



HAL
open science

Contribution à l'étude de processus interfaciaux intervenant sur une anode de silicium de type P en milieu fluorhydrique

Jean-François Carle

► **To cite this version:**

Jean-François Carle. Contribution à l'étude de processus interfaciaux intervenant sur une anode de silicium de type P en milieu fluorhydrique. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1973. Français. NNT: . tel-04652325

HAL Id: tel-04652325

<https://theses.hal.science/tel-04652325>

Submitted on 18 Jul 2024

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License

THESE PRÉSENTÉE
POUR L'OBTENSION
DU
DIPLOME DE DOCTEUR DE 3È CYCLE
A
L'UNIVERSITE DE PARIS VI

SPÉCIALITÉ : CRISTALLOGRAPHIE
MENTION :

par MONSIEUR JEAN FRANÇOIS CARLE

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE PROCESSUS INTERFACIAUX
INTERVENANT SUR UNE ANODE DE SILICIUM DE TYPE P EN MILIEU
FLUORHYDRIQUE.

soutenu le : 21 Novembre 1973

M. A. AUTHIER
M. I. EPELBOIN
M. P. BARUCH
M. M. HULIN

devant la Commission composée de :

Président

Examineur

"

"

M. M. KEDDAM

Invité

La Compagnie IBM France m'a permis de préparer cette thèse dans son usine de Corbeil - Essonnes.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur Turrel qui m'a accueilli dans son Service, ainsi qu'à Monsieur Frelot qui lui a succédé.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Mayeux pour sa compréhension et les facilités de travail qu'il m'a accordées.

Ma plus profonde reconnaissance ira à Monsieur le Professeur Authier qui a bien voulu patronner cette thèse, ainsi qu'à Monsieur Epelboin, Directeur du Groupe de Recherche n°4 du CNRS qui m'a ouvert les portes de son laboratoire et a orienté la présente étude.

Monsieur Keddam, Maître de Recherche, m'a guidé de ses critiques et de ses conseils judicieux sur les problèmes électrochimiques. Monsieur Takenouti m'a apporté son aide bienveillante.

Monsieur Perbost et Monsieur Simons ont toujours suivi ce travail avec intérêt et sympathie. Leurs suggestions m'ont été précieuses.

Monsieur Dominé et Monsieur Auda m'ont appuyé de leur coopération.

Je tiens enfin à exprimer ma gratitude au personnel de l'usine pour l'aide et la coopération efficaces qu'il m'a apportées.

INTRODUCTION

Depuis une vingtaine d'années l'électrochimie des semi-conducteurs a connu de nombreux développements tant sur le plan théorique que sur le plan des applications pratiques orientées vers des usages industriels. [1] a [9]

Le silicium est utilisé dans la fabrication de dispositifs tels que diodes, transistors, circuits intégrés, où la réalisation de jonctions diffusées impose, pour avoir des résultats reproductibles, un poli optique des surfaces où s'opèrent les diffusions.

Dans ce but, des recherches ont été entreprises afin de réaliser un polissage électrolytique du silicium, par dissolution anodique de ce dernier dans des milieux fluorhydriques. [2], [3], [4], [7], [8], [9], [10]

En dépit de nombreux travaux, les mécanismes de réaction en polarisation anodique et la structure de l'interface silicium-électrolyte demeurent mal connus. [2], [3]

L'étude présente mettra en oeuvre deux types de mesures électriques qui sont:

- _ les relevés de courbes courant-tension
- _ les mesures d'impédance

Une difficulté sera de séparer la part des phénomènes chimiques de celle liée au semiconducteur.

Un premier chapitre comporte des données sur le silicium : structure cristalline, influence du dopage. A la suite sont abordés les problèmes liés à l'électrochimie du silicium : choix de l'électrolyte, choix des substrats, constitution des cellules, appareillage employé pour le relevé des courbes courant-tension.

Le second chapitre traite des résultats essentiels acquis antérieurement sur les courbes courant-tension et les mécanismes de réaction proposés pour les expliquer. A la suite sont exposés les résultats de l'étude présente et une comparaison est faite avec la théorie proposée.

Le troisième chapitre expose les données générales sur les impédances de réactions et les deux façons de les mesurer :

- mesure de la partie réelle et de la partie complexe par méthode de Lissajous,
- mesure de l'impédance par pont de capacité.

Le quatrième chapitre comporte les résultats des mesures effectuées suivant les deux modes désignés ci-dessus.

Une interprétation des résultats obtenus en haute fréquence est proposée.

Un essai de corrélation avec les résultats des relevés courant-tension est tenté.

En conclusion figurent un résumé des points acquis, ainsi que les perspectives d'études ultérieures.

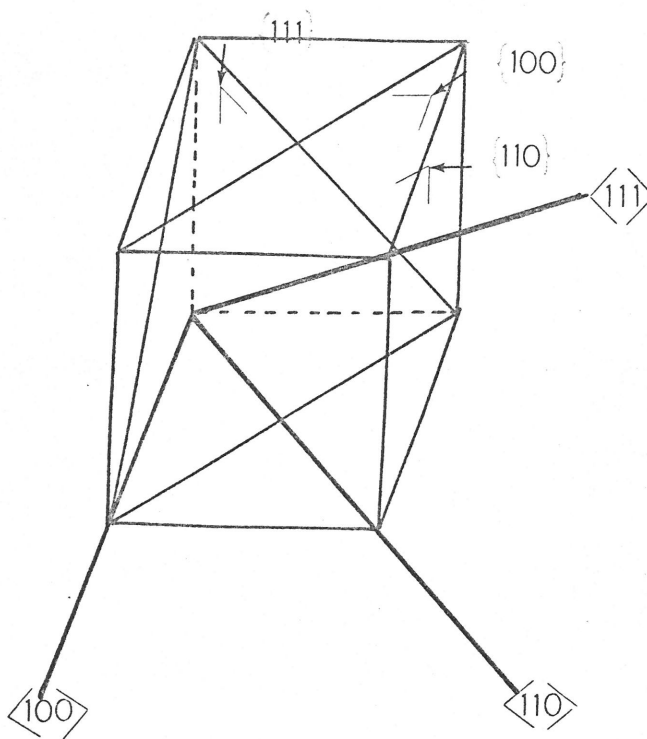
CHAPITRE I

I.1 - LE SILICIUM MONOCRISTALLIN [33]

I.1.1 - STRUCTURE CRISTALLINE

Le silicium monocristallin compte 5×10^{22} atomes par cm^3 suivant une structure c.f.c de paramètre cristallin égal à 5.43 Å.

Les orientations utilisées dans l'industrie sont les suivantes : $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, ainsi que le montre la figure 1.



Les liaisons Si - Si sont covalentes.

Les états d'ionisation du Si sont au nombre de quatre :

Si^+ , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+} ,

pour qu'un atome quitte le cristal, quatre liaisons devront être brisées.

Dans le cas où un atome quitte la surface du cristal :

2 liaisons sont rompues si l'orientation est $\langle 100 \rangle$,

3 liaisons sont rompues si l'orientation est $\langle 110 \rangle$,

3 liaisons sont rompues si l'orientation est $\langle 111 \rangle$.

I.1.2 - PROPRIETES SEMI-CONDUCTRICES [18] à [20]

I.1.2.1 - Silicium intrinsèque

La mécanique quantique associée à la théorie des groupes démontrent l'existence d'une structure de bande qui peut se schématiser de la façon suivante :

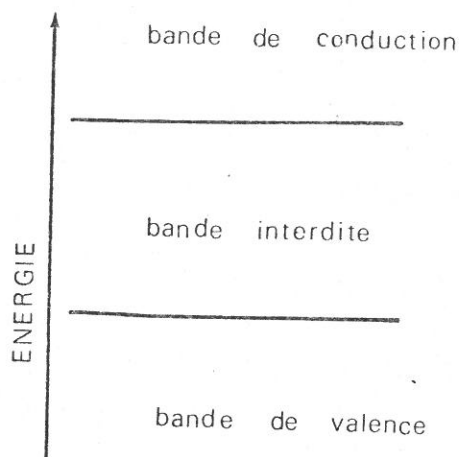


FIGURE 2 - Structure de bande du silicium intrinsèque

Un électron qui a une énergie suffisante pour passer de la bande de valence dans la bande de conduction franchit la bande interdite et laisse un trou dans la bande de conduction.

A 27°C, à l'équilibre, le nombre de trous est égal au nombre d'électrons :

$$p_i = n_i = 1.45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3} \quad (1-1)$$

pour une énergie de la bande interdite $E_G = 1.11 \text{ eV}$.

Electriquement le matériau se caractérise par sa résistivité P inverse de la conductivité σ , qui résulte de deux contributions :

$$\text{Contributions des électrons : } \sigma_n = n_i q M_n$$

$$\text{Contribution des trous : } \sigma_p = p_i q M_p$$

$$\text{Au total : } \sigma = \sigma_n + \sigma_p = n_i q (M_n + M_p) \quad (1-2)$$

où q est la charge de l'électron

M_n et M_p désignant les mobilités respectives des électrons et des trous.

Pour du silicium intrinsèque :

$$M_n = 1350 \text{ cm}^2 \times \text{V}^{-1} \times \text{S}^{-1}$$

$$M_p = 480 \text{ cm}^2 \times \text{V}^{-1} \times \text{S}^{-1}$$

I.1.2.2 - Silicium extrinsèque

L'introduction en sites substitutionnels de certaines impuretés en quantité suffisamment faible (rapport $\leq 2 \times 10^{-3}$) pour ne pas modifier la nature chimique du silicium modifie les caractéristiques électriques du semi-conducteur.

Les effets électriques dûs à l'introduction d'impureté sont reportés dans le tableau 1.

Le rapport des concentrations en trous et en électrons est modifié, c'est à dire $p \neq n$. Dans la limite où le semi-conducteur n'est pas dégénéré, la relation à l'équilibre :

$$p_n = n_i^2 \quad (1-3)$$

est vérifiée.

IMPURETE		SILICIUM	
Exemple	Valence	Type	Caractéristiques
B, As, Ga, Al Accepteurs	3	P	$N_{\text{trous}} > N_{\text{électrons}}$ majoritaires minoritaires
Sb, P Donneurs	5	N	$N_{\text{électrons}} > N_{\text{trous}}$ majoritaires minoritaires

TABLEAU 1

Ces différences de concentrations entraînent des différences dans les mobilités et dans le mouvement des porteurs sous l'action d'un champ électrique extérieur \vec{E} .

Le courant \vec{i} est la somme de deux contributions :

$$\vec{i} = \vec{i}_n + \vec{i}_p \quad (1-4)$$

où
$$\vec{i}_n = q M_n n \vec{E} + q D_n \vec{\nabla} n \quad (1-5)$$

et
$$\vec{i}_p = q M_p p \vec{E} - q D_p \vec{\nabla} p \quad (1-6)$$

\vec{i}_n et \vec{i}_p comportent des courants de diffusion dont les coefficients D_n et D_p sont liés aux mobilités par la relation d'Einstein :

$$D_n = \frac{kT}{q} M_n \tag{1-7}$$

$$D_p = \frac{kT}{q} M_p \tag{1-8}$$

Dans le cas de l'approximation des faibles injections, par exemple dans le cas d'un semi-conducteur de type P,

$$\Delta_n = \Delta_p \ll P.$$

Le mouvement des porteurs minoritaires se fait uniquement par diffusion. On définit une longueur et un temps de diffusion liés par :

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad \text{pour des électrons} \tag{1-9}$$

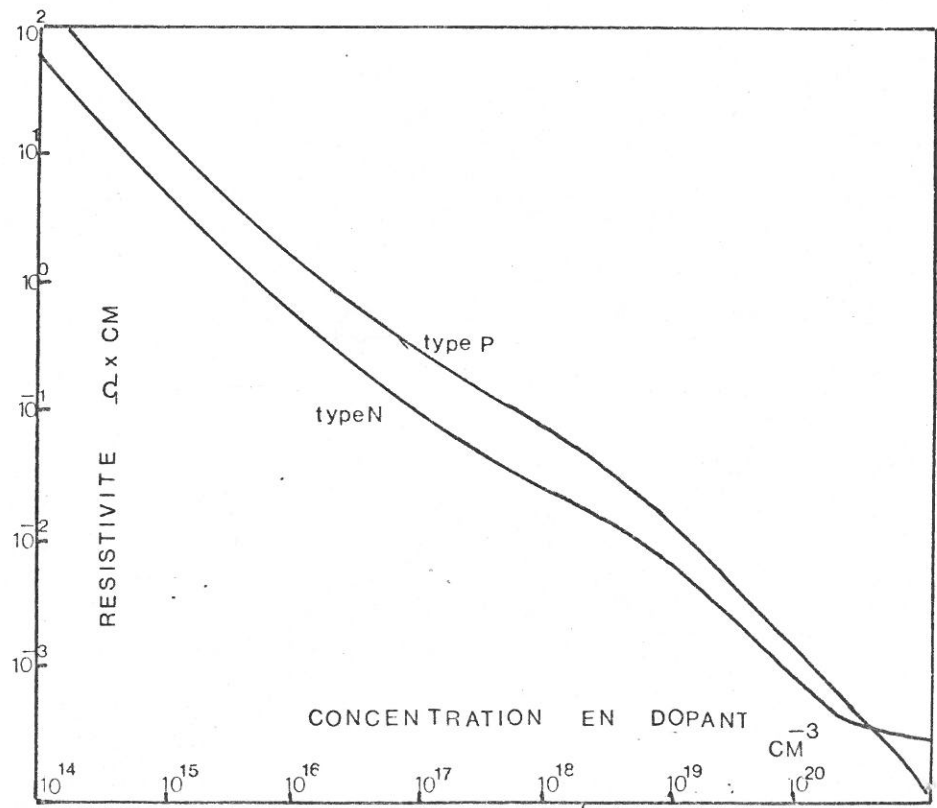
$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p} \quad \text{pour des trous} \tag{1-10}$$

Les variations de résistivité en fonction des concentrations en porteurs sont données par les relations :

$$\rho = \frac{1}{q p M_p} \quad \text{pour un type P} \tag{1-11}$$

$$\rho = \frac{1}{q n M_n} \quad \text{pour un type N} \tag{1-12}$$

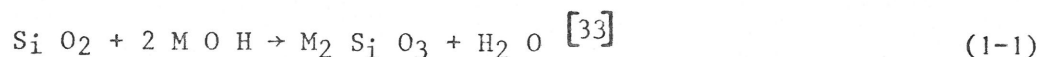
Ces variations sont reportées sur la figure 3.



I.2 - PROBLEMES LIES A L'ELECTROCHIMIE DU SILICIUM

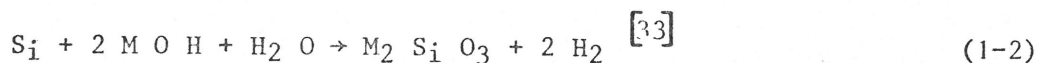
I.2.1 - CHOIX DE L'ELECTROLYTE

Le silicium est facilement oxydable à l'air, à température ambiante. Une couche d'oxyde Si O_2 d'une épaisseur de 15 à 20 Å isole le matériau de toute action chimique extérieure, sauf celle des alcalis fortement concentrés suivant la réaction globale :



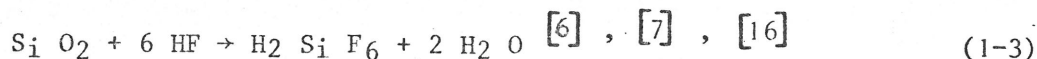
où M désigne un métal alcalin.

Les alcalis présentent toutefois l'inconvénient d'attaquer, à chaud, le silicium, suivant la réaction entraînant le dégagement d'hydrogène :



À température ambiante des couches passivantes se forment à la surface du silicium et rendent les mesures délicates.

Les solutions d'acide fluorhydrique présentent l'avantage de n'attaquer que la couche de silice en surface, suivant la réaction :



Des études en fonction de la température, de la viscosité et de la concentration de la solution ont montré que l'électrolyte le plus pratique pour le polissage électrolytique du silicium était l'acide fluorhydrique dans un domaine de concentration situé entre 1N et 5N. La majorité des auteurs utilise l'acide fluorhydrique 2.5 N (appelé également HF 5%). C'est également cet électrolyte qui est employé dans la présente étude.

I.2.2 - CHOIX DES SUBSTRATS

L'expérience montre que le type de dopage et la concentration en dopant déterminent le comportement du silicium dans le cas de polarisations anodiques dans la solution HF 2.5 N.

[2] à [4], [7] et [9]
Le tableau 2 résume les résultats concernant la dissolution anodique du silicium en milieu fluorhydrique HF 2.5 N

	Substrat	Dissolution anodique
Type	Concentration (cm^{-3})	
P	$N_A > 10^{14}$	oui
N	$N_D < 2 \times 10^{16}$	non
N	$2 \times 10^{16} < N_D < 2 \times 10^{18}$	non canaux de corrosion
N	$N_D > 2 \times 10^{18}$	oui

TABLEAU 2

En fonction de ces données, le choix des substrats se bornera au Si de type P, les échantillons possédant les caractéristiques suivantes :

Type	Résistivité ($\Omega \times \text{cm}$)	Orientation
P	11-25	<100>
P	1-2	<100>
P	0.35-0.45	<111>
P	0.01-0.02	<111>

TABLEAU 3

Les substrats sont dopés lors de l'élaboration du monocristal. Ils se présentent sous forme de tranches d'épaisseur de 350 Mm, polies optiquement sur une des faces au moins.

I.2.3 - APPAREILLAGE EMPLOYE ET PRECAUTIONS A PRENDRE

I.2.3.1 - La cellule

Les récipients en verre sont à écarter et doivent être remplacés par des éléments en téflon ou en polypropylène inattaquables par HF.

L'électrode de référence est du type à calomel saturé (E.C.S). Le corps de l'électrode est en résine époxy inattaquable par HF ainsi que la jonction (électrode Beckman).

Les contres électrodes sont en platine.

La solution est balayée par un courant d'argon ou d'azote afin d'éliminer l'oxygène dissout.

I.2.3.2 - L'électrode de silicium

Un contact métal-semi-conducteur peut être redresseur ou ohmique, ainsi que le montrent les figures 4 et 5 sur du Si de type P :

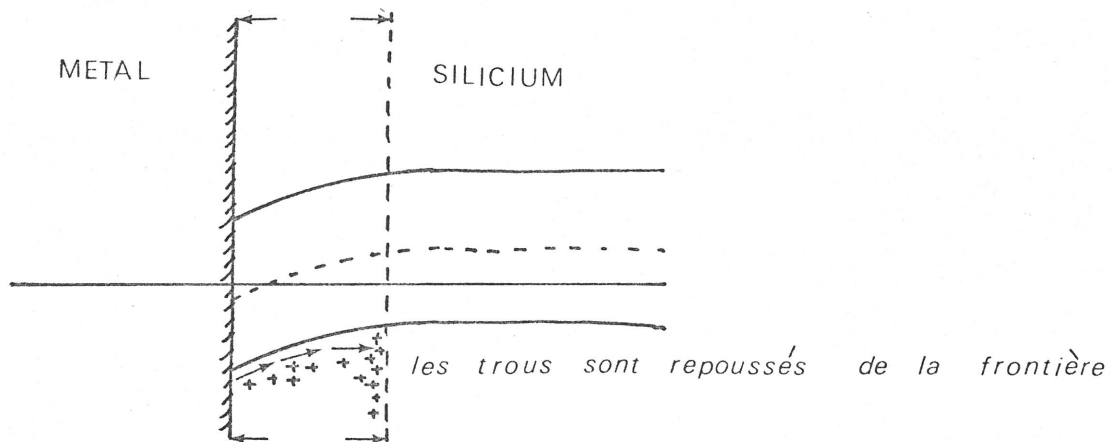


FIGURE 4 - Contact redresseur

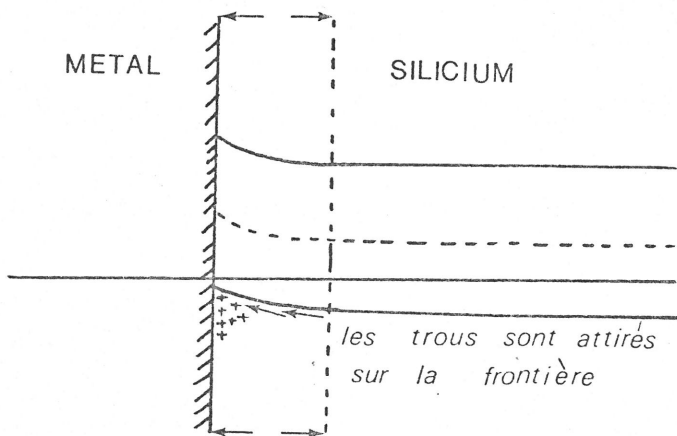


FIGURE 5 - Contact ohmique

Dans le cas où la mise en contact du métal et du semi-conducteur entraîne, à l'équilibre, une zone de désertion des trous à la surface du semi-conducteur (figure 4), l'échange électronique à l'interface se fait facilement dans le sens métal \rightarrow semi-conducteur, correspondant à une polarisation \ominus du métal et \oplus du semi-conducteur, dans le sens semi-conducteur \rightarrow métal, c'est à dire semi-conducteur \ominus et métal \oplus , l'échange électronique se fait plus difficilement. Le contact est redresseur.

