne une modification des propriétés de cette interface, et donc de la valeur des paramètres μ et N . De même, nous avons supposé que les surfaces externe et interne du palladium ont les mêmes propriétés ; en fait, ces surfaces étant en contact avec des milieux différents avec possibilité de formation de couches d'oxyde de palladium, leurs propriétés ne peuvent être identiques.

En outre, il peut se produire une formation d'hydruure de palladium modifiant les propriétés de la métallisation. Cette hypothèse a été avancée par M.C. Steele et al.(3) pour justifier des déplacements ΔV de l'ordre d'un volt qu'ils obtenaient pour une concentration de 4% d'hydrogène dans l'air.

IV.1.4. Détermination des énergies d'adsorption

Compte tenu de la dispersion des résultats, il paraît difficile de chercher à déterminer les énergies d'adsorption et desorption. Néanmoins, pour le MOS T (figure IV.10), l'ordonnée à l'origine étant constante, et les manipulations ayant été faites dans la même journée, nous pouvons calculer les énergies d'adsorption.

En représentant en échelle logarithmique la variation du rapport des coefficients de vitesse de réaction $(\frac{C_1}{2C_2})^{1/2}$ en fonction de $\frac{q}{kT}$ (figure IV.17), on obtient une droite qui tend à montrer conformément à la relation (1.52), que la loi de variation de $(\frac{C_1}{2C_2})^{1/2}$ est du type :

$$\left(\frac{C_1}{2C_2}\right)^{1/2} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a - E_d}{2q} \cdot \frac{q}{kT}\right) \quad (4.3)$$

La valeur de $(E_a - E_d)$ dans le cas présent est égale à 0,6eV, soit 13,8 kcal/mole.

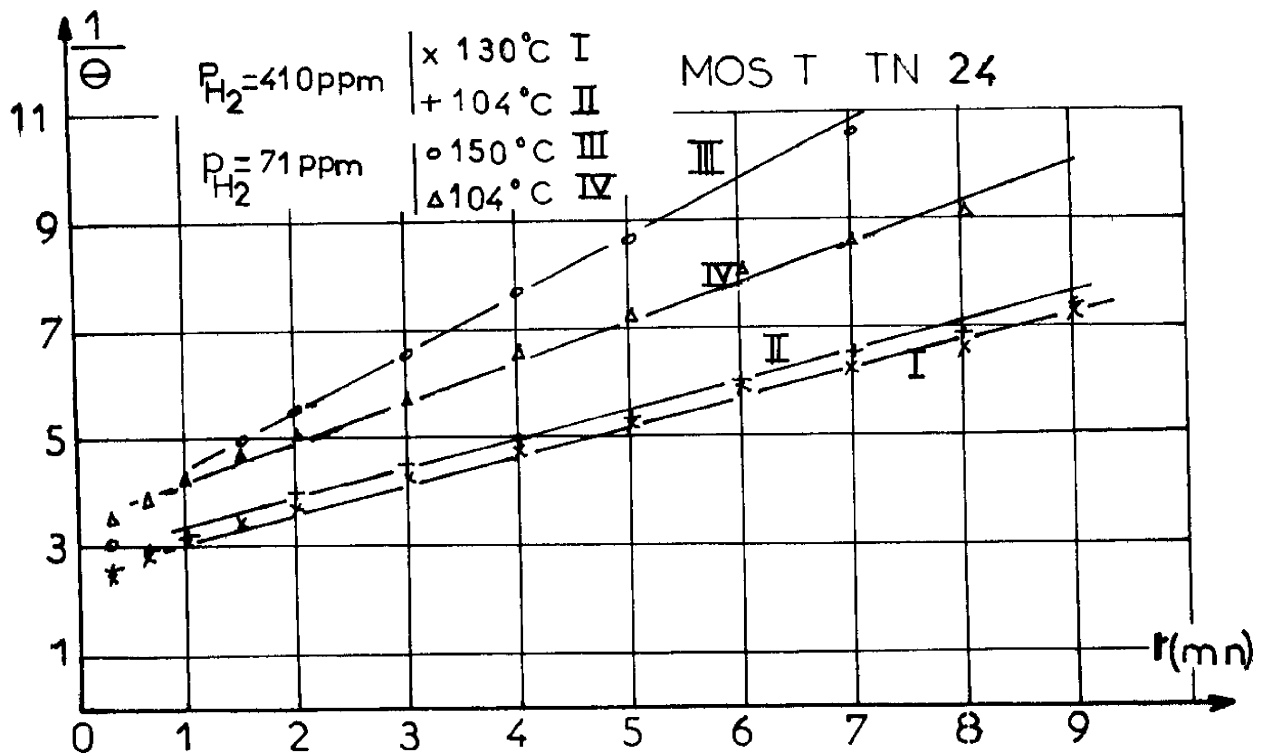


FIGURE IV.18. : Variations de l'inverse du taux d'occupation des sites en fonction du temps.

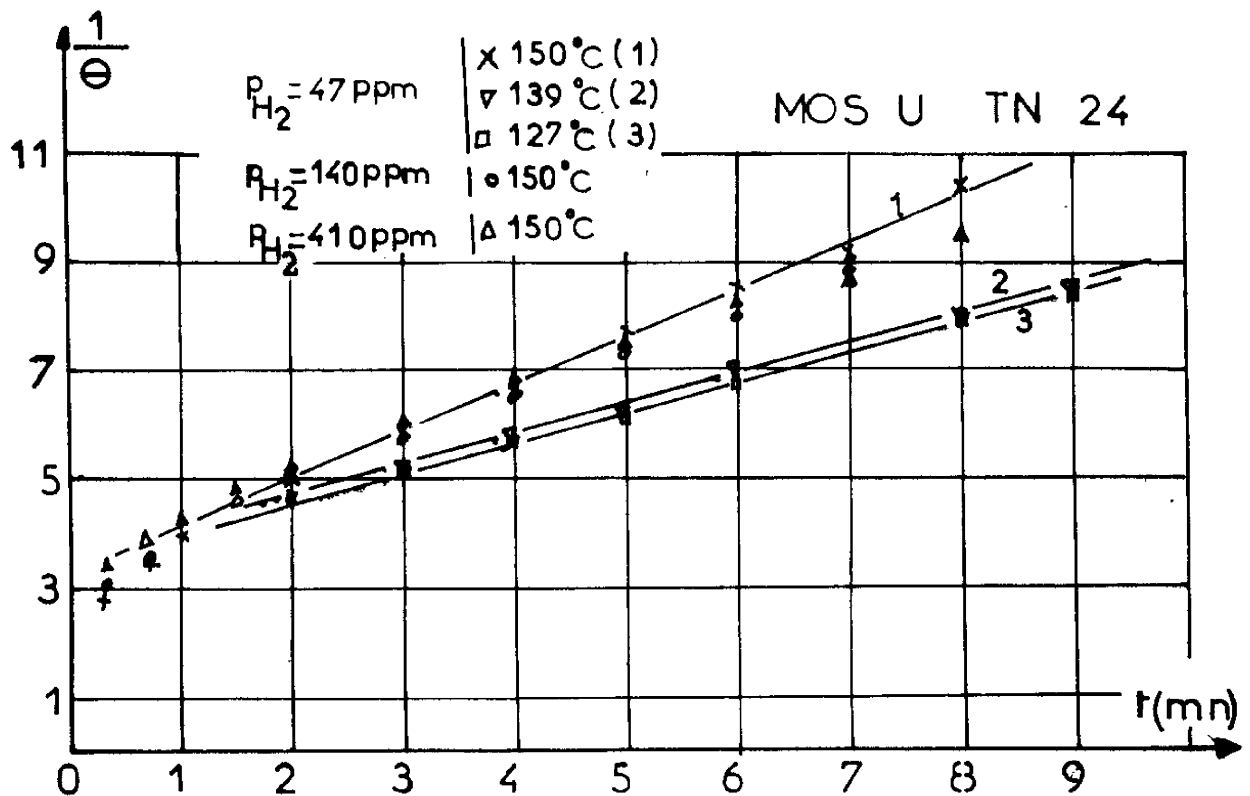


FIGURE IV.19. : Variations $\frac{1}{\Theta}(t)$ correspondant aux transitoires de la figure IV.8.

Pour déterminer l'énergie de désorption conformément à la relation I.58, les transitoires de désorption représentés sur la figure IV.18 sont étudiés. Mis à part le comportement à l'origine dû à l'hydrogène restant dans les canalisations lorsqu'on supprime celui-ci, les courbes obtenues sont des droites dont la pente $(k' \exp - \frac{E_d}{kT})$ varie peu avec la température. Théoriquement, pour une température donnée, les droites devraient être parallèles et l'ordonnée à l'origine égale à la valeur de $\frac{1}{\theta_a}$ définie par le régime permanent pour le nombre de ppm considéré. Ce comportement est vérifié pour la température de 104°C et les pressions relatives de 71 et 410 ppm d'hydrogène.

La pente des droites variant peu avec la température, on peut estimer, en première approximation que, dans ce cas, l'énergie E_d est pratiquement nulle. Il en est de même pour l'exemple de la figure IV.19, correspondante au MOS V(TN 24).

Lundström (1) obtient des déplacements maximaux ΔV_{Max} égaux à 500 mV ; ce qui correspond à un moment dipolaire μ de l'atome d'hydrogène adsorbé égal à 0,078 D en supposant que le nombre de sites d'adsorption est égal au nombre d'atomes de palladium ($1,67 \cdot 10^{19} m^{-2}$) ; il obtient pour des capacités MOS une valeur d'énergie ($E_d - E_a$) égale à 0,39eV et une énergie E_d pratiquement nulle. Les valeurs que nous trouvons sont comparables.

IV.2. REPONSES DU TRANSISTOR A D'AUTRES GAZ HYDROGENES

- hydrogène dans l'azote : (figure IV.20)

En présence d'hydrogène mélangé avec de l'azote, les enregistrements des variations ΔV montrent que les transitoires de désorption sont très lents. La courbe $\frac{1}{\Delta V} (P_{H_2}^{-1/2})$ est toujours une droite dont l'ordonnée à l'origine, égale à $2V^{-1}$, correspond sensiblement à celle obtenue en présence d'air, et donne au déplacement maximal ΔV_{Max} la valeur de 500 mV ; ceci signifie que le produit du moment dipolaire μ de l'atome d'hydrogène adsorbé par le nombre de sites d'adsorption ne varie pas en fonction des mécanismes réactionnels existants à la surface du

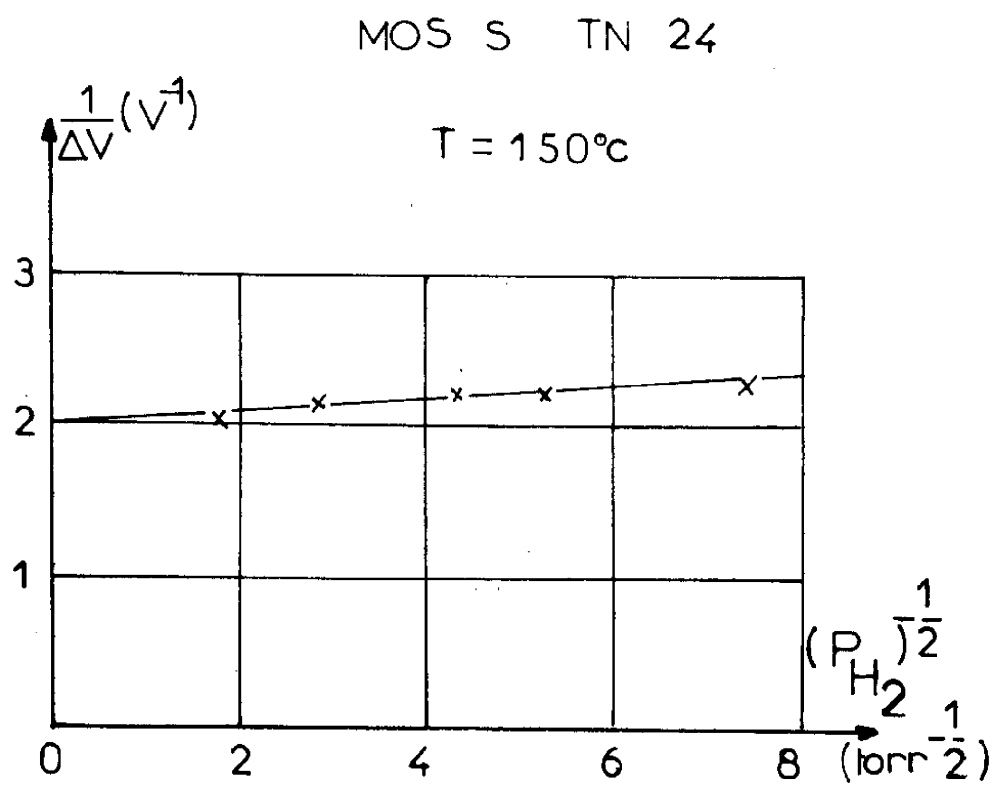


FIGURE IV.20. : Variations $\frac{1}{\Delta V} (P_{H_2}^{-1/2})$
 en présence d'hydrogène dans l'azote

palladium. La pente de la droite est par contre pratiquement nulle : $0,04 \text{ V/}(\text{torr})^{-1/2}$. Ceci signifie que la constante de vitesse de disparition de l'hydrogène adsorbé est beaucoup plus faible que la constante de vitesse d'adsorption de l'hydrogène. En effet le rapport de ces constantes est dans ce cas égal à 1378 pour une pression d'azote d'une atmosphère.