Dans le cas où une accumulation de trous se produit à la surface du semi-conducteur par mise en contact d'un métal, l'échange électronique se fait dans les deux sens :

Semi-conducteur \rightarrow Métal

Métal \rightarrow Semi-conducteur

Le contact est ohmique.

C'est ce type de contact qu'il est nécessaire d'obtenir.

Dans ce but les échantillons subissent le traitement suivant :

- attaque pendant 30 secondes par le mélange : 1 volume HF, 3 volumes HNO₃, 2 volumes CH₃ CO₂ H,
 - rinçage à l'eau désionisée,
 - trempe dans l'alcool isopropylique pour collecter les impuretés,
 - rinçage à l'eau désionisée,
 - évaporation sous vide ($< 10^{-5}$ mm Hg) d'aluminium puis de cuivre,
 - recuits des dépôts sous atmosphère d'azote
- $\theta = 577^{\circ}\text{C}$. Alliage Al Si, formation d'une jonction P⁺/P
- $\theta = 550^{\circ}\text{C}$. Alliage Al Cu.

L'évaporation de Cu puis le recuit à 550°C sont utiles si l'on veut obtenir des contacts par soudure sur un support.

Dans le cas d'un contact par pression sur le support, cette étape peut être supprimée.

I.2.3.3 - Positionnement des électrodes

Cas d'une électrode fixe

La position de l'électrode de silicium dans l'électrolyte agit sur les courbes courant-tension dans la mesure où le courant i contient des composantes dues à la diffusion dans la double-couche

L'interface S_i / HF 2.5 N est habituellement représenté suivant la figure [2] à [4], [6]

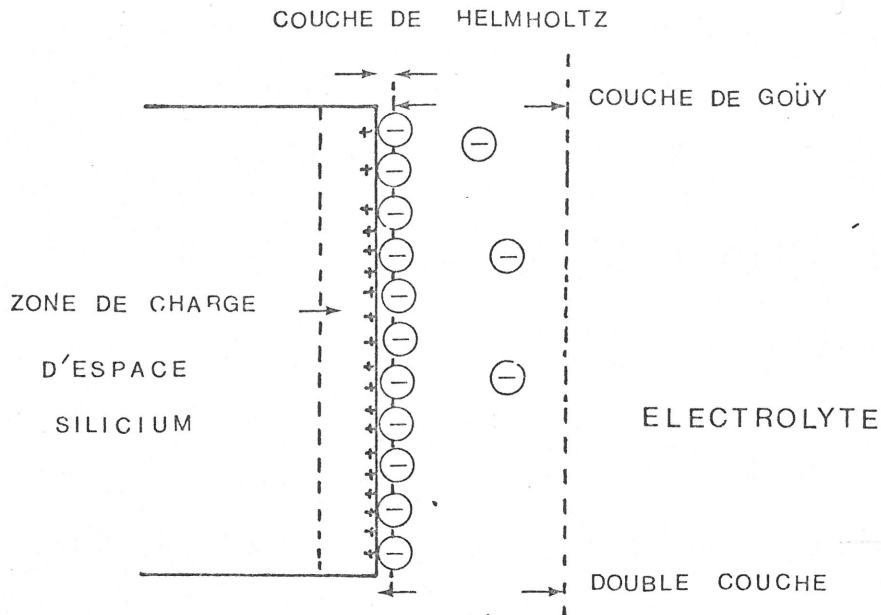


FIGURE 6 - Interface S_i / HF 2.5 N

Si l'on désigne par :

- C_s : concentration des ions F^- en surface
- C_{eq} : concentration des ions F^- loin de l'interface
- W_V : flux de masse à la surface de l'électrode verticale
- W_H : flux de masse à la surface de l'électrode horizontale
- D_V : coefficient de diffusion pour une électrode verticale
- D_H : coefficient de diffusion pour une électrode horizontale

On a les relations : [2]

$$W_V = D_V (C_s - C_{eq}) \quad (1-13)$$

$$W_H = D_H (C_s - C_{eq}) \quad (1-14)$$

Les composantes de diffusion i_V et i_H sont proportionnelles aux flux de masse, donc :

$$\frac{i_V}{i_H} = \frac{D_V}{D_H} \quad (1-15)$$

L'avantage d'une électrode fixe est sa facilité d'installation suivant le schéma :

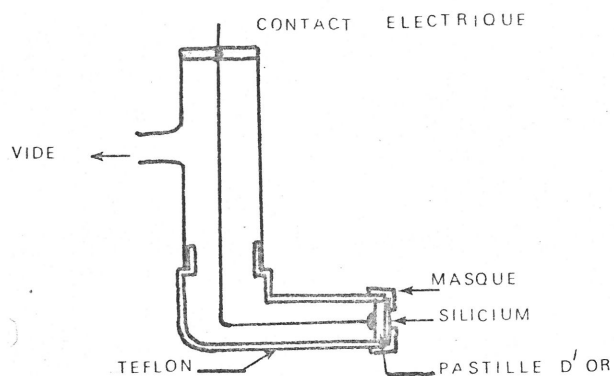


FIGURE 7 : Coupe de l'électrode de silicium statique

L'inconvénient est que la forme exacte et l'épaisseur de la double couche ne sont pas connues.

Une agitation ne donne pas une reproductibilité suffisante.

Cas d'une électrode à disque tournant

Le schéma d'une telle électrode est le suivant : [38]

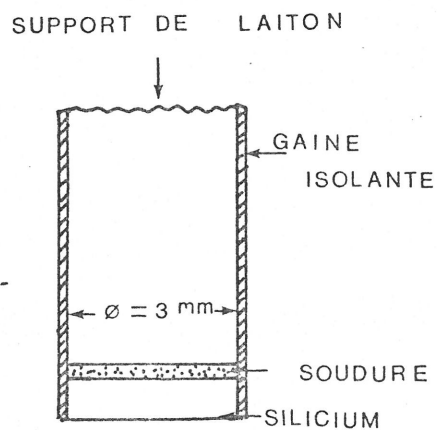


FIGURE 8 : Coupe de l'électrode à disque tournant

La pastille est découpée à froid par une perceuse à ultra-sons Lehfeldt.

Les étapes du procédé sont les suivantes :

- collage de l'échantillon sur une lame de verre par l'intermédiaire de glycol-phtalate ($\theta = 150^{\circ}\text{C}$),
- protection de la face active par de la paraffine,
- le découpage s'effectue alors suivant le schéma

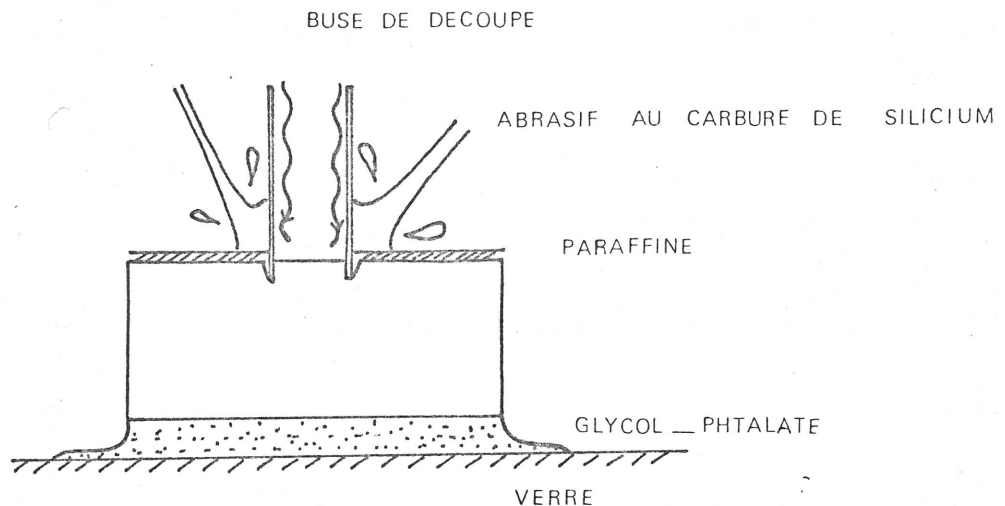


FIGURE 9 : Découpe des pastilles de silicium

- après découpe, les pastilles sont nettoyées dans l'acétone à chaud.

La pastille est soudée sur un support en laiton. La tige est ensuite isolée par une gaine thermorétractable.

La rotation de l'électrode entraîne une aspiration du liquide depuis le fond de la cellule vers l'électrode.

L'interface est alors constitué de deux couches :

- une couche de diffusion d'épaisseur δ , correspondant au gradient de concentration
- une couche hydrodynamique correspondant au gradient de vitesse.

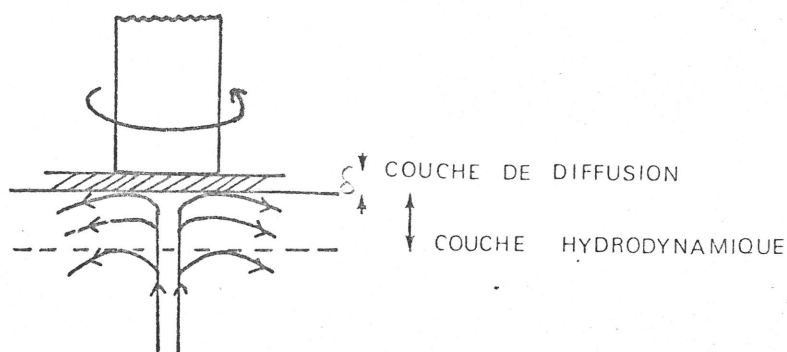


FIGURE 10 - Action de la rotation de l'électrode sur la double couche

L'épaisseur δ de la couche de diffusion est donnée par la relation :

$$\delta = 1.61 D^{1/3} \gamma^{1/6} \Omega^{-1/2} \quad (1-16)$$

où D est le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive.

γ est la viscosité de l'électrolyte.

Ω la vitesse de rotation de l'électrode.

Si C_0 désigne la concentration en espèce électroactive dans la couche hydrodynamique, le courant limite de diffusion vaut :

$$i_d = 0.62 nF C_0 A D^{2/3} \gamma^{-1/6} \Omega^{1/2} \quad (1-17)$$

F désignant le Faraday,

n le nombre de porteurs de charge mis en jeu,

A la surface de l'électrode.

Dans le cas d'un courant uniquement diffusionnel, la relation $i = f(\Omega^{1/2})$ est une droite.

La mesure de la pente de la droite permet d'atteindre, par exemple, le coefficient de diffusion D , en connaissant par ailleurs les autres paramètres.

Dans le cas d'une cinétique mixte, on a la relation

$$i^{-1} = i_k^{-1} + i_d^{-1} \quad (1-18)$$

où i_k est le courant limite de la réaction électrochimique.

Dans un repère (i^{-1} , $\Omega^{-1/2}$) le graphe i (Ω) est une droite. Par extrapolation à $w^{-1/2} = 0$, on peut déduire la composante i_k .

L'avantage présenté par l'électrode à disque tournant sur l'électrode fixe est double :

- d'une part le régime hydrodynamique est bien défini,
- d'autre part il est possible de séparer les composantes diffusionnelles et réactionnelles du courant.

L'inconvénient est la plus grande difficulté de préparation de l'électrode.

I.2.3.4 - Correction de chute ohmique [38]

Entre l'électrode de silicium et l'électrode de référence se trouve une certaine résistance, contribution de plusieurs termes :

- résistance de l'électrolyte,
- résistance du substrat,
- résistance de contact Métal-Semi-conducteur.

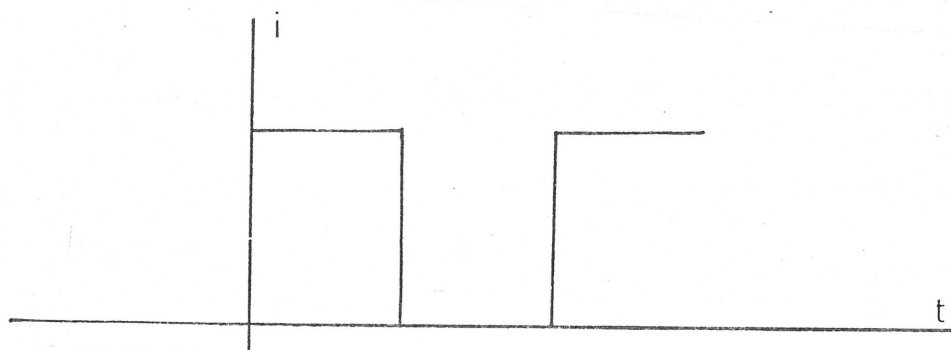
Cette résistance R introduit un terme correctif dans la mesure du potentiel d'électrode :

$$\phi_m = \phi_o + R_x i \quad (1-19)$$

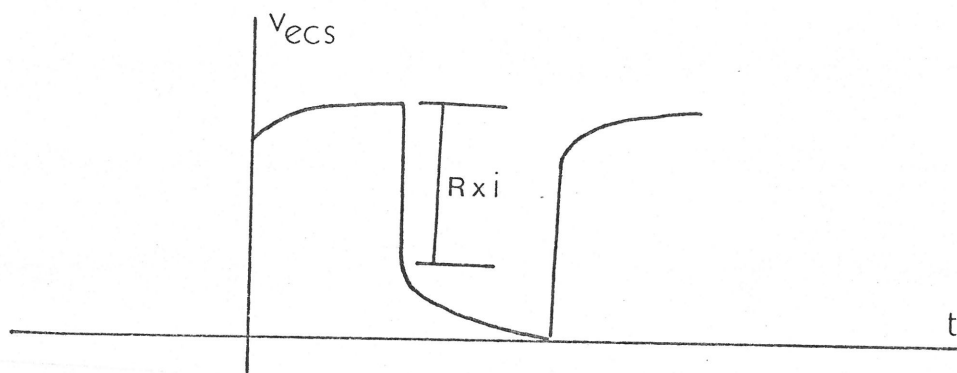
ϕ_m est le potentiel mesuré,

ϕ_o est le potentiel réel.

La mesure de la chute ohmique est posée sur la décharge d'un circuit RC série constitué par R_e et la capacité de double couche. A une impulsion de courant assez brève pour ne pas provoquer de phénomène d'électrolyse irréversible correspond une réponse du potentiel donnée par la figure III



a Impulsion de courant



b Réponse du potentiel

FIGURE 11 - Mesure de la chute ohmique

La chute immédiate du potentiel correspond à la chute ohmique $R_e \times i$. La décroissance lente du potentiel correspond à l'annulation progressive du gradient de concentration dans la double couche.

Des impulsions de courant sont fournies par un générateur Hewlett-Packard 3310 B. Les impulsions de courant et les réponses en potentiel sont lues sur un oscilloscope Tektronix - type 545 A, muni d'un tiroir type CA. Le dispositif expérimental est le suivant :

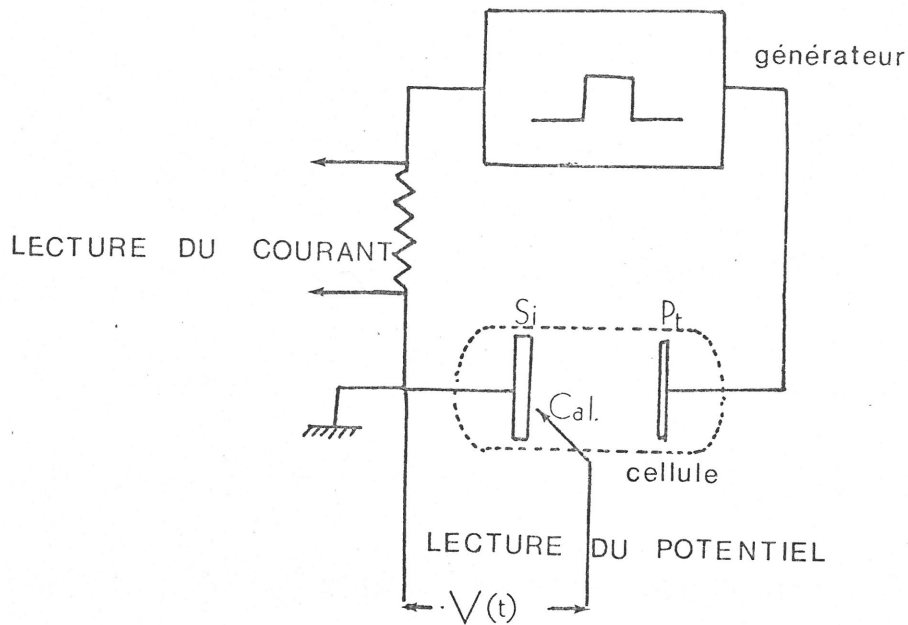


FIGURE 12 - Dispositif de mesure de R_e

La durée des impulsions est de 5ms, leur temps de montée 80 ns.

La mesure de la chute ohmique se fait par point, à vitesse de rotation donnée.

I.2.3.5 - Appareillage employé pour le relevé des courbes courant-tension

Les courbes potentiostationnaires sont relevées à l'aide d'un potentiostat Electronique Appliquée - type PZ 1.

Les courbes potentiocinétiques sont relevées à l'aide d'un potentiostat Beckman - type Electroscam TM 30.

Le potentiostat est muni d'une rampe $V(t)$ synchronisée à un enregistreur qui donne $i(f)$; ceci permet de déduire $i(V)$.

Pour les deux modes de mesures la tension est lue sur un voltmètre numérique.

Le contact de l'électrode à disque tournant est soit un contact à mercure, soit un contact à balai. L'inconvénient du second est sa plus grande usure mécanique.

CHAPITRE II

II.1 - COURBES COURANT-TENSION RELEVÉES SUR ELECTRODES FIXES

La figure 13 montre le relevé courant-tension en représentation (V, Logi) relatif à une électrode verticale fixe schématisée par la figure 13.

En accord avec de précédents articles, le tracé $i = f(V_{ECS})$ apparaît indépendant de la résistivité et de l'orientation du substrat. [2] à [9]

Une agitation de la solution n'a d'influence qu'à partir des valeurs :

$$V_{ECS} = 0.85 \text{ Volt}$$

$$i = 35 \text{ mA/cm}^2$$

L'influence de l'agitation va en augmentant avec les potentiels croissants. Les résultats ne sont pas très reproductibles, ainsi qu'il a été noté au chapitre I.

Vers les faibles potentiels une zone linéaire d'une pente de 0.1 Volt par décade est présente. [2]

En dessous de $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ pour des substrats orientés suivant $\langle 111 \rangle$ et $i = 25 \text{ mA/cm}^2$ pour des substrats orientés suivant $\langle 100 \rangle$ un film brun-jaune apparaît sur la surface du silicium. [2] à [12]

La mesure de la valence de dissolution durant la formation de ce film a donné 2.0 ± 0.2 . [14]

Ce film n'apparaît pas comme une couche de passivation lors de la polarisation anodique.