Lundström (1) obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale aussi à 2 V^{-1} et dont la pente est plus importante : $0,16 \text{ V/}(\text{torr})^{-1/2}$, ceci pour la même température (150°C).

- Méthane dans l'air

Une étude de la réponse du dispositif MOS en présence de méthane a été réalisée. Peu de résultats ont été obtenus, la vitesse d'adsorption étant, pour une température comprise entre 100°C et 170°C , beaucoup trop lente. Il semble qu'une énergie plus importante soit nécessaire pour briser les liaisons interatomiques du méthane.

- Hydrogène dans la fumée

Avant l'apparition des flammes, une certaine quantité d'hydrogène se trouve présente dans la fumée de toute combustion, quantité qui diminue à l'apparition des flammes. La réponse du transistor MOS à grille de palladium en présence de fumée dans l'air est instantanée et réversible, l'amplitude de la variation de la tension grille étant d'une centaine de millivolts.

- Autres gaz

Shivaraman (4) a montré que le dispositif MOS était aussi sensible à l'ammoniaque (NH_3) et au sulfure d'hydrogène (H_2S) dans l'air ; les variations $\frac{1}{\Delta V} (P_{\text{H}_2})^{-1/2}$ donnent, dans ces cas, des droites dont l'ordonnée à l'origine est toujours égale à 2 V^{-1} .

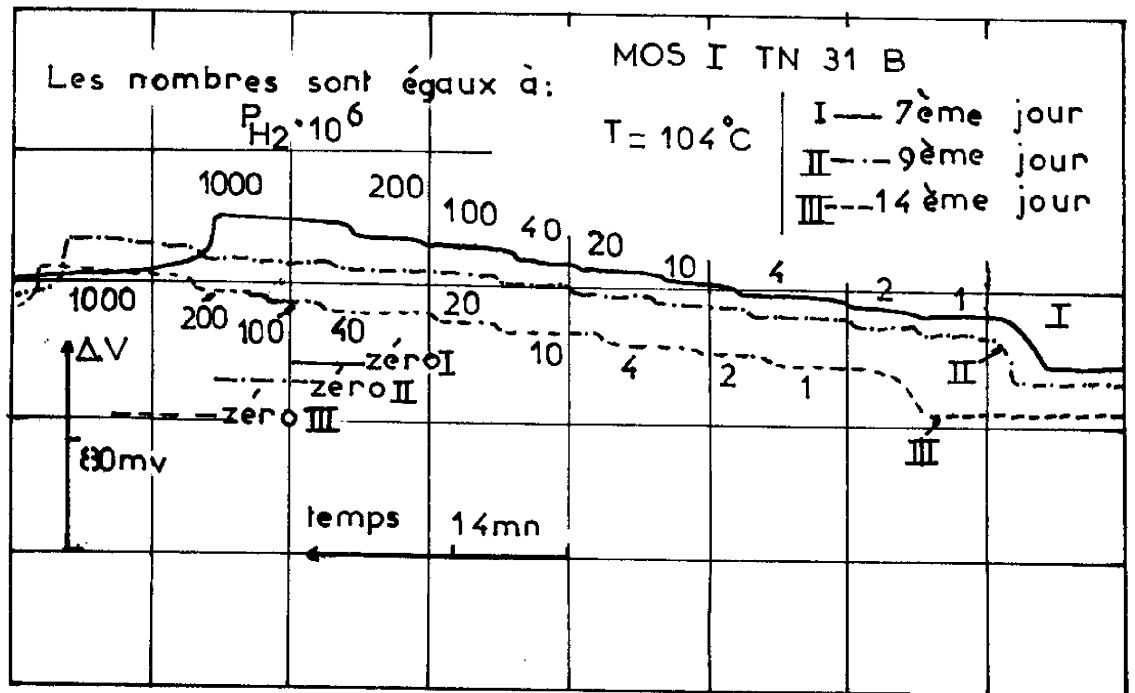


FIGURE IV.21. : Transitoires d'adsorption pour une même température

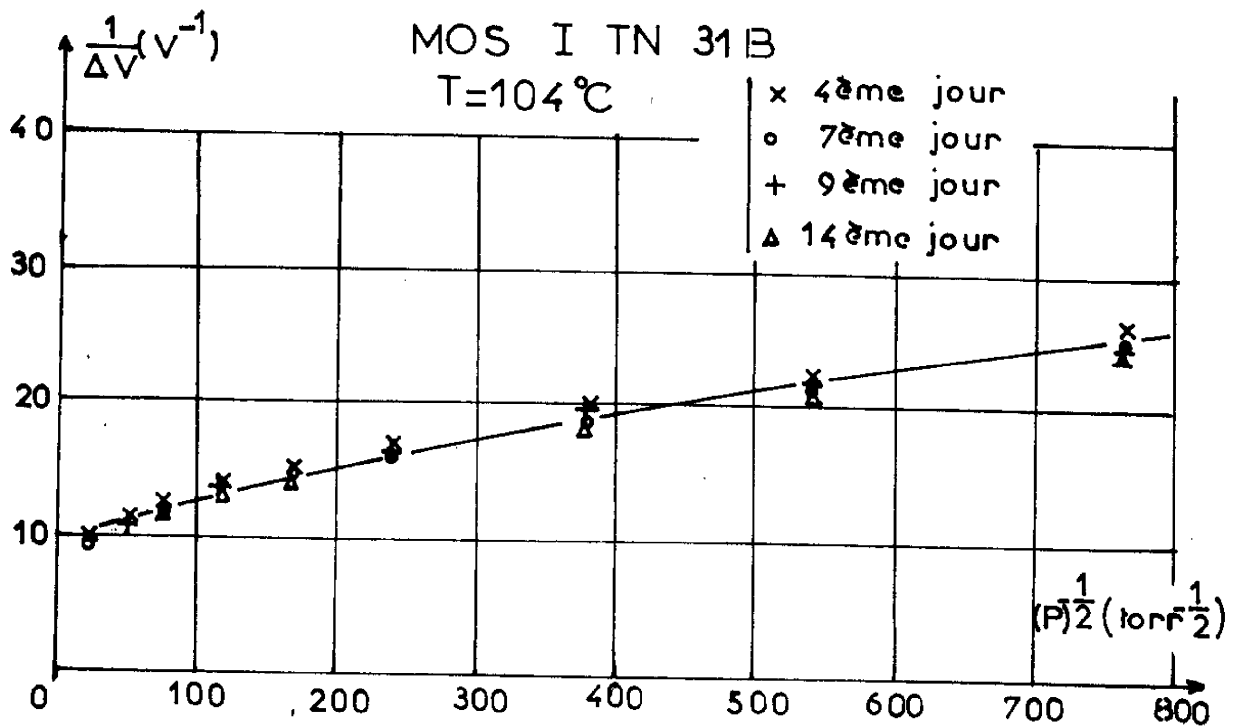


FIGURE IV.22. : Variations $\frac{1}{\Delta V} (p^{-1/2})$ correspondant aux transitoires de la figure IV.21.