Laissé sur l'électrode génératrice, il ne réagit pas aux oxydants tels que HNO_3 , H_2O_2 . Si ce même film est enlevé de la surface et placé dans le même mélange oxydant, il se désintègre immédiatement.

L'analyse de la composition de ce film montre qu'il est constitué pour 90% en masse de silicium polycristallin. Des hydrures de silicium sont supposés compléter cette composition. [2], [31], [32]

Il est à remarquer que dans le cas d'une électrode verticale l'observation du film brun-jaune n'apparaît pas sur la courbe courant-tension et doit se faire par des expériences complémentaires.

Dans le cas d'une électrode horizontale, une expérience permet de mettre en évidence la présence du film [8], [9] (voir figure 14). L'intensité à partir de laquelle le film ne se forme plus est alors $i = 55 \text{ mA/cm}^2$ donc nettement supérieure à l'intensité relevée pour une électrode verticale.

Au-dessus de cette intensité, appelée intensité critique i_{crit} aucun film ne se forme sur la surface du silicium. Toutefois il faut se placer à des potentiels de l'ordre de $V_{\text{ECS}} = 3$ Volts au moins si un polissage de la surface est désiré.

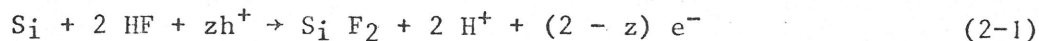
Dans le domaine de potentiel intermédiaire la surface a un aspect "pelure d'orange". Si l'intensité est trop proche de i_{crit} des figures d'attaque apparaissent sur la surface.

II.2 - MECANISMES DE REACTIONS PROPOSES [2] à [12]

L'intensité critique i_{crit} sépare deux types de réactions électrochimiques.

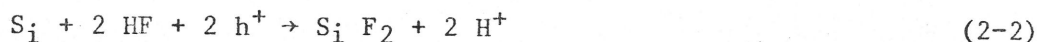
II.2.1 - $i < i_{\text{crit}}$

Un composé instable $\text{Si}_i \text{F}_2$ se forme par la réaction



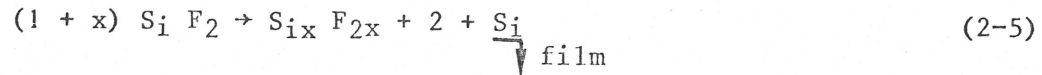
où $0 < z < 4$

La mesure de la valence de dissolution donne pour la réaction la plus probable. [14]



Ce mécanisme est basé sur l'existence d'un excès de molécules de HF au voisinage de la surface du silicium, suivant la représentation de l'interface donnée par la figure 6.

Le difluorosilicate Si F_2 n'a pas été mis en évidence expérimentalement. Il se décompose suivant les réactions chimiques secondaires :



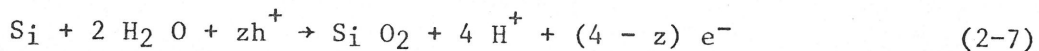
Le tétrafluorosilicate Si F_4 est dissout dans la solution. Il peut réagir avec l'acide fluorhydrique suivant la réaction :



Lorsque l'intensité augmente, le nombre de molécules HF consommées augmente également, par conséquent la quantité de HF au voisinage de la surface diminue.

II.2.2 - i > icrit

Au-dessus de l'intensité critique le silicium réagit avec l'eau suivant la réaction :



$$0 < z < 4$$

La réaction met en jeu des trous et des électrons.

Elle est suivie de la réaction chimique :



qui conduit à la formation de $\text{H}_2 \text{Si F}_6$ stable.

Le processus est contrôlé par la croissance de la couche d'oxyde et l'apport de molécules HF à la surface de l'électrode.

Les processus électroniques dans le silicium peuvent être schématisés de la façon suivante :

Mécanisme de bande de valence



Mécanisme de bande de conduction



où $m = 0, 1, 2, 3.$

On peut supposer que la réaction (2-8) est favorisée aux faibles intensités. Lorsque l'intensité augmente la réaction (2-9) devient plus compétitive.

II.3 - COURBES COURANT-TENSION RELEVÉES SUR ELECTRODES A DISQUE TOURNANT

II.3.1 - COURBES POTENTIOSTATIONNAIRES

Les courbes obtenues se subdivisent en deux classes, suivant l'orientation des substrats. Il n'a pas été observé de différences dans le tracé $i = f(V)$ en fonction de la résistivité des substrats.

Les résultats sont reportés de la façon suivante :

Orientation	Figures
<100>	15 à 20
<111>	21 à 26

Le potentiel à circuit ouvert ($i = 0$) est : $V_{ECS} = - 0.37$ Volt avec une précision de ± 20 mV.

Aux faibles potentiels, $V_{ECS} \leq 0.1$ Volt, le tracé $i = f(V)$ ne dépend ni de l'orientation des substrats ni de la vitesse de rotation de l'électrode, ainsi qu'il est montré sur les figures 27 et 28.

Dans la représentation ($V, \text{Log}i$) adoptée, le tracé est linéaire avec une pente de 0.1 Volt/décade, qui correspond à un coefficient $b = 23 \text{ Volt}^{-1}$.

Au dessus de $V_{ECS} = 0.2$ Volt, l'intensité, à potentiel fixé, dépend de l'orientation du substrat et de la vitesse de rotation, ainsi que le montrent les figures 29 et 30. On remarque que dans le cas d'orientation <100>, la séparation des courbes extrêmes ($\Omega = 0$ et $\Omega = 3000$ rpm) intervient à $V_{ECS} = 0.2$ Volt tandis que dans le cas d'orientation <111> elle n'a lieu que pour $V_{ECS} = 2.3$ Volts.

Dans les deux cas d'orientation, un premier palier d'intensité est observé dans le domaine :

$$0.4 < V_{ECS} < 0.9 \text{ Volt}$$

Un pic d'intensité apparaît pour les substrats orientés $\langle 100 \rangle$ à $V_{ECS} = 0.4 \text{ Volt}$, qui n'existe pas pour les substrats orientés $\langle 111 \rangle$.

Dans une représentation $\left(\frac{1}{i}, \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\right)$, la figure 31 montre qu'au potentiel $V_{ECS} = 0.4 \text{ Volt}$ l'intensité est :

- indépendante de la vitesse de rotation dans le cas d'orientation $\langle 111 \rangle$,
- croissante en fonction de la vitesse de rotation dans le cas d'orientation $\langle 100 \rangle$.

Cette différence de comportement se retrouve à propos de l'intensité du premier palier ; la figure 32 montre, avec le même choix de représentation $\left(\frac{1}{i}, \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\right)$ que dans le cas d'orientation $\langle 111 \rangle$ l'intensité est indépendante de la vitesse de rotation. Dans le cas d'orientation $\langle 100 \rangle$ un saut d'intensité est observé entre $\Omega = 500 \text{ rpm}$ et $\Omega = 1000 \text{ rpm}$. En dehors de ce domaine l'intensité est constante.

Les relations (1-17) et (1-18) (paragraphe I.2.3.3) montrent que le palier n'est pas un palier de diffusion, bien que le pic d'intensité traduise une composante diffusionnelle (figure 32).

De la même façon, lorsqu'on reporte $i(\Omega^{1/2})$ dans une représentation $\left(\frac{1}{i}, \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\right)$ à des potentiels donnés, on observe que l'intensité est constante en

fonction de la vitesse de rotation, ainsi que le montre la figure 33. Ceci indique que des phénomènes d'activation prédominent. L'intensité relative aux substrats $\langle 100 \rangle$ est toujours supérieure à celle correspondant aux substrats $\langle 111 \rangle$, l'écart diminuant quand le potentiel augmente.

La diffusion n'apparaît qu'à partir de $V_{ECS} = 3.5 \text{ Volts}$. Un second palier indépendant de l'orientation est observé.

La figure 34 montre la variation $i(\Omega^{1/2})$ dans la représentation $\left(\frac{1}{i}, \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\right)$. Une droite est observée, en accord avec la relation (1-18).

Cette variation linéaire traduit une cinétique mixte. Le courant i_k équivalent à la réaction électrochimique vaut $i_k = 66 \text{ mA/cm}^2$.

Au dessus de ce palier, l'intensité fluctue.

L'interprétation qui se dégage de ces résultats est que sur l'ensemble du domaine de potentiels étudié les phénomènes sont régis par une cinétique mixte. La relation :

$$i^{-1} = i_k^{-1} + i_d^{-1} \quad (1-18)$$

appliquée au cas présent semble indiquer une cinétique de diffusion rapide. En dessous de $V_{ECS} = 3.5$ Volts, l'inégalité probable

$i_d \gg i_k$, entraîne que le phénomène est alors gouverné par les réactions électrochimiques à l'interface silicium-électrolyte.

La diffusion ne se manifeste qu'à potentiel relativement élevé, lorsque i_d et i_k deviennent comparables.

Cette interprétation est en accord avec les mécanismes théoriques exposés au paragraphe II.2.

En dessous de $i = i_{crit}$ la réaction (2-2) gouverne le processus, la diffusion des molécules HF étant rapide.

Au dessus de $i = i_{crit}$, il ne semble pas qu'il existe une séparation nette entre les réactions (2-2) et (2-7) ainsi qu'il est proposé dans la théorie.

Les réactions (2-2) et (2-7) doivent se produire parallèlement, la réaction (2-7) devenant prépondérante quand l'intensité augmente. La contribution donnée par la réaction (2-2) diminue au profit du mécanisme de croissance de l'oxyde SiO_2 par la réaction (2-7).

II.3.2 - COURBES POTENTIOCINETIQUES

Les relevés potentiocinétiques sont faits dans le domaine de potentiel situé entre 0 et 2 Volts, afin d'étudier de façon complémentaire aux relevés potentiostatationnaires la séparation des deux mécanismes théoriques.

Les relevés sont pratiqués à $\Omega = 0$ et à $\Omega = 1000$ rpm et reportés de la façon suivante :

Orientation	Ω (rpm)	$\frac{\Delta V_{EVS}}{\Delta t}$ (Volt/min)	Figure
<100>	0	6	35
—	—	2.4	36
—	—	1.2	37
<111>	0	6	38 et 39
—	—	2.4	40
<100 >	500	1.2	41
<100 >	1000	6	42
—	—	2.4	43 à 47
—	—	1.2	48 à 50
—	—	0.6	51
<111>	1000	6	52 et 53
<111>	1000	2.4	54

TABLEAU 4 - Relevés potentiocinétiques

Un phénomène d'hystérésis apparaît sur les tracés.

L'écart entre les relevés obtenus en montée et ceux obtenus en descente de potentiel est d'autant plus important que la vitesse de balayage $\frac{\Delta V_{ECS}}{\Delta t}$ est plus importante.

A la plus faible vitesse de balayage (figure 51) l'écart n'existe pratiquement que jusqu'à $V_{ECS} = 0.5$ Volt.

L'explication de cet écart peut résider dans la formation du film brun-jaune avant le palier. Ce film présente une résistance. A potentiel fixé, le courant sera plus faible lors d'une montée quand une couche se forme à la surface que lors d'une descente où aucune couche ne s'est formée.

L'augmentation du courant de palier avec la vitesse de rotation peut s'expliquer par l'intermédiaire des courants de convection dans la couche hydrodynamique qui entraînent une partie du composé instable $S_i F_2$ loin de l'électrode. Les réactions secondaires (2-3) à (2-6) se produisent alors dans l'électrolyte loin de la surface. Le film est moins épais et offre moins de résistance.

La résistance du film semble également masquer l'effet diffusional traduit par la présence du pic d'intensité observé sur les substrats orientés <100>.

La différence observée entre les substrats orientés <100> et <111> à propos des courbes potentiostatationnaires est également présente dans le cas de voltammétrie cyclique. Ce comportement a probablement son origine dans

les différences des énergies d'activation des sites dans les plans $\{100\}$ et $\{111\}$.

II.4 - POINTS ACQUIS PAR L'ETUDE DES COURBES COURANT-TENSION

Une cinétique mixte de réaction dans le domaine de polarisation anodique est observée.

Dans la zone de Tafel, la cinétique apparaît gouvernée par les processus d'activation et ne semble pas dépendre de l'orientation du monocristal.

Une différence de cinétique est relevée, hors de la zone de Tafel, suivant l'orientation du substrat, les réactions étant toujours gouvernées par des processus d'activation.

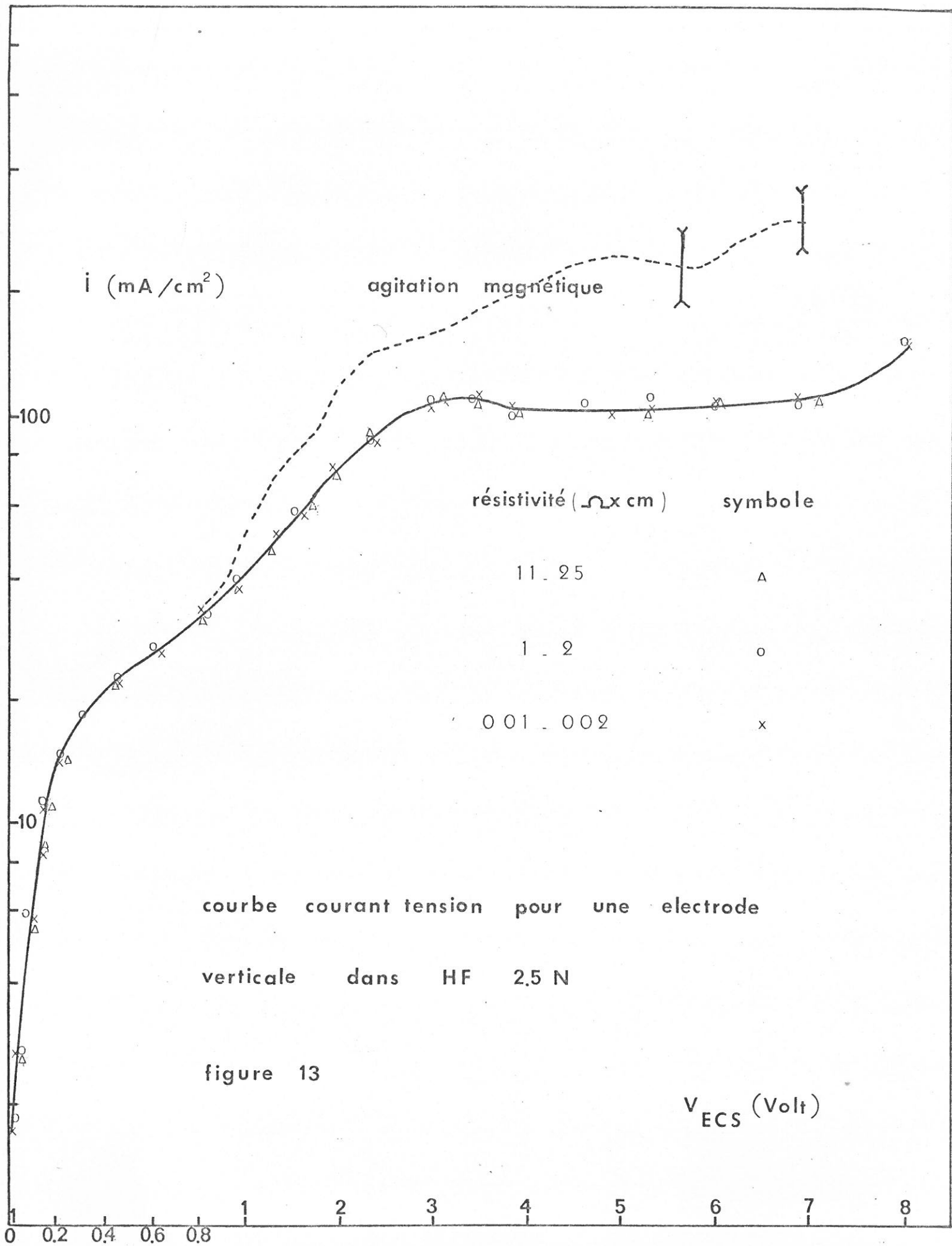
Les effets diffusionnels sont en apparence rapides, et ne sont mis en évidence que lors d'un premier palier d'intensité sur les substrats orientés $\langle 100 \rangle$, et sur un second palier indépendant de l'orientation.

La théorie proposée est en accord avec l'expérience tant que l'intensité est inférieure à celle du premier palier, qui coïncide avec l'intensité critique.

L'intensité critique ne constitue pas une séparation entre deux mécanismes mais se trouve être plutôt un seuil au-delà duquel deux types de réactions sont en parallèle.

Toutefois, le détail des mécanismes de réaction n'est pas élucidé par l'étude de ces courbes.

D'une façon analogue à celle pratiquée dans l'étude de l'interface Metal-electrolyte, [34], [35], [37] des mesures d'impédance de réactions sont faites pour apporter un complément d'informations sur le mécanisme de réactions dans la zone de Tafel, où le processus semble le mieux défini.



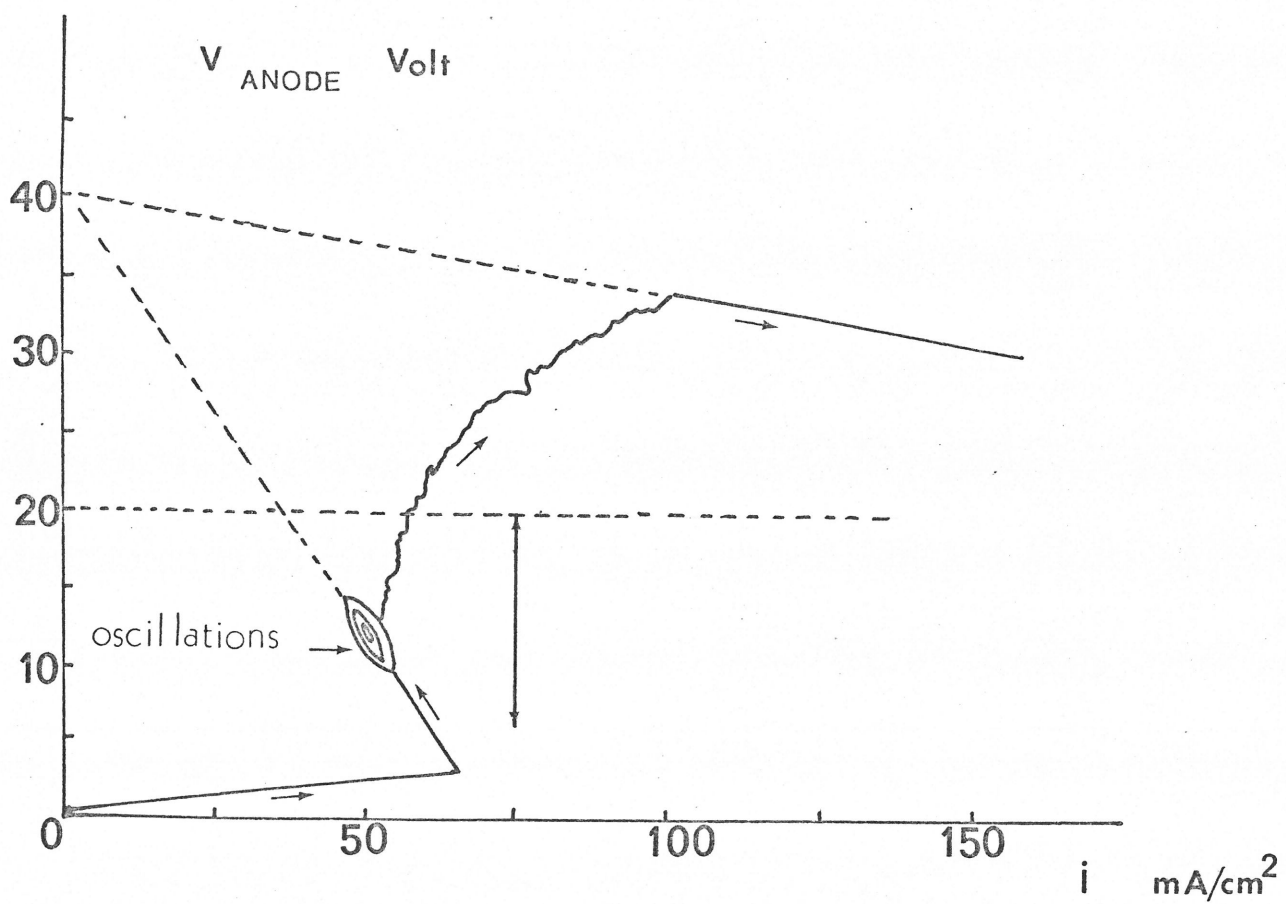
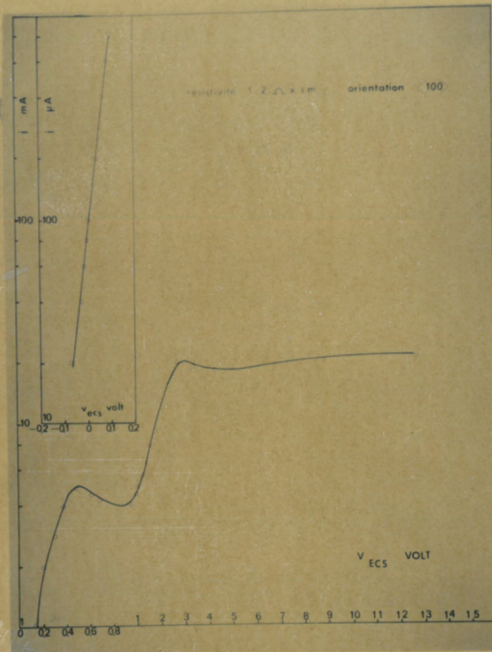
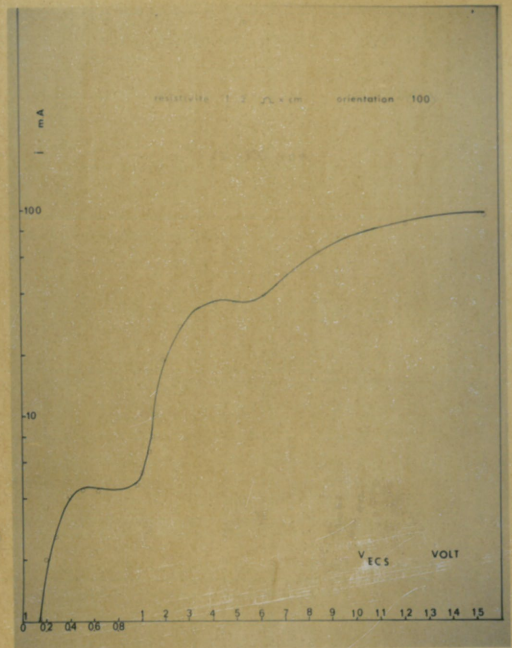