IV.3. ETUDE SOUS VIDE

Afin d'observer le comportement du MOST en présence d'hydrogène seul et d'étudier plus en détail les processus fondamentaux de l'adsorption de l'hydrogène, des manipulations à très basses pressions ont été réalisées dans une enceinte à vide.

A l'inverse des manipulations effectuées à pression atmosphérique dont la durée peut difficilement excéder deux jours en raison des coûts des débits des fluides, le transistor MOS fonctionne dans l'enceinte à vide pendant quelquefois plus d'un mois. Ce qui permet d'étudier la réponse du transistor en travail continu.

IV.3.1. Cas de l'hydrogène seul

Après avoir réalisé un vide de $5 \cdot 10^{-9}$ torr, les manipulations s'effectuent pour des pressions d'hydrogène comprises entre 10^{-6} et $4 \cdot 10^{-3}$ torr.

Les figures IV.21 et IV.22 représentent les résultats, pour une même température, sur une période de quinze jours.

La figure IV.23 représente le déroulement dans le temps d'une série de manipulations réalisées en fonction de la température avec le même composant. Sur chaque palier de température, deux manipulations sont réalisées. Les figures IV.24 et IV.25 illustrent les résultats de ces manipulations.

De ces différents résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- la figure IV.21 permet de mesurer la valeur de la dérive du composant : celle-ci, égale à 40 mV pour une période d'une semaine à la température de 104°C montre qu'elle est acceptable.
- la figure IV.22 montre que lorsqu'il n'y a pas de modifications de température, la reproductibilité des mesures est excellente : l'interface métal-silice garde les mêmes propriétés.

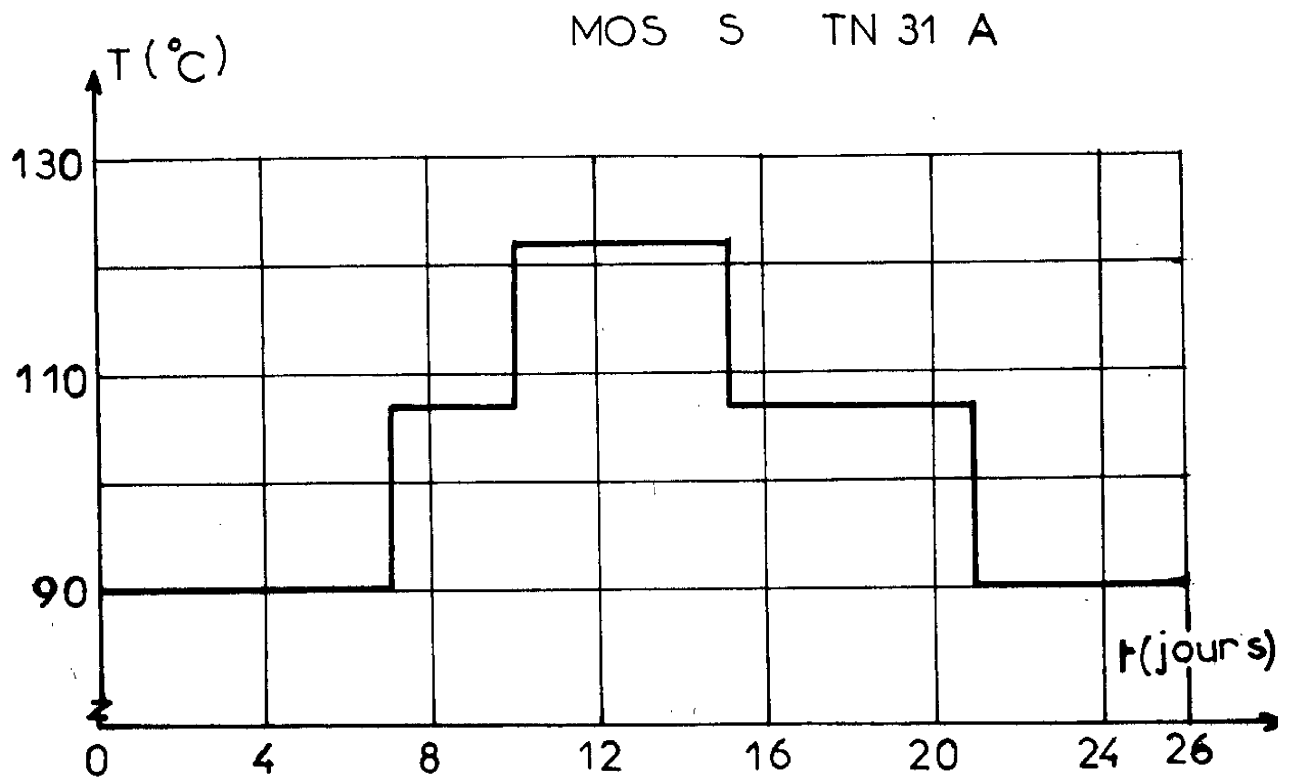


FIGURE IV.23. : Représentation dans le temps
d'une série de manipulations
en fonction de la température