figure 14

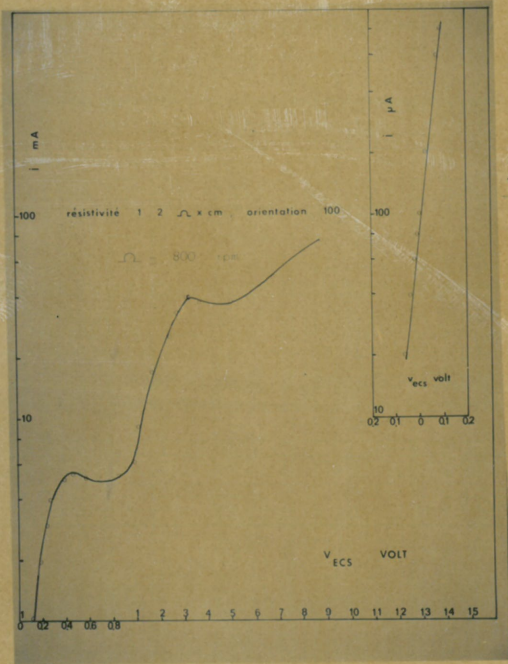
REFERENCE [9]



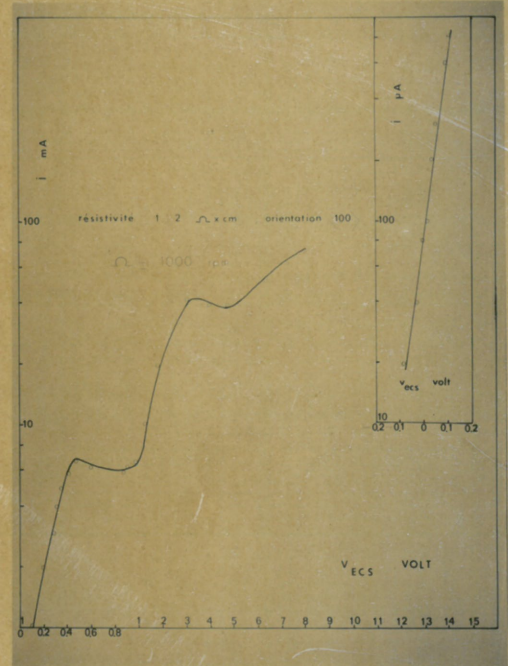
15



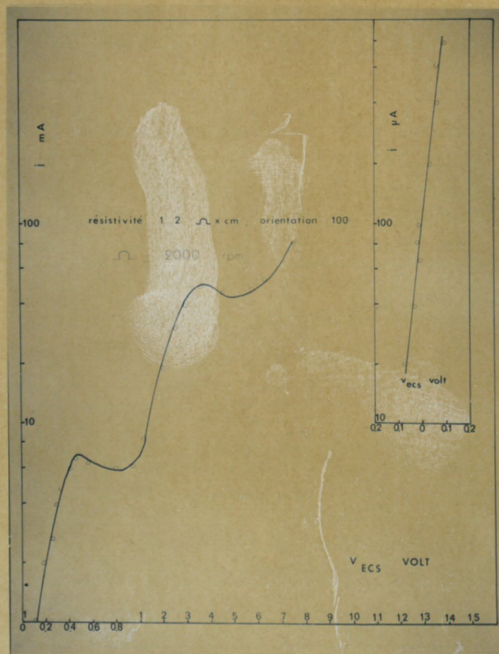
16



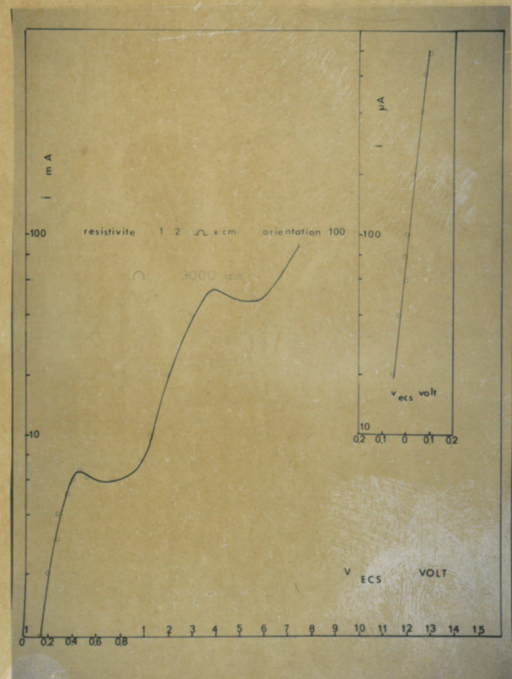
17



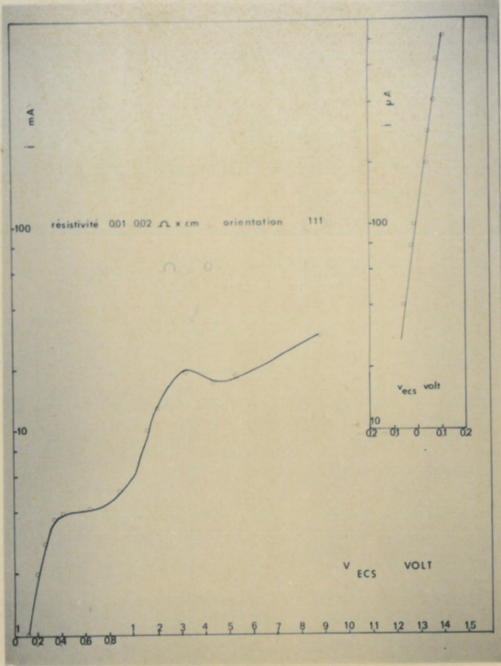
18



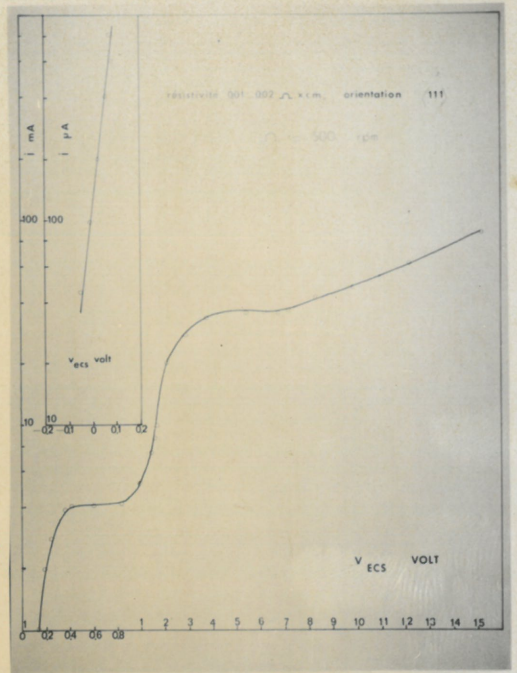
19



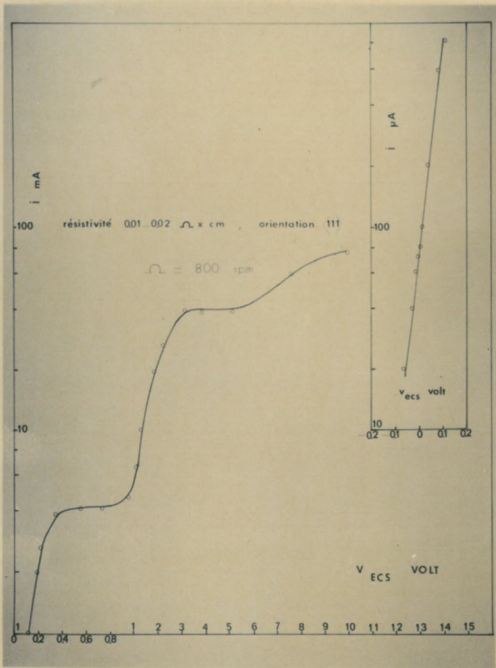
20



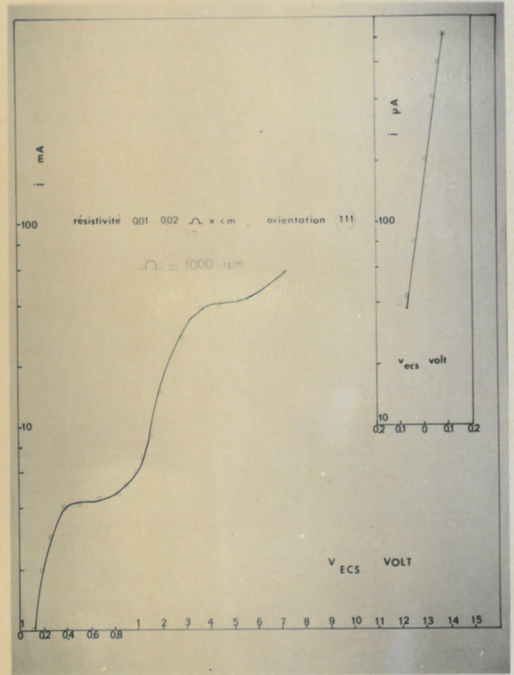
21



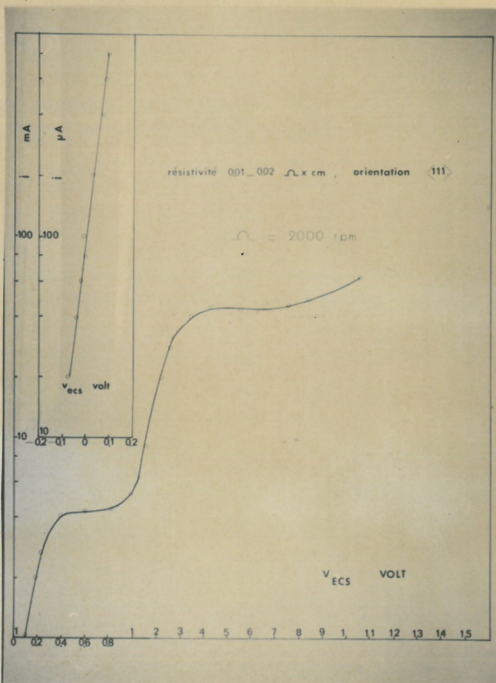
22



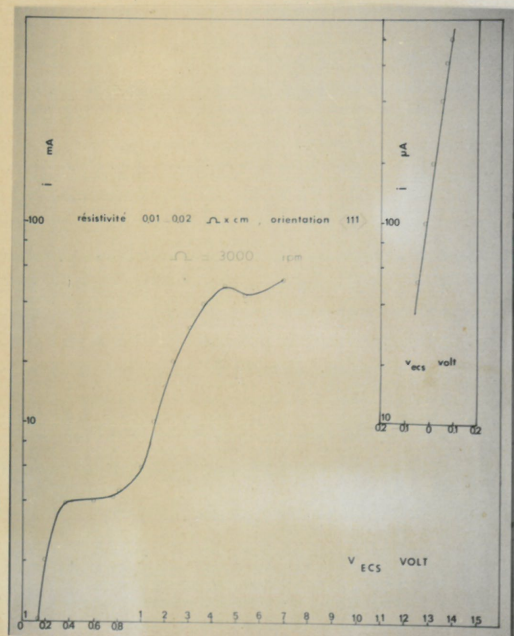
23



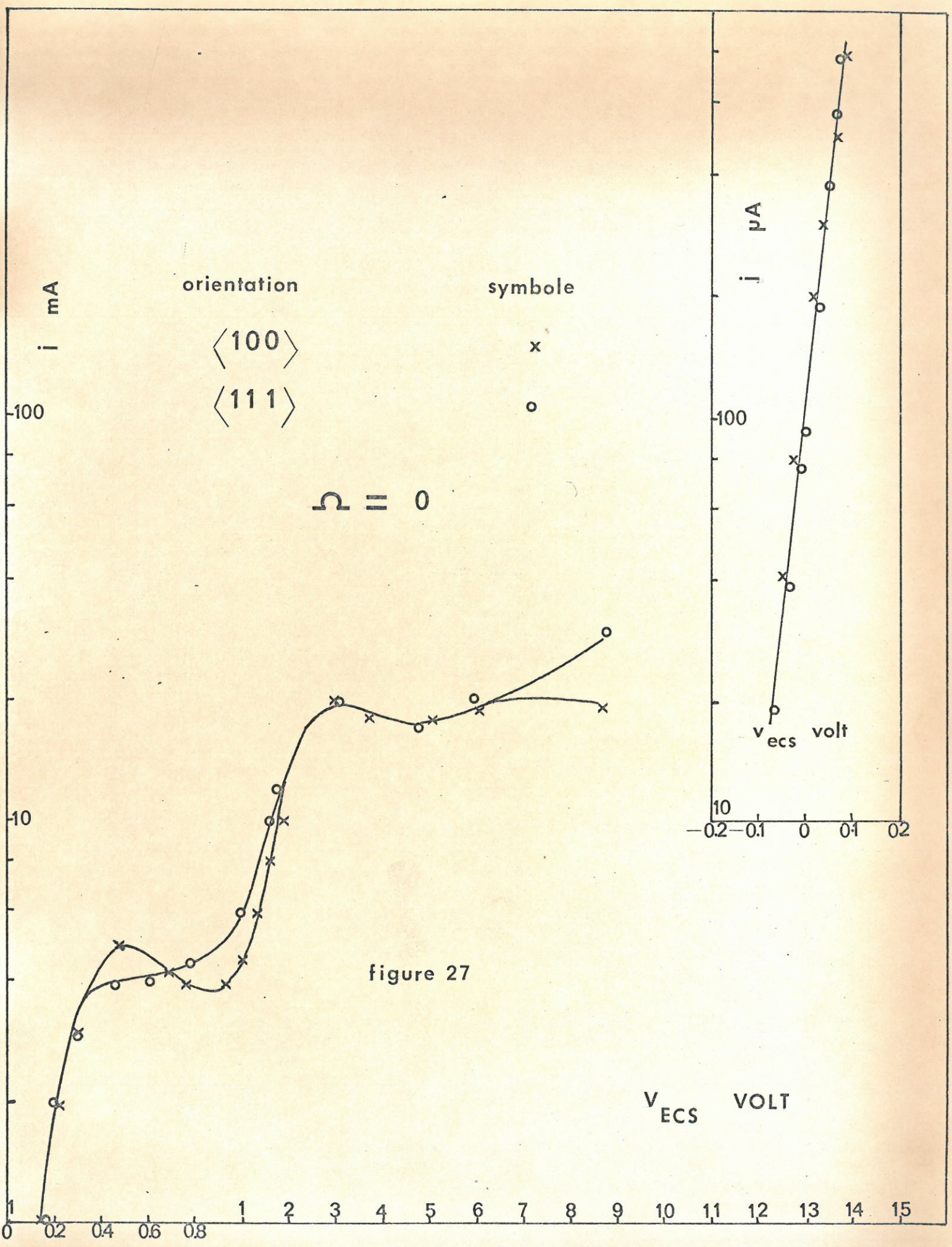
24



25



26



orientation

symbole

$\langle 111 \rangle$

o

$\langle 100 \rangle$

x

i
mA

$\Omega = 3000$ rpm

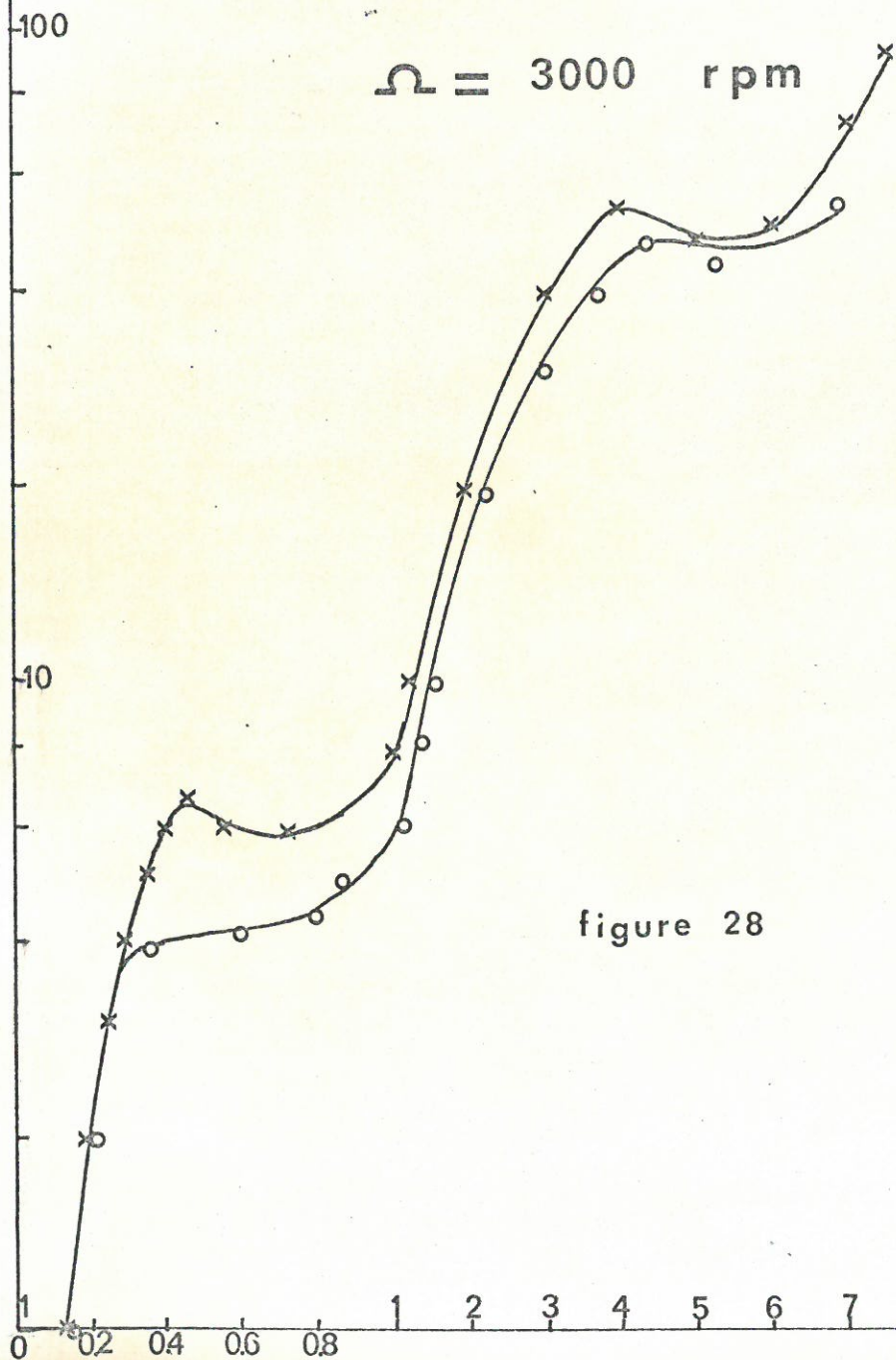
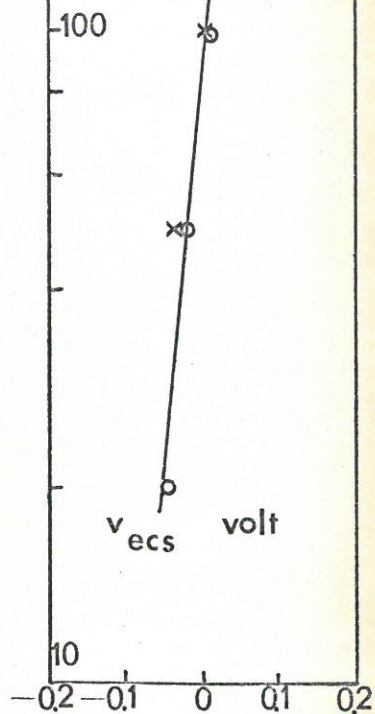
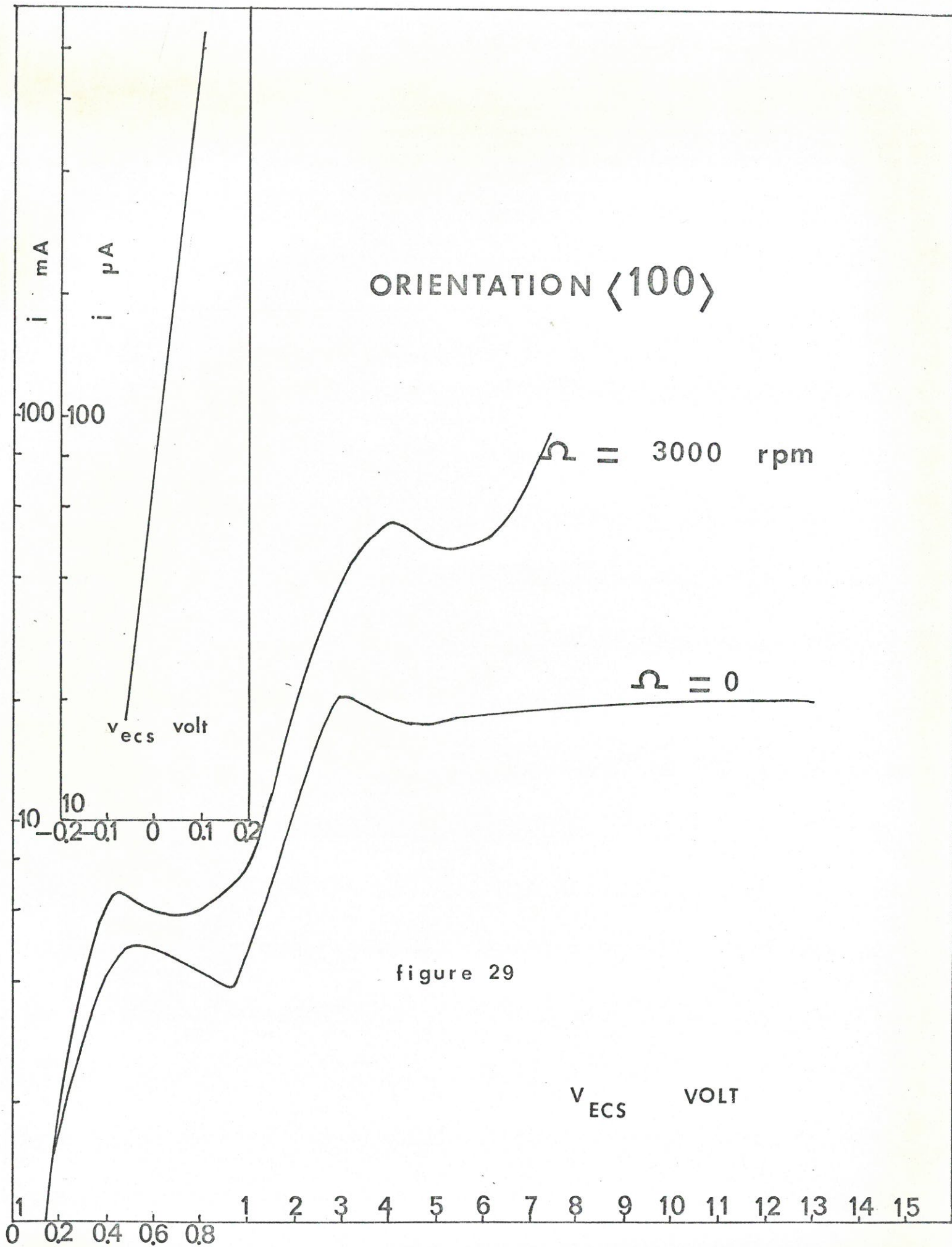


figure 28

V_{ECS} VOLT

i
 μ A





ORIENTATION $\langle 111 \rangle$

i mA

100

10

0 0.2 0.4 0.6 0.8 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15

$\Omega = 3000$ rpm

$\Omega = 0$

figure 30

V_{ECS} VOLT

i μA

100

v_{ecs} volt

-0.2 -0.1 0 0.1 0.2

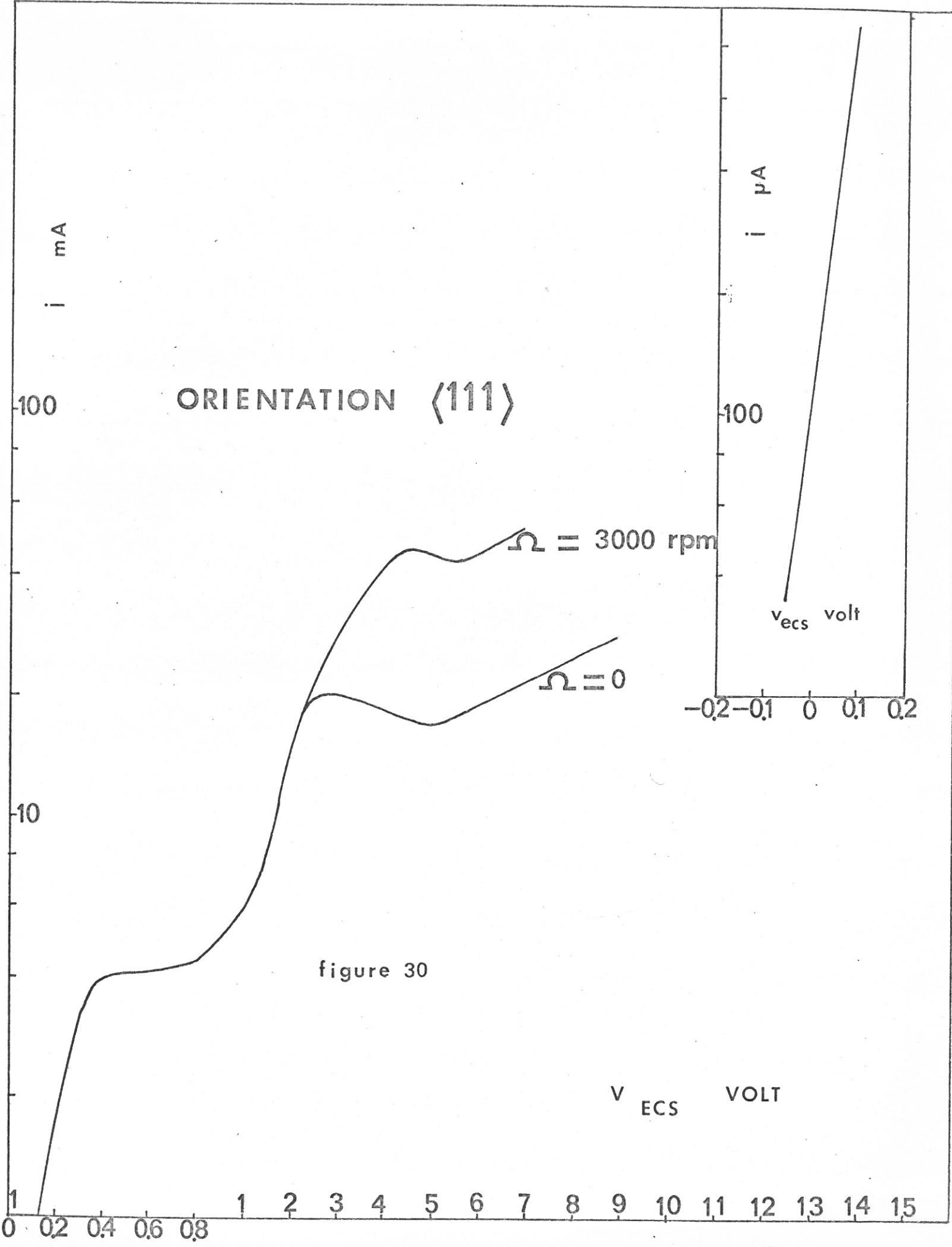


FIGURE 31

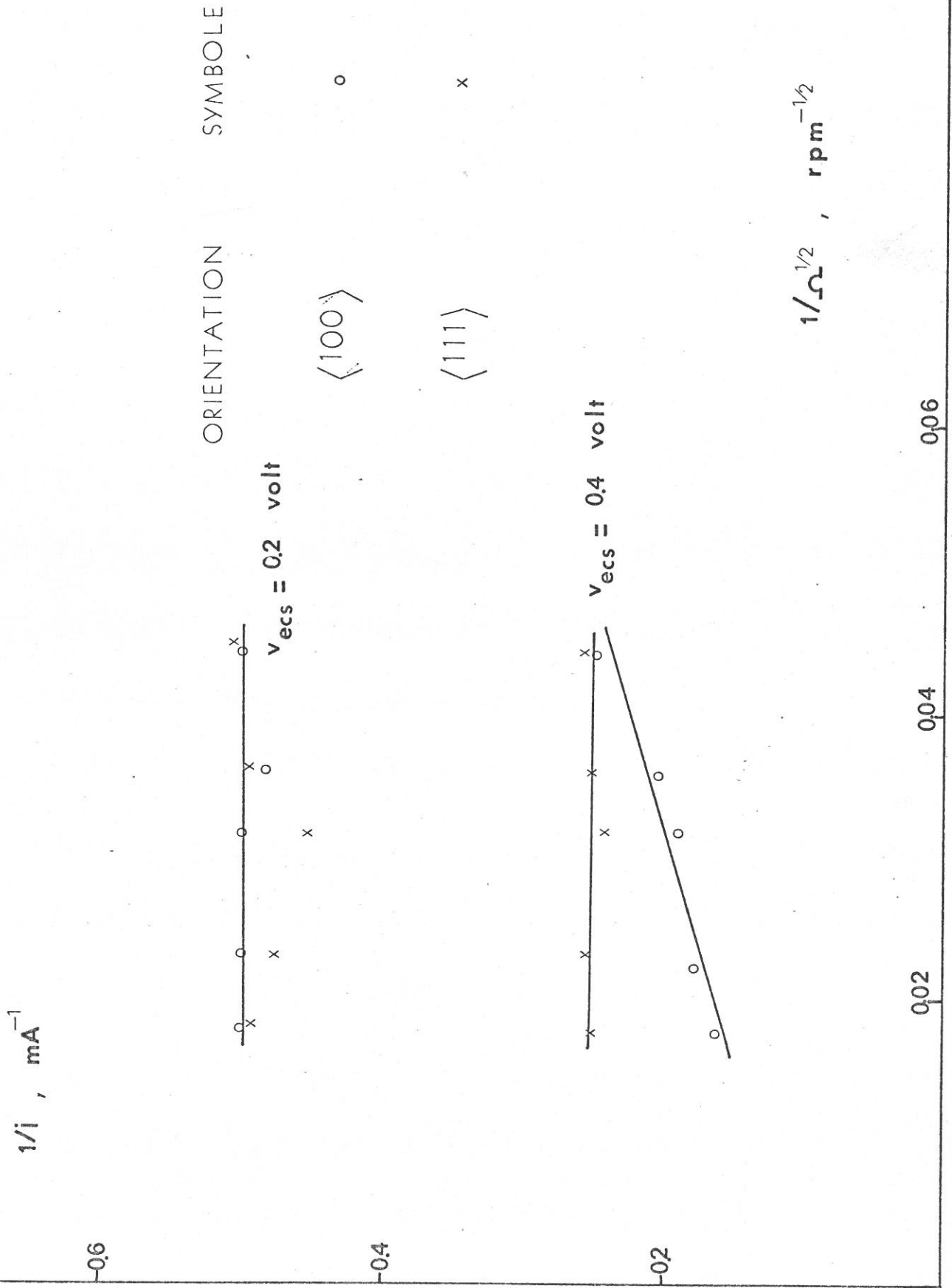


FIGURE 32

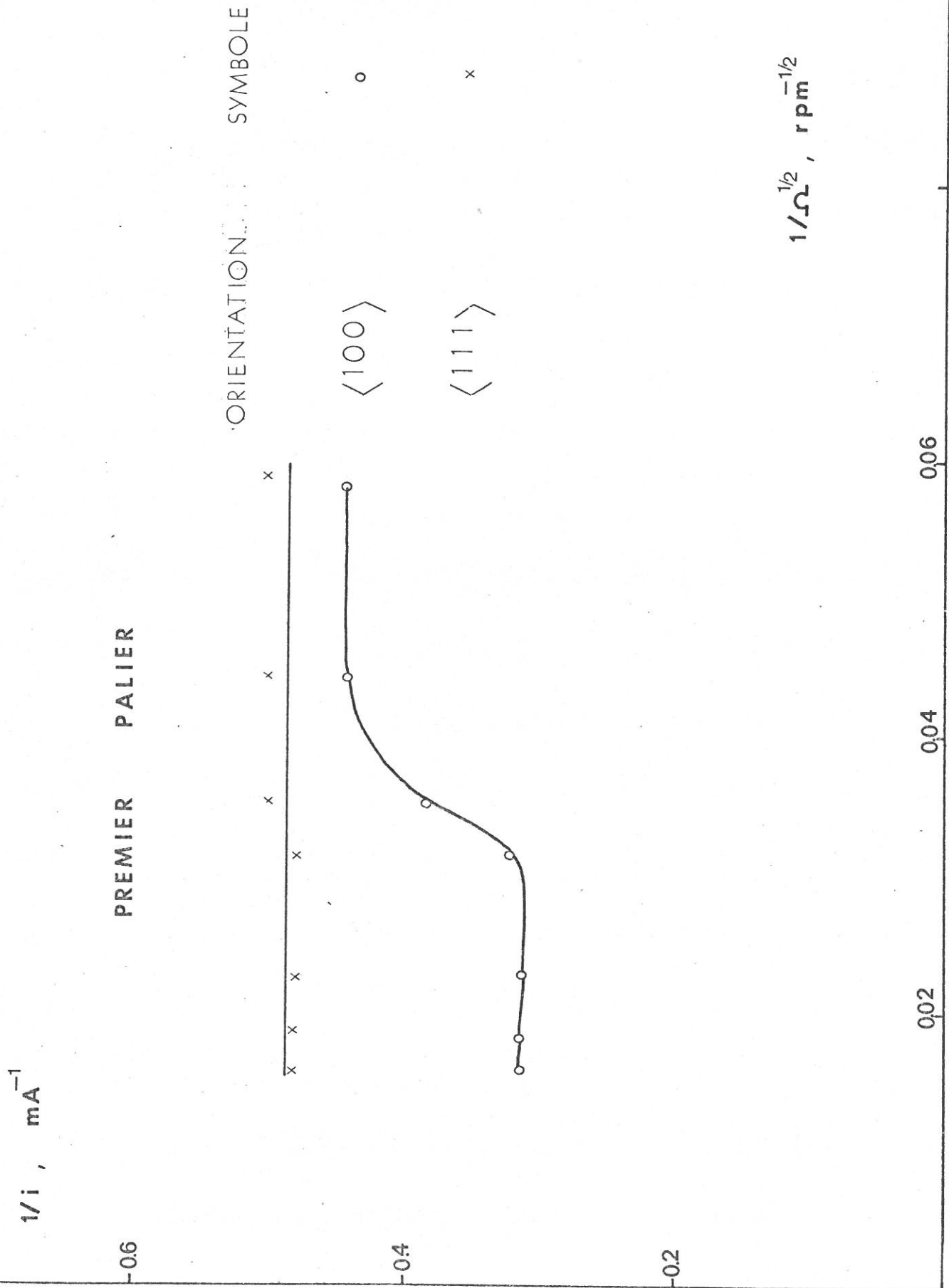


FIGURE 33

$1/i$ mA⁻¹

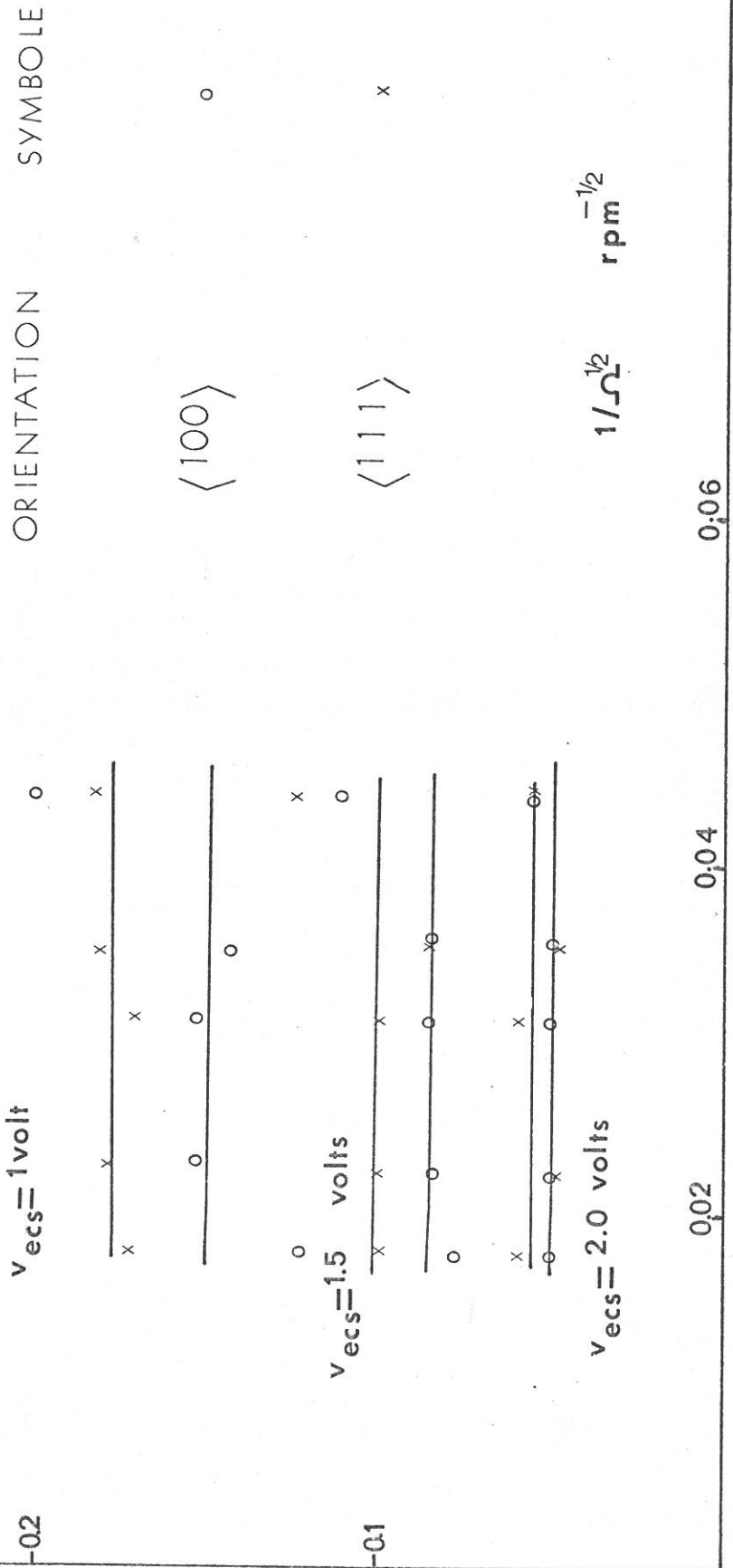


FIGURE 34

$1/i \text{ mA}^{-1}$

SECOND PALIER

-0.04

-0.02

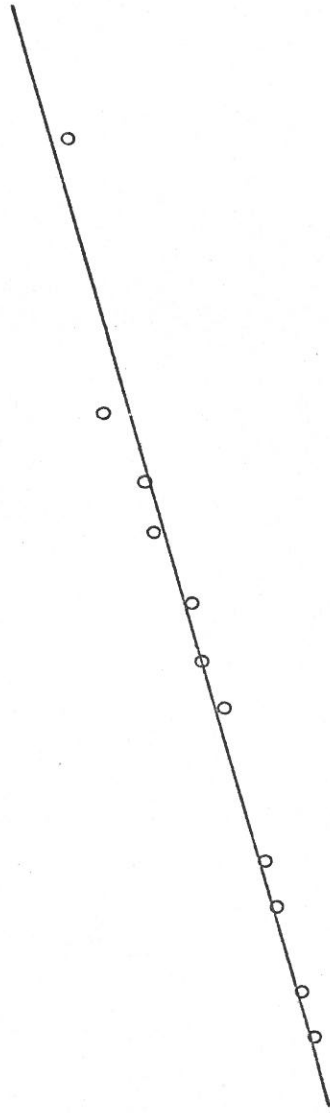
$1/\Omega^{1/2} \text{ rpm}^{-1/2}$

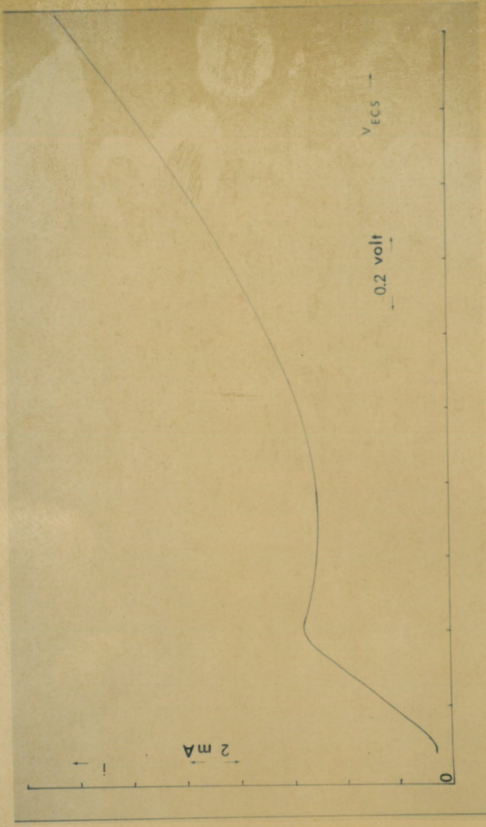
0.02

0.04

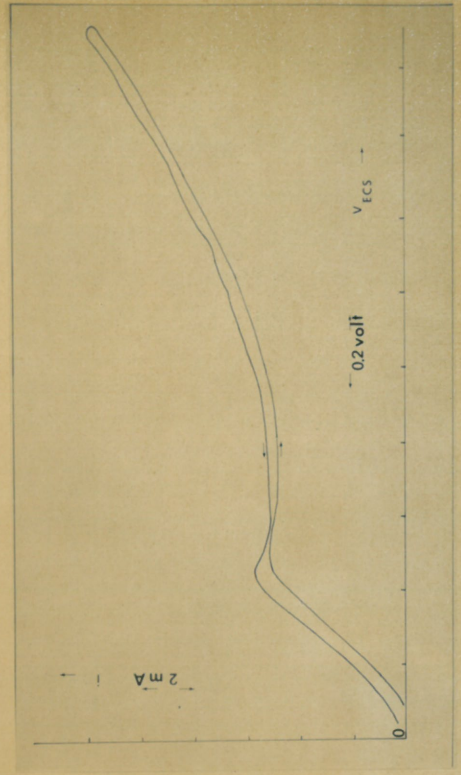
0.06

0.08

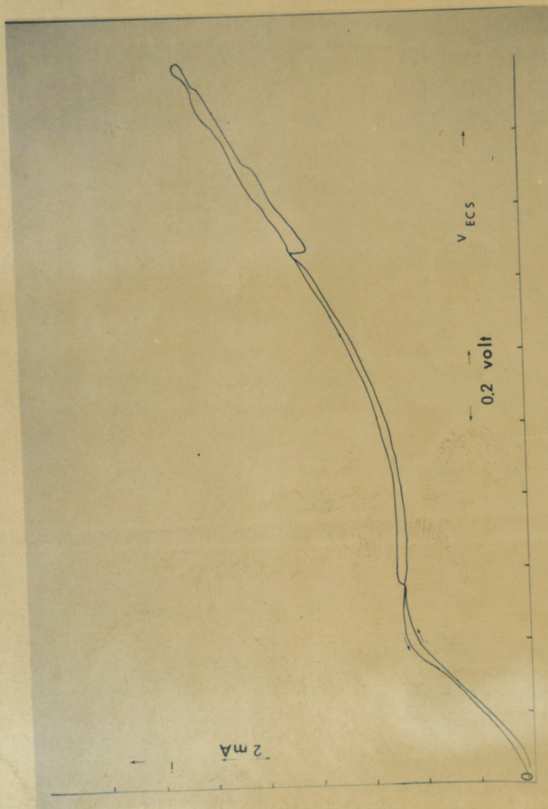




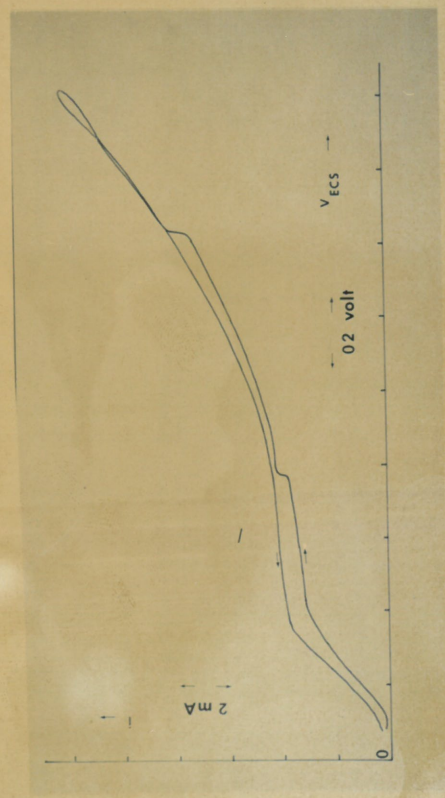
35



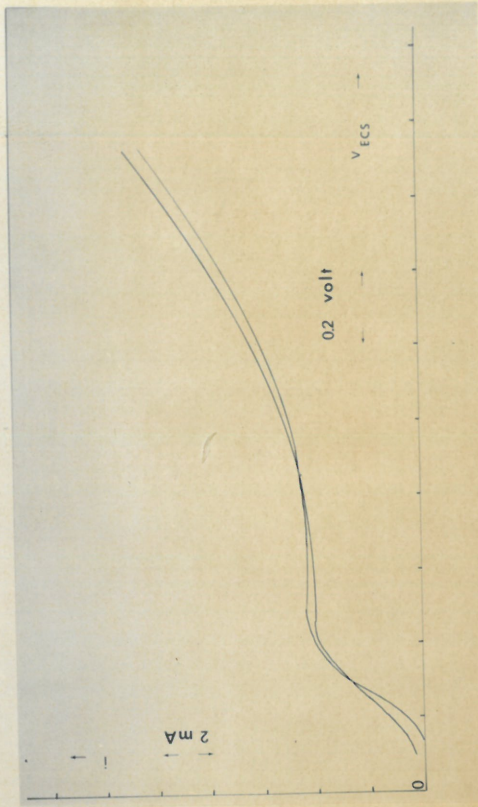
36



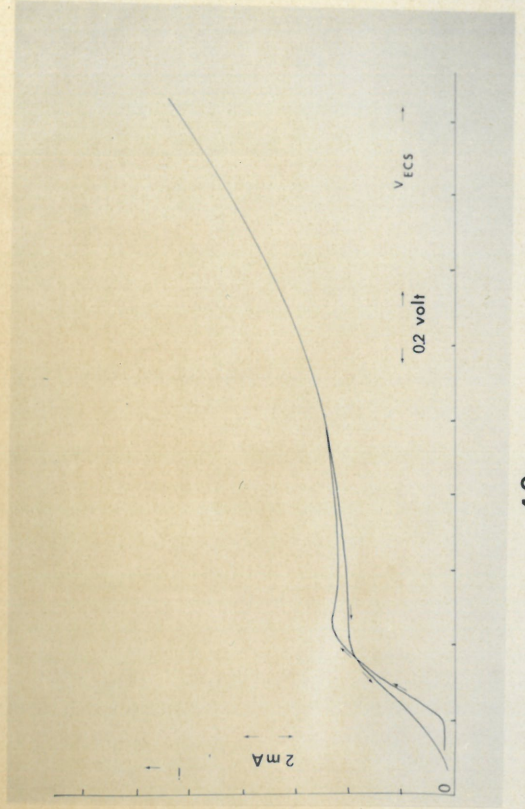
37



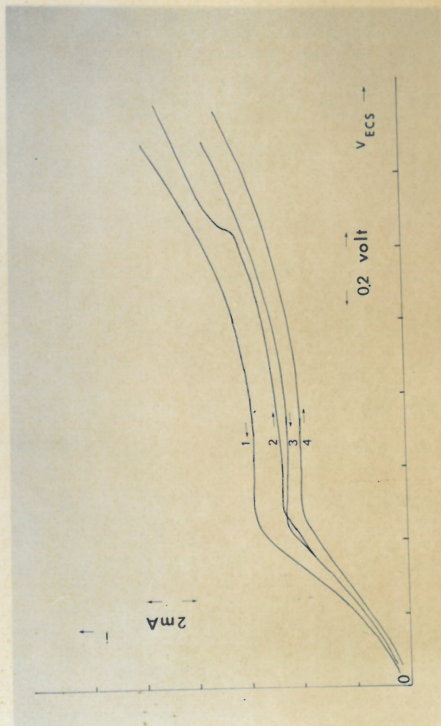
38



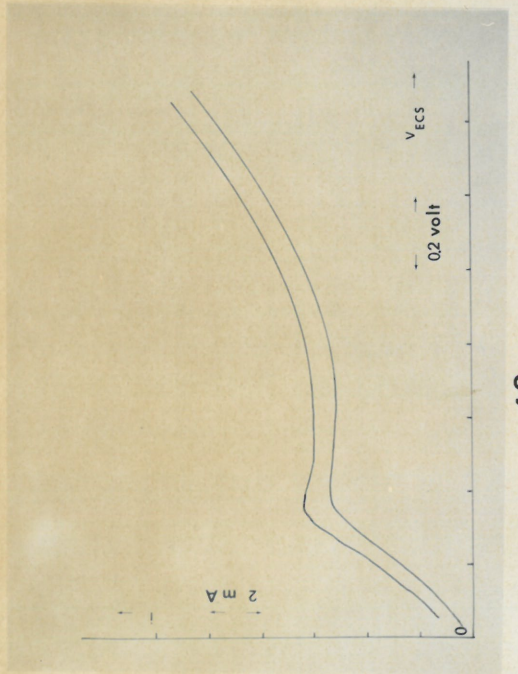
39



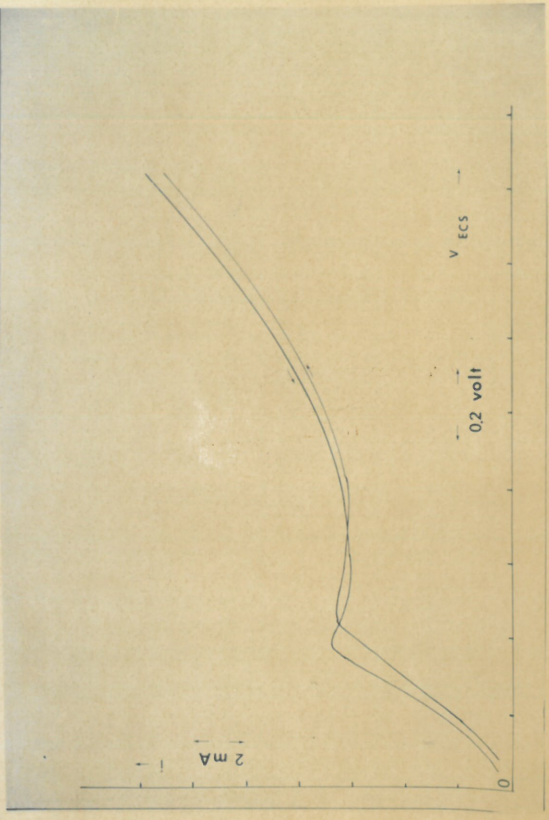
40



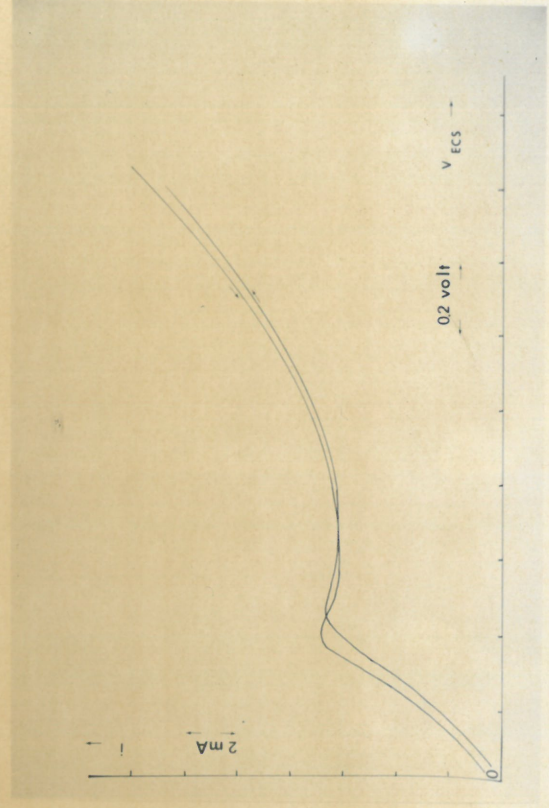
41



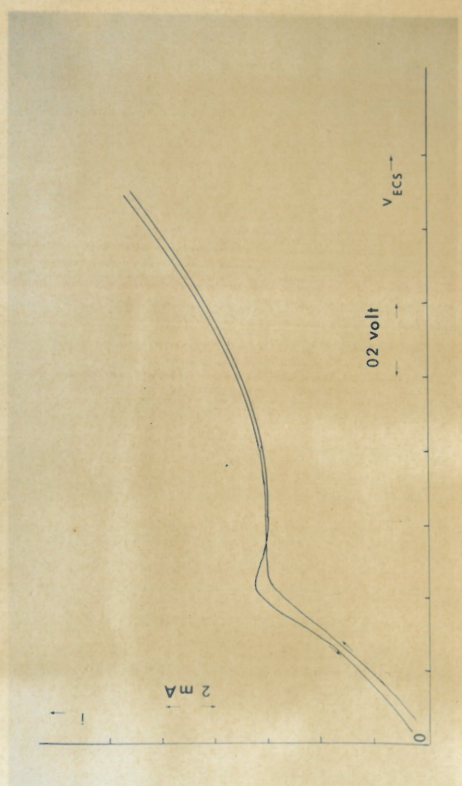
42



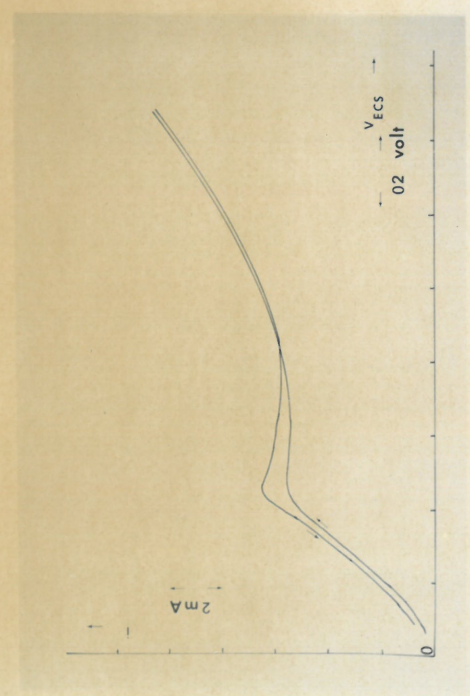
43



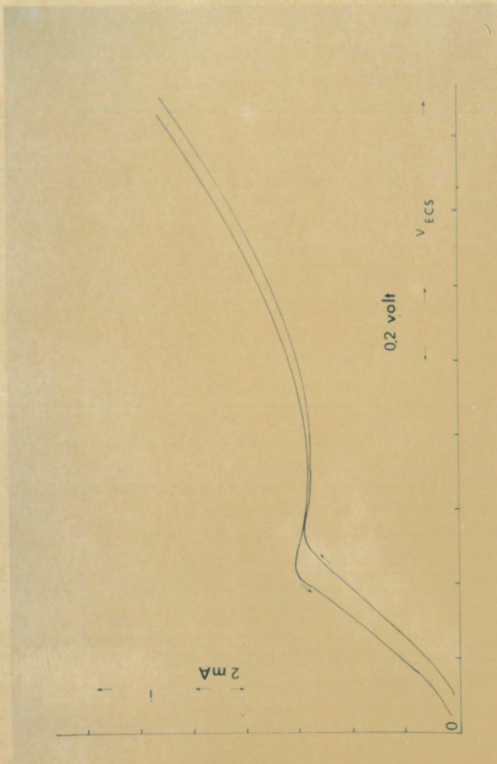
44



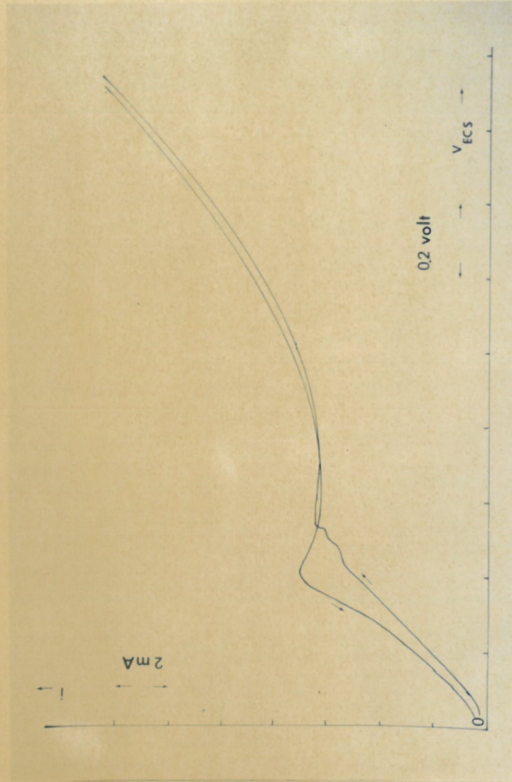
45



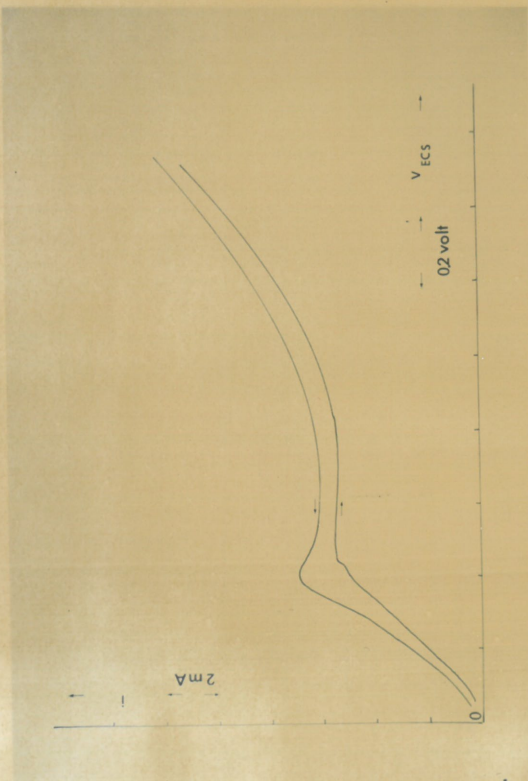
46



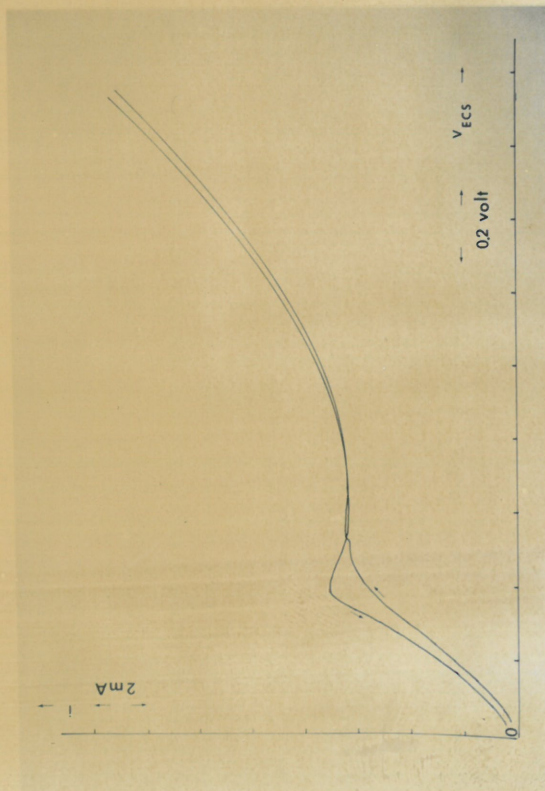
47



48



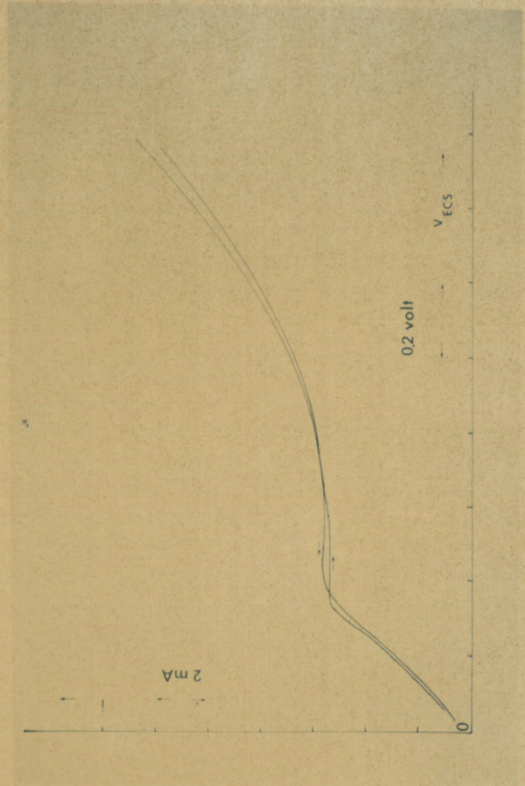
49



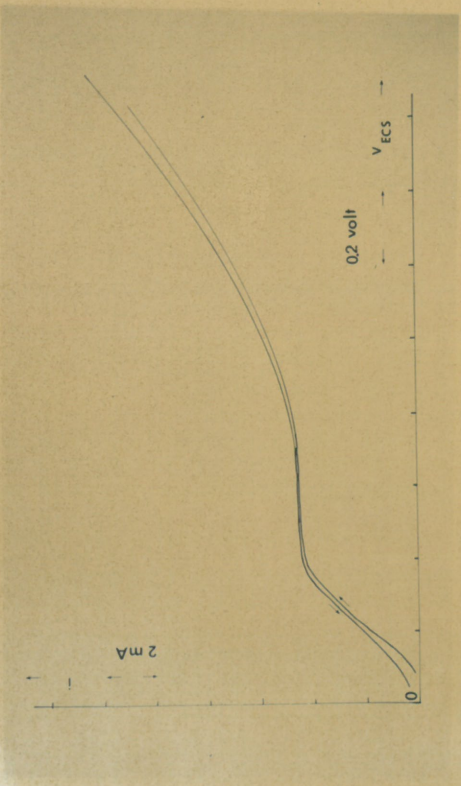
50



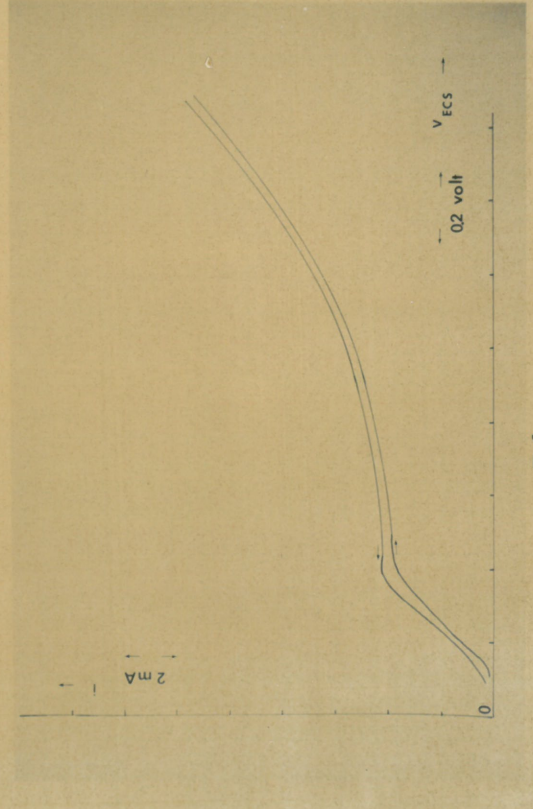
51



52



53



54

CHAPITRE III

IMPEDANCES DE REACTION. APPLICATION A L'ELECTRODE SEMI-CONDUCTRICE

III.1 - IMPEDANCES FARADIQUES [37]

Le courant i qui traverse la cellule est fonction :

- du potentiel d'électrode V ,
- des concentrations C_i des espèces présentes en solution aussi bien qu'absorbées à la surface de l'électrode,
- des coefficients de recouvrement θ_i qui traduisent les concentrations à la surface de l'électrode.

D'une façon très générale, on a donc :

$$i = i(V, C_i, \theta_i) \quad (3-1)$$

Le comportement dynamique de C_i et de θ_i satisfait les équations :

$$\frac{d C_i}{dt} = D_i \nabla C_i + \Sigma k_i C_i \quad (3-2)$$

$$\frac{d \theta_i}{dt} = \Sigma K_i \theta_i \quad (3-3)$$

où D_i sont les coefficients de diffusion

k_i les constantes relatives aux réactions chimiques

K_i les constantes relatives aux réactions électrochimiques

Si, autour d'un point de polarisation \bar{V} une variation sinusoïdale \tilde{V} de faible amplitude est imposée, le système présente alors une impédance dont l'inverse est donné par l'équation :

$$\frac{d_i}{dV} = \left(\frac{\partial i}{\partial V} \right)_C + \left(\frac{\partial i}{\partial C} \right)_\theta \frac{d_C}{dV} + \left(\frac{\partial i}{\partial \theta} \right)_C \frac{d_\theta}{dV} \quad (3-4)$$

L'impédance faradique est obtenue en linéarisant le système d'équations (3-2) à (3-4).

Cette impédance Z_f apparaît dépendante de la pulsation ω .

Lorsque ω est suffisamment grand devant l'inverse des temps de relaxation de C_i et de θ_i , seuls les processus de transfert de charges suivent les variations du potentiel.

L'impédance ne conserve qu'un terme résistif appelé résistance de transfert, désigné par R_t .

Lorsque ω est de l'ordre de grandeur de l'inverse des temps de relaxation de C_i et de θ_i , des termes réactifs apparaissent.

Quant $\omega \rightarrow 0$, Z_f tend vers une limite qui est la pente $\frac{dV}{di}$ de la courbe courant-tension.

III.2 - CAPACITE DE DOUBLE COUCHE [35]