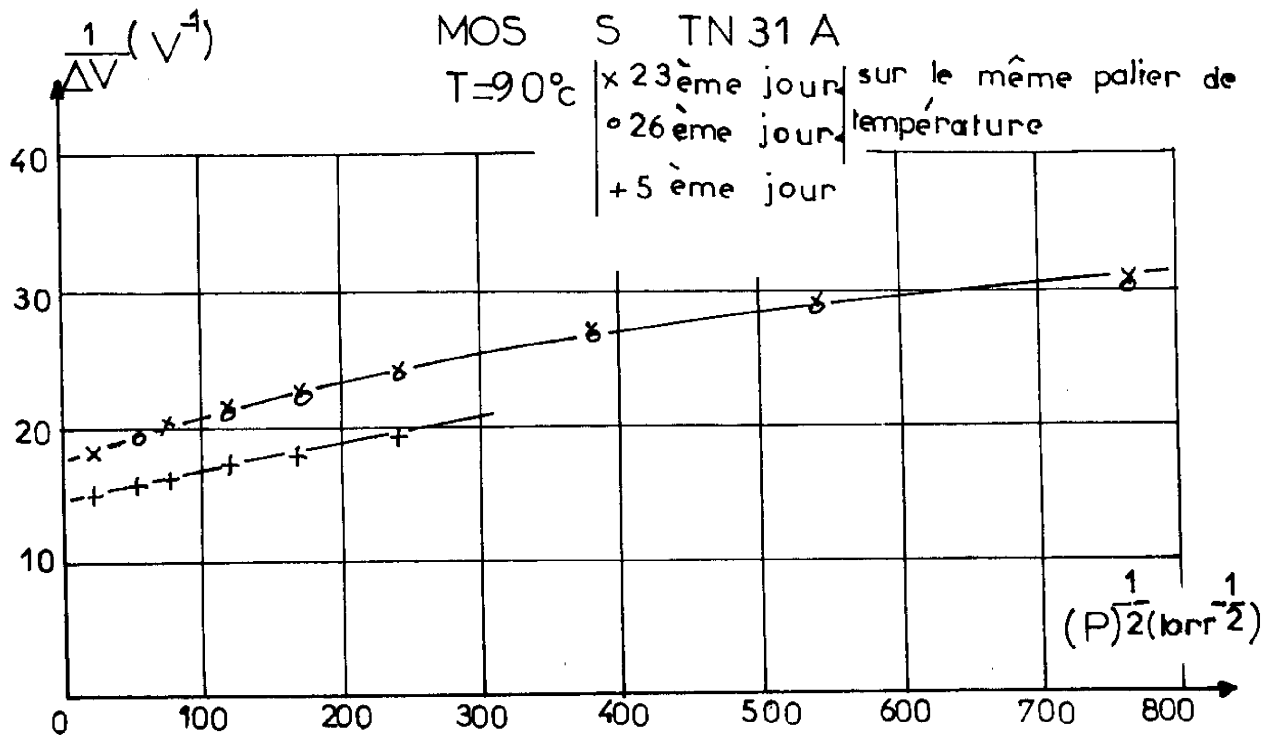


FIGURE IV.24. : Variations pour une même température de $\frac{1}{\Delta V} (P^{-1/2})$

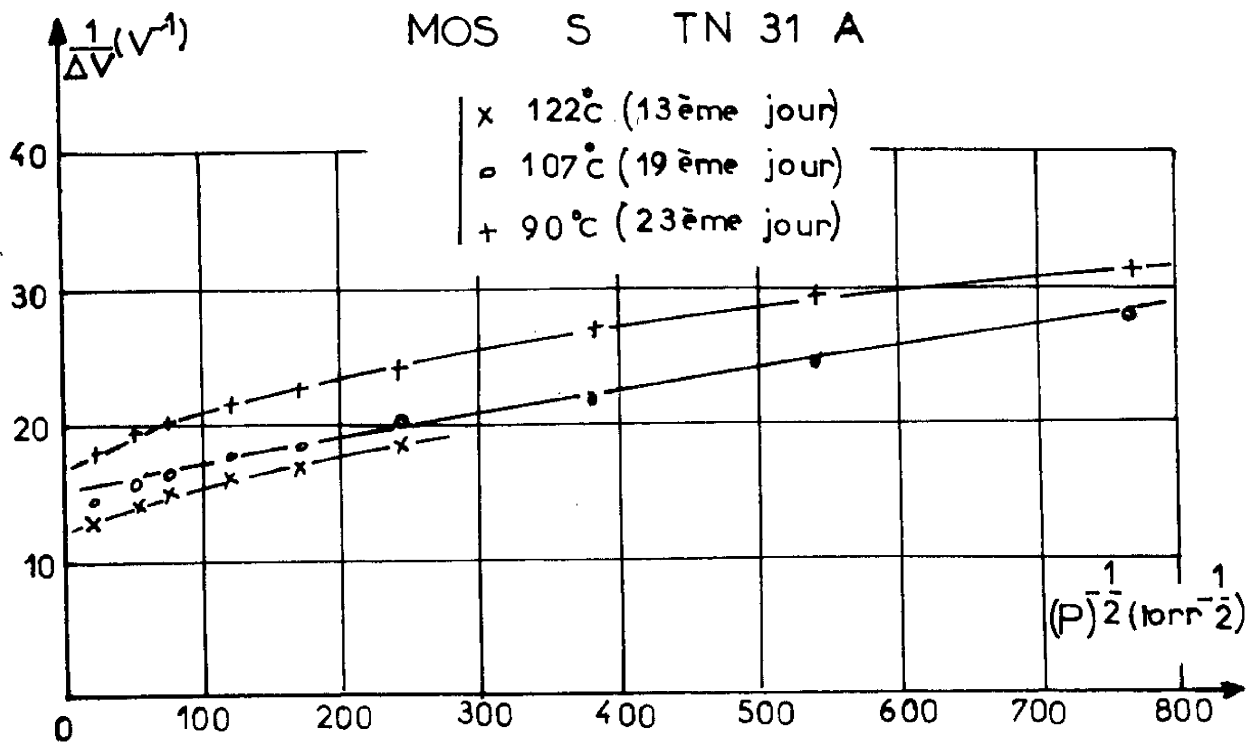


FIGURE IV.25. : Variations de $\frac{1}{\Delta V} (P^{-1/2})$ en fonction de la température

- Dès qu'il y a, entre 2 manipulations effectuées à la même température, une modification d'une dizaine de degrés, les résultats ne sont pas reproductibles (figure IV.24) et les écarts constatés sont du même ordre de grandeur que ceux dûs aux variations de température (figure IV.25).

Dans tous les cas, les courbes $\frac{1}{\Delta V} (p^{-1/2})$ sont légèrement incurvées, et s'orientent vers des ordonnées à l'origine différentes. En théorie, les courbes, en fonction de la température devraient être des droites dont l'ordonnée à l'origine serait commune, seule la pente variant avec la température.

Ces résultats peuvent s'expliquer par une compensation dipolaire opposée à l'interface métal-silice. En effet, J. Horiuti et T. Toya (5) démontrent qu'il existe à la surface des métaux deux types d'adsorption pour l'hydrogène : le type s et le type r. Le premier entraîne une diminution du travail de sortie, le deuxième une augmentation du travail de sortie. L'adsorption de type r peut, par conséquent, pour de faibles pressions d'hydrogène prendre de l'importance et compenser une partie de l'effet dû à l'adsorption de type s ; ce qui expliquerait la courbure plus importante vers l'origine. Le déplacement ΔV s'écrit alors :

$$\Delta V = \Delta V_s - \Delta V_r \quad (4.4)$$

où ΔV_r et ΔV_s représentent respectivement les déplacements dûs à l'adsorption de type r et de type s.