Si l'on se réfère à la figure 6 représentant l'interface $S_i / HF 2.5 N$, on conçoit que la double couche puisse se comporter comme un condensateur dont la capacité vaut :

$$C_d^{-1} = C_n^{-1} + C_g^{-1} \quad (3-5)$$

où C_n désigne la capacité de la couche de Helmholtz,

et C_g désigne la capacité de la couche de Gouy.

Cette capacité C_d se met en parallèle sur l'impédance faradique.

Le concept de capacité de double couche peut être mis en question quand l'interface est le siège de réactions chimiques et électrochimiques.

Si la capacité C_d est indépendante de la fréquence, le modèle traduisant les variations $Z(\omega)$ est donné par le schéma. [35]

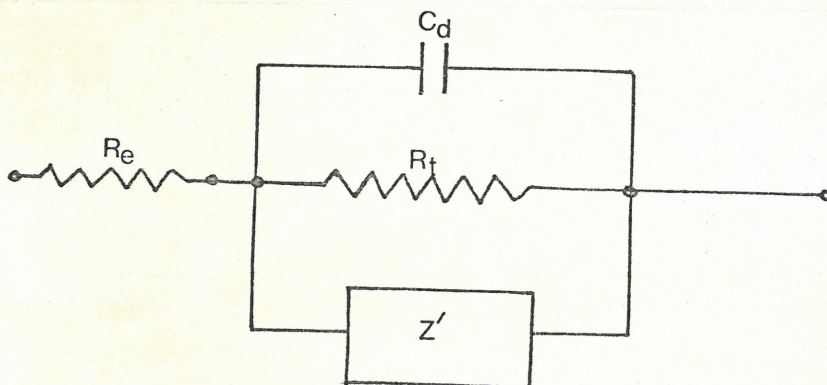


FIGURE 55 - Modèle d'impédance d'électrode

où R_e désigne la résistance de l'électrolyte.

III.3 - APPLICATION A UN SEMICONDUCTEUR

L'application d'une polarisation continue entraîne un comportement purement résistif du silicium, ainsi qu'il est montré au paragraphe I.1.2.2.

Le passage d'un courant alternatif de faible amplitude superposé au courant continu dû à la polarisation révèle une impédance Z_{Si} dont le comportement diffère de celui d'une résistance. [3]

Le modèle le plus général d'interface lors de réactions sur une électrode de silicium est donc le suivant :

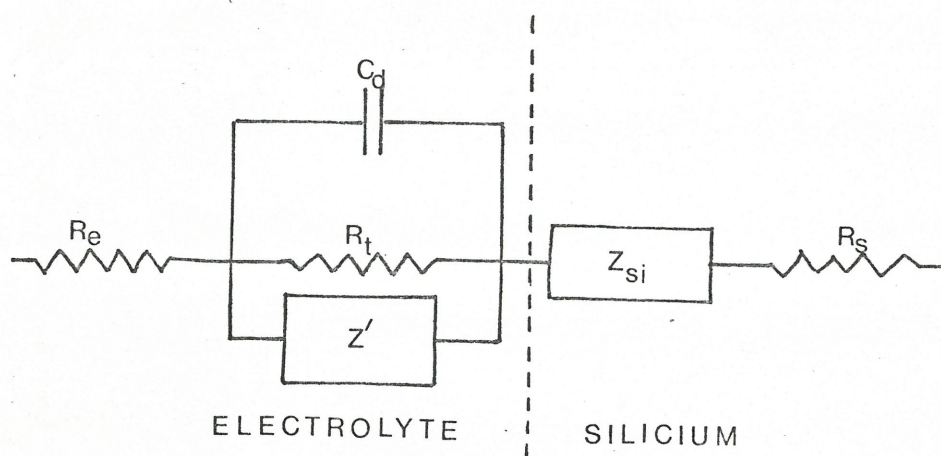


FIGURE 56 - Modèle d'interface Silicium-electrolyte

R_s désigne la résistance du substrat.

La définition d'un modèle théorique pour Z_{Si} passe par l'intermédiaire de deux notions essentielles :

- la courbure des bandes d'énergie résultant de la polarisation qui entraîne, dans le silicium, l'existence d'une zone de charge d'espace de surface dont les propriétés électriques diffèrent de celles du matériau en volume, [5] à [7]
- la présence de niveaux d'énergie dans la bande interdite, appelés états de surface, résultant de la rupture de périodicité du réseau cristallin. [6] - [2] à [3]

Lorsque les porteurs majoritaires sont accumulés en surface, la zone est dite d'accumulation.

Lorsque la polarisation repousse les porteurs majoritaires, la zone est dite de désertion.

Les types de zone dépendent du type de dopage du silicium et de la polarisation, anodique ou cathodique, ainsi que le montre les figures 57a, b, c, d.

La figure 57a montre le cas d'un silicium de type P dans le cas de polarisation anodique ; il s'agit d'une zone d'accumulation.

Les états de surface se caractérisent par : [9]

- leur position en énergie,
- leur distribution,
- leur durée de vie, ou temps de relaxation,
- leurs sections efficaces de capture des électrons σ_e et des trous σ_h .

Sur une surface atomiquement propre, les états dits de Tamm ont une densité de l'ordre de 10^{15} cm^{-2} , correspondant à un état par atome de surface. En fait deux grandes catégories d'états de surface peuvent être distinguées par l'intermédiaire des temps de relaxation, ainsi que le montre la figure 58.

Dans le cas d'une surface oxydée, à l'interface Silicium-oxyde se trouvent des états de surface rapides, dont le temps de relaxation est inférieur à 10^{-3} seconde.

A la surface de l'oxyde se trouvent des états lents, dont le temps de relaxation varie de quelques secondes à plusieurs heures.

Dans le domaine compris entre la milliseconde et la seconde se trouvent des états dits intermédiaires, rarement trouvés expérimentalement.

Les densités expérimentalement relevées pour des états rapides varient entre 10^{11} et $10^{13} \text{ cm}^{-2} \times \text{eV}^{-1}$. [23] à [29]