Pour étudier les réactions fondamentales de l'adsorption de l'hydrogène, Lundström et al (1) font varier un débit d'azote hydrogéné en gardant constant un important débit d'argon ; ceci est effectué sous pression atmosphérique. Ils obtiennent une droite avec une ordonnée à l'origine égale à $2V^{-1}$. En négligeant les réactions avec l'azote, ils obtiennent par le rapport des coefficients de vitesse de réaction une valeur de chaleur d'adsorption égale à 1,13 eV par molécule d'hydrogène.

IV.3.1. Cas de l'azote hydrogéné

Les manipulations s'effectuent pour des pressions totales comprises entre 10^{-3} et 10^{-1} torr. Le pourcentage d'hydrogène dans l'azote hydrogéné étant de 1%, la pression partielle d'hydrogène varie de 10^{-5} à 10^{-3} torr.

Sur la figure IV.26 sont représentées les courbes pour une température de 105°C. Comme les cas précédents, on constate une reproductibilité satisfaisante. En théorie, puisque l'inverse du déplacement est proportionnel au rapport des pressions partielles d'hydrogène et d'azote, d'après Lundström (1), la courbe devrait être une droite horizontale. Les courbes obtenues sont similaires, en fait, à celles obtenues en présence d'hydrogène pur.

S'il y a compensation dipolaire à l'interface métal-silice due à l'adsorption de type r, les résultats s'expliquent par la relation suivante :

$$\Delta V = \Delta V_s - \Delta V_r \quad (4.5)$$

ΔV_s étant constant quelle que soit la pression

oOo

Dans ce chapitre, nous avons exposé les résultats expérimentaux. L'étude de la réponse des structures MOS à grille de palladium en présence d'hydrogène dans l'air montre que pour les capacités il y a translation de la caractéristique $C(V)$ et que la relation existant entre l'inverse du déplacement ΔV_T de la tension de seuil des transistors et la racine carrée de l'inverse de la pression partielle d'hydrogène est une fonction linéaire. L'adsorption de l'hydrogène s'accompagne donc de sa dissociation.

Le manque de reproductibilité des résultats dû principalement aux changements des propriétés de l'interface métal-silice et à l'imprécision

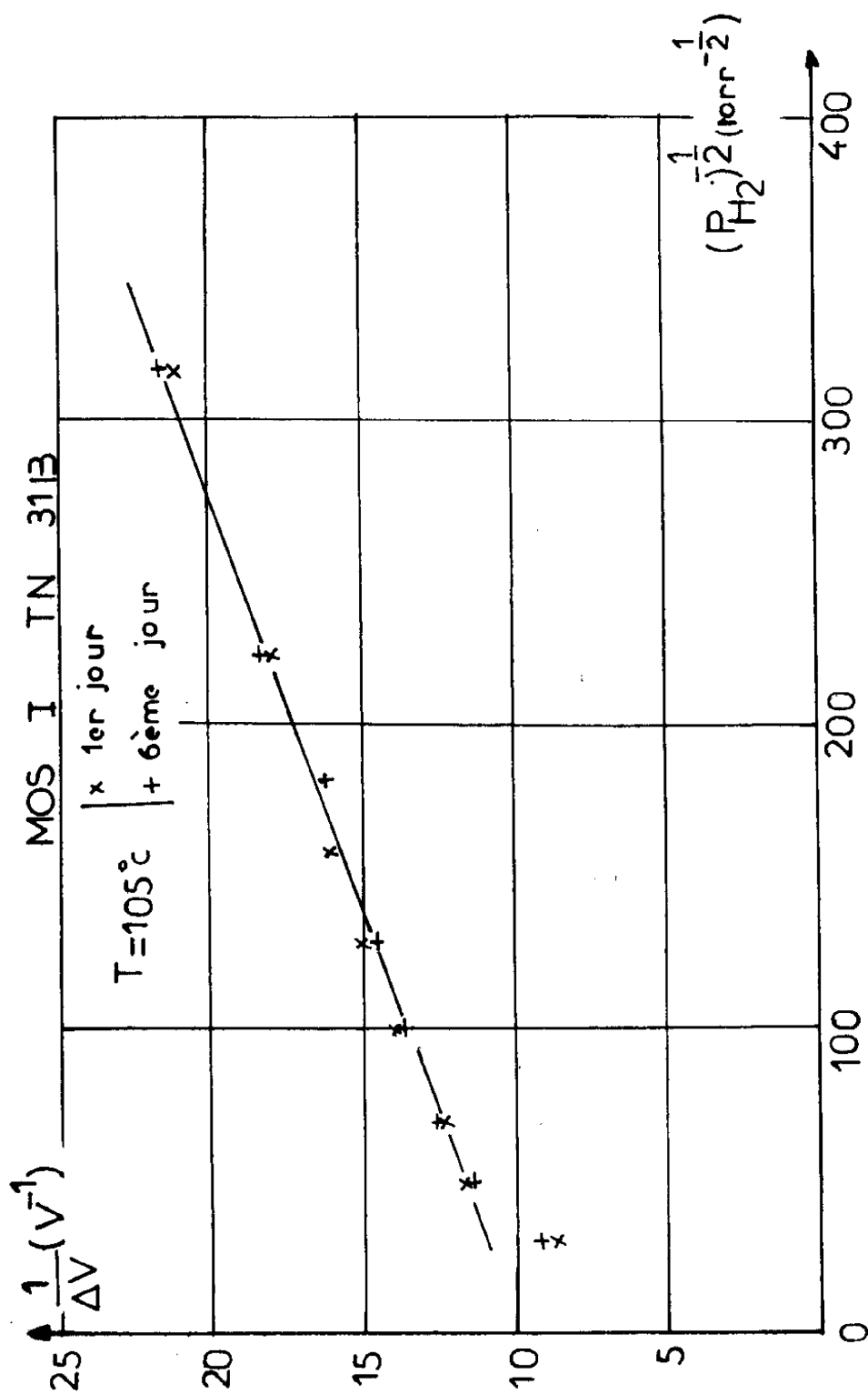


FIGURE IV.26. : Variations $\frac{1}{\Delta V} (P_{H_2}^{-1/2})$ sous vide en présence d'azote hydrogéné

des mesures ne permet pas de rendre compte de l'influence exacte de la température sur les variations $\frac{1}{\Delta V}(P_{H_2}^{-1/2})$.