Le concept d'états de surface lents appliqué au silicium en milieu fluorhydrique est actuellement purement hypothétique.

L'approche théorique adoptée pour traiter l'impédance de l'interface S_i -electrolyte est la théorie quasi-statique, [5] basée sur les hypothèses suivantes :

1. Aucune réaction électrochimique ne modifie l'interface au cours du temps.
2. Aucun phénomène de relaxation des porteurs n'introduit de dispersion en fréquence dans la zone de charge d'espace.

L'hypothèse 2 est justifiée si la zone de charge d'espace est une zone d'accumulation étroite où des modifications de la configuration d'équilibre au cours du temps ne se produisent pas tant que la fréquence n'est pas de l'ordre de l'inverse du temps de relaxation des porteurs majoritaires.

Dans le cas d'une zone de désertion la diffusion des porteurs minoritaires fait obstacle à la théorie quasi-statique lorsque la fréquence est de l'ordre de l'inverse du temps de diffusion. [6], [17]

La théorie quasi-statique est pour une raison analogue difficilement applicable aux états de surface rapides, les temps de relaxation de ces derniers étant de l'ordre de l'inverse des fréquences de mesures utilisées.

L'impédance se calcule à partir de l'équation de Poisson appliquée à la zone de charge d'espace

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon_{Si}} \quad (3-6)$$

où $\rho(x)$ est la densité de charge, donnée par :

$$\rho(x) = q [p(x) - n(x) + N_D - N_A] \quad (3-7)$$

et ϵ_{Si} est la permittivité diélectrique du silicium.

La statistique de Maxwell - Boltzmann donne, pour les concentrations en porteurs :

$$n(x) = n_0 e^{\frac{q}{kT} [\phi(x) - \phi_B]} \quad (3-8)$$

$$p(x) = p_0 e^{\frac{-q}{kT} [\phi(x) - \phi_B]} \quad (3-9)$$

n_0 et p_0 désignant les concentrations en électrons et en trous hors de la zone de charge d'espace.

ϕ_B désigne le potentiel interne du semi-conducteur.

L'équation de Poisson s'intègre avec la condition :

$$\frac{d\phi}{dx} = 0 \quad \text{quand} \quad \phi = \phi_B$$

En posant $y = \frac{q}{kT} (\phi - \phi_B)$ (3-10)

l'intégration donne :

$$\frac{d\phi}{dx} = \pm \sqrt{\frac{2 kT}{\epsilon_{Si}} [p_0 (e^{-y} - 1) + n_0 (e^y - 1) - y (N_D - N_A)]} \quad (3-11)$$

En désignant par θ_S le potentiel de surface, et en posant :

$$y = \frac{q}{kT} (\phi_s - \phi_B) \quad (3-12)$$

et

$$\lambda = \left(\frac{p_0}{n_0} \right)^{1/2} \quad (3-13)$$

Le champ électrique en surface vaut alors :

$$E_S = \pm \frac{kT}{q L_D} F(y, \lambda) \quad (3-14)$$

où L_D est la longueur de Debye, et vaut :

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_{Si} kT}{2 q^2 n_i}} \quad (3-15)$$

$$F(y, \lambda) = [\lambda (e^{-y} - 1) + \lambda^{-1} (e^y - 1) + (\lambda - \lambda^{-1}) y]^{1/2} \quad (3-16)$$

La charge électrostatique de la région de charge d'espace vaut :

$$Q_{SC} = - \epsilon_{Si} E_S = \pm \frac{\epsilon_{Si} kT}{q L_D} F(y, \lambda) \quad (3-17)$$

En l'absence d'états de surface, l'impédance induite par la zone de charge d'espace se sépare en deux termes : capacité et résistance en parallèle.

La capacité C_{SC} est donnée par :

$$C_{SC} = - \frac{d Q_{SC}}{d \phi_1} \quad (3-18)$$

En différentiant l'équation (3-17), on obtient l'expression de C_{SC} :

$$C_{SC} = \frac{\epsilon_{Si}}{2 L_D} \frac{[-\lambda e^{-y} + \lambda^{-1} e^y + \lambda - \lambda^{-1}]}{[\lambda (e^{-y} - 1) + \lambda^{-1} (e^y - 1) + (\lambda - \lambda^{-1}) y]^{1/2}} \quad (3-19)$$

La capacité C_{SC} augmente avec y et λ , c'est à dire à la polarisation anodique croissante et à concentration en dopant croissante.