Le fait que ces structures MOS soient sensibles à l'hydrogène dans l'azote ou dans la fumée, à l'ammoniaque ou autres permet de penser à des applications industrielles éventuelles (5).

Les expériences réalisées dans le vide montrent que d'une part les manipulations effectuées à une même température sans discontinuité sont reproductibles et d'autre part, que la dérive des composants est acceptable. Elles ne permettent pas, par contre, de déterminer les coefficients de vitesse des réactions fondamentales d'adsorption et la chaleur d'adsorption de l'hydrogène à cause d'une contribution supposée dipolaire opposée.

oOo

CONCLUSION

Le travail que nous venons de présenter est consacré à une application de la microélectronique à la réalisation de microsenseurs du type MOS à grille de palladium destinés à la détection d'hydrogène.

Dans un premier chapitre, après avoir précisé l'origine des forces responsables des phénomènes d'adsorption à l'interface solide-gaz, nous avons présenté les relations existant entre le taux d'occupation des sites, les pressions des gaz présents à la surface du solide et les énergies d'activation.

Nous avons envisagé, dans un deuxième chapitre, les modifications des caractéristiques électriques des structures MOS susceptibles d'être provoquées par l'adsorption des gaz. En nous plaçant, dans le cadre de la théorie de Lundström, c'est à dire adsorption de l'hydrogène et création d'une couche dipolaire à l'interface métal-oxyde des structures MOS diminuant le travail de sortie du métal, nous avons présenté la loi de variation de leur tension de seuil en fonction de la pression partielle d'hydrogène. :

$$\frac{1}{\Delta V_T} = \frac{1}{\Delta V_{Tmax}} + \frac{k_r}{\Delta V_{Tmax}} \cdot P_{H_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (C.1)$$

La description des bancs de mesure et du processus technologique utilisé pour la réalisation des structures MOS fait l'objet du troisième chapitre.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons exposé et analysé les résultats expérimentaux portant sur la réponse des dispositifs à l'hydrogène :

- en présence d'oxygène à la pression atmosphérique,
- sous pression réduite, en absence d'oxygène dans une enceinte à vide.

Sans reprendre toutes les conclusions de notre étude, nous pouvons souligner les points suivants :

- la présence d'hydrogène se traduit par une diminution du travail de sortie du palladium ;
- la linéarité de l'inverse des variations de la tension de seuil en fonction de la racine carrée de l'inverse de la pression partielle d'hydrogène montre que l'hydrogène s'adsorbe sous forme atomique ;
- les phénomènes d'adsorption-désorption se déroulent de manière réversible lorsque, sans arrêt de fonctionnement, la température du dispositif est maintenue constante. Par contre, dès que celui-ci subit des arrêts de fonctionnement ou des modifications de température, les résultats ne sont plus reproductibles. Il s'ensuit que l'on n'a pu vérifier la constance de l'ordonnée à l'origine, conformément à la loi (U.1), ni calculer, avec certitude, les énergies d'adsorption E_a et de désorption E_d .

Ainsi apparaît le rôle fondamental joué par les propriétés de l'interface métal-oxyde. Dès lors, l'utilisation pratique du dispositif en tant que capteur et l'approfondissement des mécanismes physiques régissant son fonctionnement, nécessitent la recherche de procédés technologiques permettant de stabiliser cette interface.

Ces problèmes résolus, le transistor MOS sera parfaitement adapté à la détection des gaz hydrogénés et l'extension de ses possibilités à la détection d'autres gaz, moyennant un choix convenable du métal de grille, pourra être envisagée.

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

- (1) R.G. KELLY
"Microelectronic approaches to solid state ion selective electrodes"
Electrochimica Acta, vol.22, (1977).
- (2) P. BERGVELD
"Development, Operation, and application of the ion sensitive FET as
a Tool for Electrophysiology".
IEEE Trans. on Biome. Engine. Vol 19, n°5 (1972).
- (3) T. MATSUO and K.D. WISE
"An integrated Field-effect electrode for biopotential recording"
IEEE Trans, Biomed. Enging 485-487 (1974).
- (4) S. MOSS, J. JANATA, C. JOHNSON
"Potassium Ion sensitive Field Effect Transistor".
Analyt. Chemistry, Vol.47, N°13 (1975).
- (5) W. SIU, J. BUTLER, R.S.C. COBBOLD
"Electrodes monolithiques au silicium pour la mesure de po_2 "
Colloque Inter. sur capteurs bio-médicaux (1975).
- (6) M. NOUAILLES, G. VELASCO, M. CROSET
"Etude et réalisation d'un capteur polarographique de P_{O_2} "
Contrat DGRST-CCM décision d'aide : 76-7-0655 (1977).
- (7) P.M. FORMICA et M.S. SMITH
"Characterization of Taguchi gas sensors"
Proceedings of the 3rd WVU (1976).
- (8) K.I. LUNDSTROM, M.S. SHIVARAMAN and C.M. SVENSSON
"A hydrogen sensitive Pd-gate MOS Transistor"
J.Appl. Phys. Vol.46 (1975).
- (9) F. CHAUVET et P.CARATGE
"Le transistor MOS à grille de palladium pour la detection
d'hydrogène"
Compte rendus Acad. Sciences t.285 (1977).
- (10) Action thématique programmée
"Propriétés électrochimiques des barrières MIS"
Décision n°2565 LAAS-UTC Gothenburg (Suède).

CHAPITRE I

- (1) J.G. POWLES
Particles and their interaction, Addison Wesley, (1968).
- (2) V. KIREEV
Cours de chimie physique,
Editions de Moscou (1975).
- (3) A.D. CROWELL
The solid gaz interface TO.1, ed. E.A.Flood
Dekker New York, p.179 à 182 (1967).
- (4) R. AVEYARD
An Introduction to the principales of surface chemistry,
Cambridge, University press (1973)
- (5) GARRIC,
Cours de chimie, Dunod, p.87-88.
- (6) W. GORDY et W.J.O. THOMAS
"Electronégativités of the elements"
J.of Chem. Physics Vol. 24, N°2, (1956).
- (7) Th. WOLKENSTEIN
Physicochimie de la surface des semi-conducteurs,
Editions de Moscou, (1973).
- (8) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E.TELLER
J. Am. Chem. Soc, 60,309 (1938).
- (9) K.I. LUNDSTROM, M.S. SHIVARAMAN et C.N. SVENSSON
"A hydrogen sensitive Pd-gate MOS Transistor"
Jou. of App. Physics. Vol 46, N°9 (1975).
- (10) S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER et H. EYRING
"The theory of rate processes"
Mc Graw Hill, New York (1941).
- (11) J.M. THOMAS et W.J. THOMAS
Introduction to the principles of heterogeneous catalysis,
Academic Press, London (1967).

- (12) G.C BOND
Catalysis by metals, Academic Press (1962).
- (13) K.J. LAIDLER
Chemical Kinetics,
Mc. Graw Hill, New York (1950).
- (14) K.I. LUNDSTROM, M.S. SHIVARAMAN et C. SVENSSON
"Chemical Reactions on Palladium surfaces studied with PdMOS Structures"
Technical report n°68, Chalmers University of Technology, Sweden (1976).

CHAPITRE II

- (1) I.LUNDSTROM, S. SHIVARAMAN, C.SVENSSON, L. LUNDKVIST
"A hydrogen-sensitive MOS-field effect transistor"
App. Physics. letters Vol.26 n°2. (1975).
- (2) A.S. GROVE
"Physics and technology of semi-conductors devices"
J. Wiley et Sons Inc. New York (1967).
- (3) G. VASSILIEFF
"Modèle du transistor MOS - Influence des variations de la mobilité
des porteurs"
Thèse de 3° cycle - UPS Toulouse (1971).
- (4) G.C. BOND
"Catalysis by metals" chap.5
Academic Press (1962).

CHAPITRE III

- (1) L.AMAT, G. LARREGOLA
"Régulation de microdébits gazeux ; automatisation d'une vanne aiguille"
Note technique interne 75 T 16 LAAS (1975).

- (2) F.ROSSEL, P.ROSSEL, G.PIERREL
"Technologie des transistors à effet de champ à grille isolée"
Note technique 76-T-08 LAAS (1976).
- (3) M.S.SHIVARAMAN et C.M.SVENSSON
"Control of Palladium Adherence to silicon dioxide for Photolithograph Etching"
J.electrochem. Soc. Solid State Science and Technology (1976).
- (4) P.ROSSEL
"Propriétés statiques et dynamiques du transistor à effet de champ à grille isolée"
Thèse de Doctorat es-sciences. Université P.Sabatier Toulouse (1973).

CHAPITRE IV

- (1) K.I.LUNDSTROM, M.S.SHIVARAMAN and C.M.SVENSSON
"Journal of App. Physic. Vol. n°46, N°9 (1975).
- (2) I.LUNDSTROM et T.DISTEFANO
"Hydrogen induced Interfacial polarisation ad Pd SiO₂ interfaces"
Surface Sciences 59 (1976).
- (3) M.C.STEELE, J.W.HILE et B.A.MACLVER
"Hydrogen sensitive palladium gate MOS capacitors"
Jour. Appl. Physics, Vol. 47, N°6 (1976).
- (4) M.S.SHIVARAMAN
"Detection of H₂S with Pd-gate MOS Field-effect transistors"
Journal of. Ap.Physics Vol.47, n°8, (1976).
- (5) J. MORIUTI and T.TOYA
Solid State Surface Science chap.1 vol.1
édité par Green (1969).
- (6) I.LUNDSTROM, M.S.SHIVARAMAN, L.STILBERT et C.SVENSSON
"Hydrogène in smoke detected by the Pd-gate.F.E.T."
Rev. Scient. instrum. Vol.47, N°6 (1976)

TABLE DES MATIERES

<i>LISTE DES SYMBOLES</i>	1
<i>INTRODUCTION</i>	5
<i>CHAPITRE I - RAPPELS THEORIQUES SUR L'ADSORPTION</i>	15
<i>I.1. Forces intermoléculaires de Van der Waals</i>	17
<i>I.1.1. Attractions mutuelles des molécules : forces de Van der Waals-London</i>	
<i>I.1.2. Forces de répulsion</i>	
<i>I.1.3. Interaction solide gaz dans l'adsorption physique</i>	
<i>I.2. Forces chimiques à l'interface solide-gaz</i>	22
<i>I.2.1. Electronegativité des éléments</i>	
<i>I.2.2. Moment dipolaire des molécules</i>	
<i>I.2.3. Liaisons chimiques de surface</i>	
<i>I.3. Représentation du processus d'adsorption à l'aide de diagrammes énergétiques</i>	25
<i>I.4. Etude des équilibres d'adsorption : isothermes d'adsorption</i>	27
<i>I.5. Cinétique d'adsorption et détermination des énergies d'adsorption et désorption</i>	33
<i>CHAPITRE II - INFLUENCE DE L'ADSORPTION SUR LES CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES D'UN DISPOSITIF MOS</i>	41
<i>II.1. Principe de fonctionnement, dans le cas idéal, des dispositifs MOS</i>	45
<i>II.1.1. La capacité MOS</i>	
<i>II.1.2. Le transistor MOS</i>	
<i>II.2. Influence des travaux de sortie, des charges dans l'oxyde et des états de surface sur les caractéristiques électriques des structures MOS</i>	49
<i>II.2.1. Influence d'une différence des travaux de sortie métal semi-conducteur</i>	

II.2.2. Influence des charges dans l'oxyde	
II.2.3. Influence des états de surface	
II.2.4. Récapitulatif des modifications des caractéristiques des structures MOS par rapport au comportement idéal	
II.3. Influence de l'adsorption d'hydrogène sur les caractéristiques électriques des structures MOS	56
II.4. Expression des variations de la tension de seuil d'un transistor MOS en fonction de la pression partielle d'hydrogène	59
CHAPITRE III - DISPOSITIFS DE MESURE	63
III.1. Description de la manipulation fonctionnant à l'air libre	65
III.1.1. Dispositifs de mesure	
III.1.2. Contrôle de la concentration d'hydrogène du mélange	
III.2. Description des manipulations fonctionnant dans l'enceinte à vide	73
III.3. Technologie et caractérisation	73
III.3.1. Description de la technologie utilisée	
III.3.2. Caractérisation des transistors	
CHAPITRE IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX	81
IV.1. Etude de la réponse des dispositifs en présence d'hydrogène dans l'air	83
IV.1.1. Mise en évidence de la variation du travail de sortie ϕ_{MS} par l'hydrogène	
IV.1.2. Réponses du transistor aux variations de concentration d'hydrogène	
IV.1.3. Loi de variations ($\Delta V (P_{H_2})^{-1/2}$)	
IV.1.4. Détermination des énergies d'adsorption	

	PAGE
IV.2. Réponses du transistor à d'autres gaz hydrogénés	105
IV.3. Etude sous vide	109
IV.3.1. Cas de l'hydrogène seul	
IV.3.2. Cas de l'azote hydrogéné	
CONCLUSION	117
BIBLIOGRAPHIE	121