Lorsque $y \rightarrow 0$, dans le cas de faibles actions électrostatiques

$$C_{SC} \approx \frac{\epsilon_{Si}}{2 L_D} \lambda^{1/2} \quad (3-20)$$

tion : L'épaisseur de la zone de charge d'espace est donnée par la rela-

$$W = \frac{\epsilon S i}{C_{SC}} \quad (3-21)$$

La résistance en parallèle à la capacité C_{SC} s'obtient par l'é-

$$R_{SC} = \int_W \sigma^{-1} dx \quad (3-22)$$

où σ est la conductivité en surface et vaut :

$$\sigma = q V_n \Gamma_n + q V_p \Gamma_p \quad (3-23)$$

U_n et U_p sont les mobilités en surface des électrons et des trous, Γ_n et Γ_p les excès de porteurs en surface.

$$\Gamma_n = \int_0^\infty (n - n_0) dx \quad (3-24)$$

$$\Gamma_p = \int_0^\infty (p - p_0) dx \quad (3-25)$$

La conductivité en surface peut s'écrire :

$$\sigma = A g(y) \quad (3-26)$$

où
$$A = \frac{1}{\sqrt{2}} q U_p n_i L_D \lambda^{-1/2} \quad (3-27)$$

et
$$g = \lambda^{1/2} \int_y^0 \frac{\lambda (e^{-y} - 1) + b \lambda^{-1} (e^y - 1)}{F(y, \lambda)} dy \quad (3-28)$$

où
$$b = \frac{U_n}{U_p}, \text{ et en supposant que les mobilités en surface et en vo-}$$

lume sont identiques.

En l'absence d'états de surface, l'interface Si - électrolyte peut être décrit par le modèle :

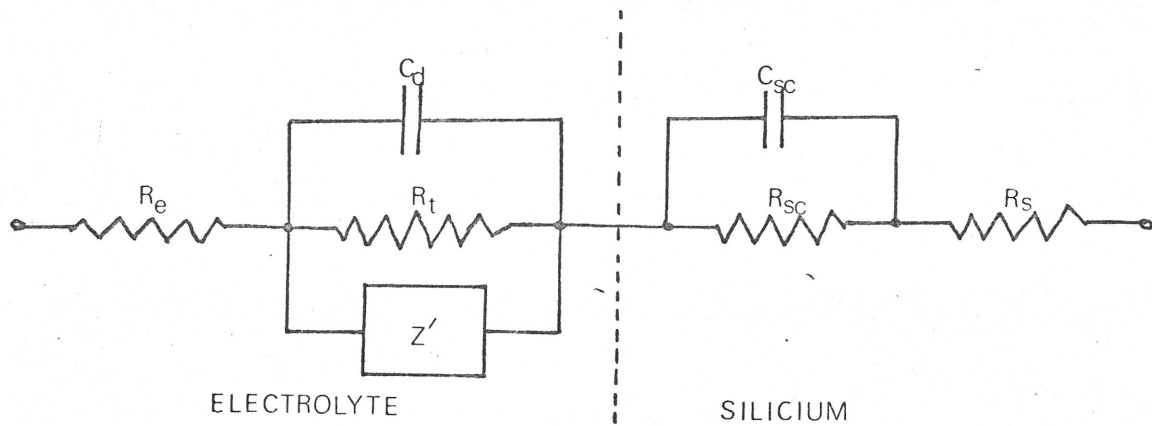


FIGURE 61 - Interface Si - électrolyte en l'absence d'états de surface

La zone de charge d'espace introduit donc une constante de temps capacitive $\tau_{SC} = R_{SC} C_{SC}$. [3], [13], [17]

Les états de surface introduisent une impédance Z_{SS} en parallèle sur le système R_{SC}, C_{SC} .

Un modèle possible en tenant compte des états de surface est le suivant :

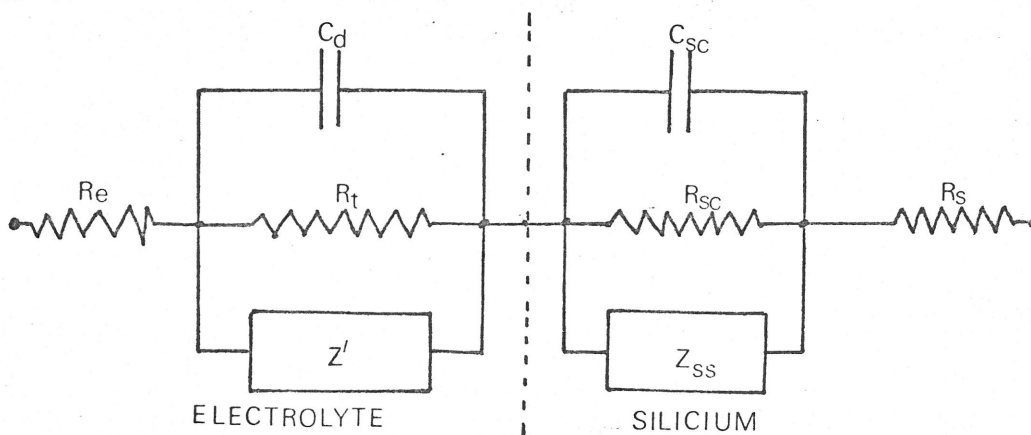


FIGURE 62 - Interface Si - électrolyte en tenant compte de la présence d'états de surface

La théorie quasi-statique décrite précédemment doit être remaniée dans le cas de dégénérescence du semi-conducteur, c'est-à-dire dans le cas où la double inégalité

$$E_V + 3 kT \ll E_F < E_C - 3 kT \quad (3-29)$$

n'est plus satisfaite.

La thorie quasi-statique n'est plus valable quand l'épaisseur de la zone de charge d'espace est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde associée aux électrons, c'est-à-dire de l'ordre de 100 Å.

III.4 - MESURES D'IMPEDANCE DE REACTION

III.4.1 - MESURE PAR METHODE DE LISSAJOUS ^{*} [34] , [35]

Une impédance Z est mesurable par méthode de Lissajous de la façon suivante :

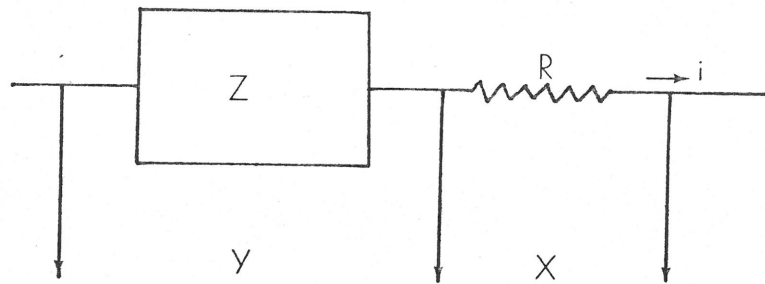


FIGURE 63 - Mesure d'impédance par méthode Lissajous

Sur la voie X d'un oscilloscope est envoyée la tension $V_R = Ri$, sur la voie Y est envoyée la tension présente aux bornes de l'impédance Z .

On a donc :

$$\text{sur Y} \quad V = V_0 \sin(\omega t - \phi) \quad (3-30)$$

$$\text{sur X} \quad U = U_0 \sin \omega t \quad (3-31)$$

On mesure : V_0 , U_0 , $\sin \phi$

$$\text{On tire} \quad : \quad \frac{V_0}{I_0} \quad , \quad \text{où} \quad I_0 = \frac{U_0}{R}$$

$$\text{et} \quad Z = \left(\frac{V_0}{I_0} \cos \phi \right) + j \left(\frac{V_0}{I_0} \sin \phi \right) \quad (3-32)$$

Partie réelle Partie complexe

* ces mesures ont été faites au laboratoire de l'usine IBM .

La figure obtenue sur l'écran de l'oscilloscope est une ellipse lorsque ϕ est différent de 0.

Elle indique la présence d'une impédance capacitive ou inductive. Dans le cas où $\phi = 0$, l'impédance est purement résistive.

Les impédances capacitives étant les plus souvent observées en électrochimie, il apparaît commode de reporter les parties capacitives dans le demi-plan complexe supérieur.

Le schéma expérimental de mesure est le suivant :

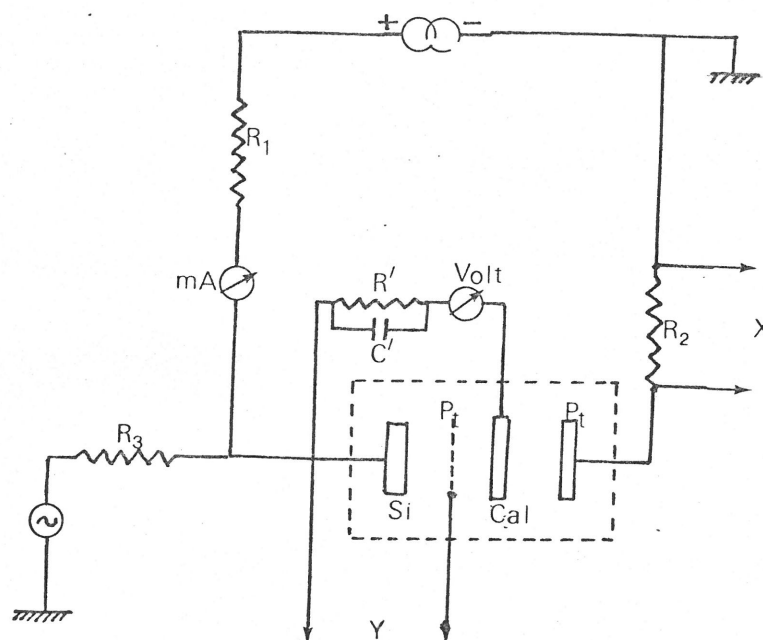


FIGURE 64 METHODE DE LISSAJOUS - SCHEMA DU MONTAGE

Une alimentation stabilisée en courant Electronic Measurements C612 débite à travers la résistance $R_1 = 20 \text{ k}\Omega$, un milliampèremètre et une résistance $R_2 = 1.1 \text{ k}\Omega$, dans la cellule d'électrolyse.

Le potentiel est vérifié au moyen d'un voltmètre électronique CIMRON. Une cellule $R'=100\text{k}$, $C'=30 \text{ pf}$ parallèle est intercalée pour empêcher les courants alternatifs de dériver dans le voltmètre.

Le courant alternatif est fourni par un générateur à signaux sinusoïdaux Wavetek, protégé du courant continu par la résistance $R_3 = 10 \text{ k}\Omega$.

La tension entre l'électrode de silicium et une électrode de Platine possédant une surface large devant la surface du silicium est envoyée sur la voie Y d'un oscilloscope Tektronix - type 536 par l'intermédiaire d'un tiroir différentiel de type D.

Une tension proportionnelle à l'intensité alternative est envoyée sur la voie X de l'oscilloscope.

Le domaine de fréquence étudié par cette méthode va de 0.1 Hz à 100 kHz.

III.4.2 - MESURE PAR PONT [6] , [13]

Un pont automatique digital-analogique Hewlett-Packard mesure, par décade de 1 MHz à 1 kHz, l'amplitude et le déphasage de l'impédance complexe.

Il en déduit l'ensemble R-C parallèle qui produit cette impédance et affiche C et $G = \frac{1}{R}$.

L'intérêt de ce pont est double :

- les mesures faites par méthode de Lissajous peuvent être recoupées aux fréquences 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz,
- il fournit une mesure supplémentaire à 1 MHz.

L'inconvénient est la limitation d'échelle et la limitation en fréquence.

Le schéma expérimental est le suivant :

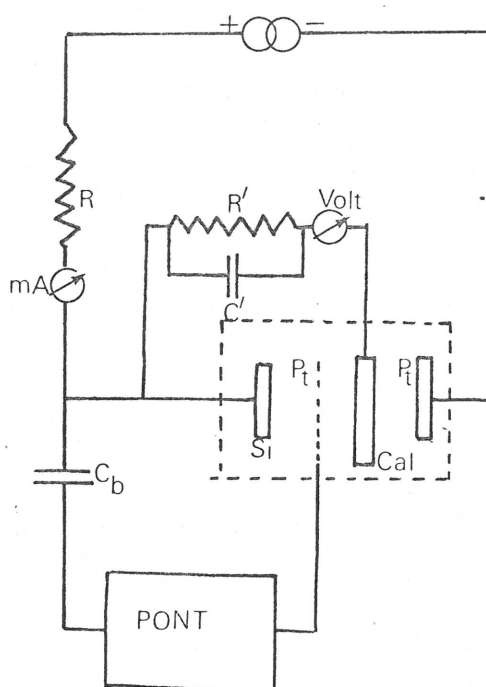
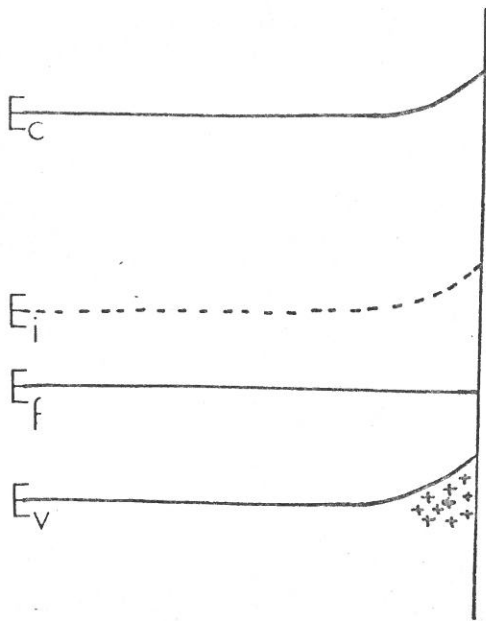


FIGURE 65 - SCHEMA DE MONTAGE DE MESURE PAR PONT

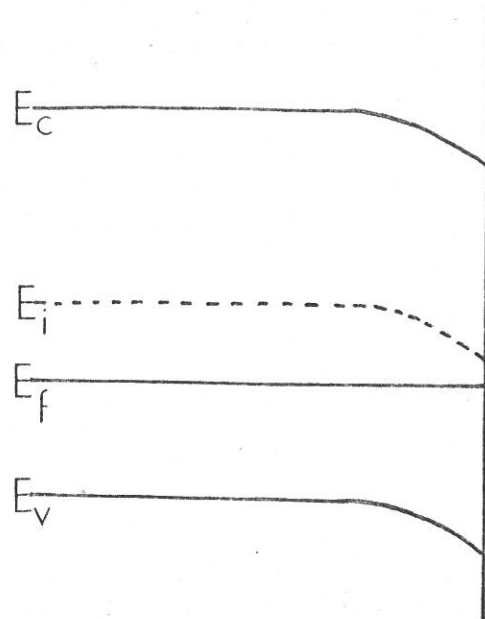
Le circuit d'électrolyse reste inchangé par rapport à celui employé par méthode de Lissajous, ainsi que le dispositif de mesure du potentiel d'électrode.

L'impédance est mesurée par l'intermédiaire d'une capacité de blocage C_b , grande devant les capacités à mesurer, qui empêche le courant continu de dériver à travers le pont. L'impédance présentée par la contre-electrode de Pt est supposée faible devant celle de l'électrode de Silicium.



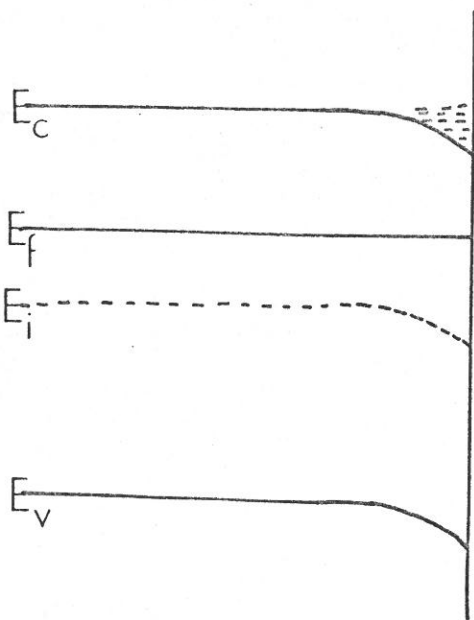
a

TYPE P



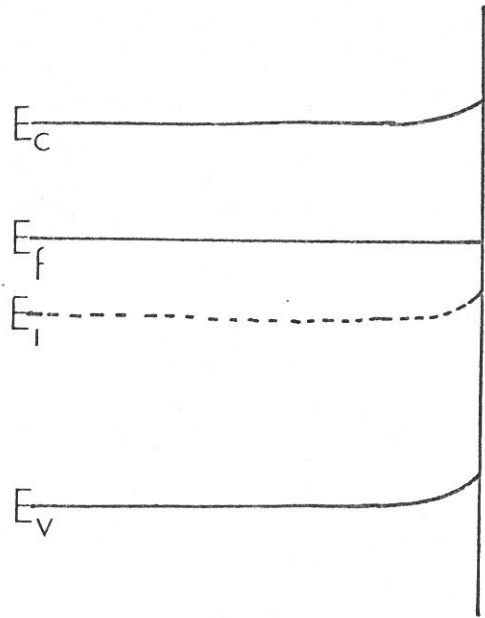
b

↑
potentials
↓
energies



c

TYPE N



d

↑
potentials
↓
energies

- a ACCUMULATION
- b DESERTION
- c ACCUMULATION
- d DESERTION

FIGURE 57

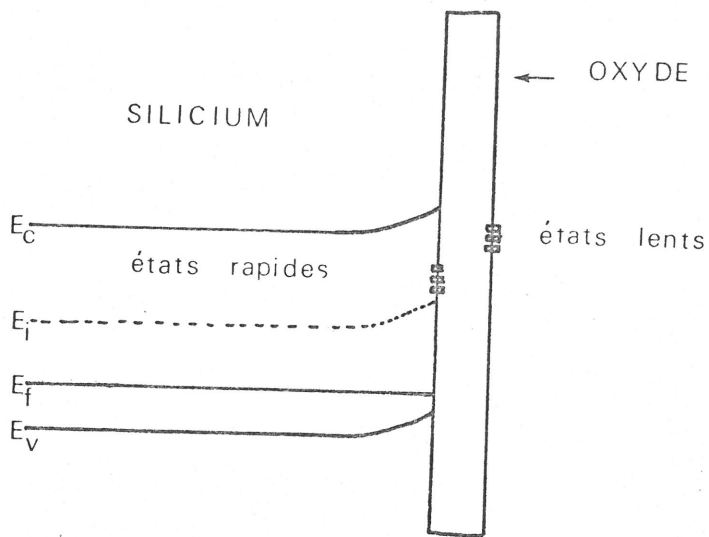


figure 58 Représentation des états de surface

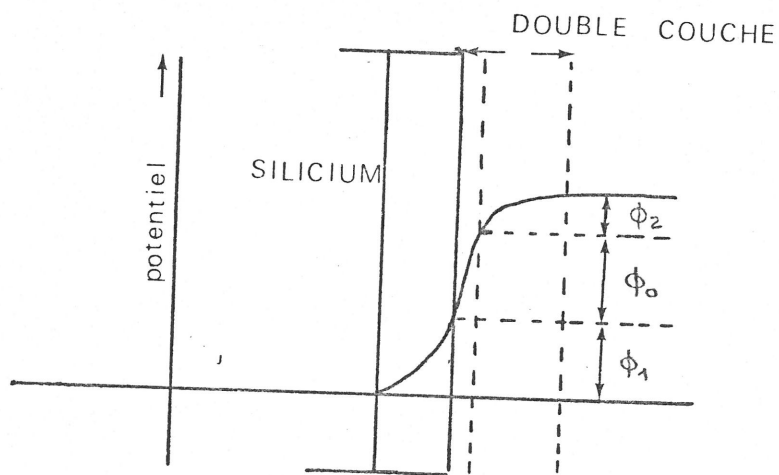


figure 59 Répartition des potentiels à l'interface
Si/Electrolyte

CHAPITRE IV

MESURES D'IMPEDANCE. MECANISME DE REACTION PROPOSE
INTERPRETATION DES RESULTATS EN HAUTE FREQUENCE

IV.1 - MESURES D'IMPEDANCE

Les relevés d'impédance, ainsi qu'il a été mentionné au paragraphe II.4, se borneront à la zone de Tafel, pour la raison que les mécanismes de réaction semblent mieux définis que dans le reste du domaine de potentiels étudié.

Les réactions supposés sont exposées au paragraphe II.2.1.

Les mesures portent sur trois types de substrats et les résultats sont donnés sur les figures 66 à 68.

On constate que si les courbes courant-tension ne dépendent que de l'orientation du monocristal, il n'en est pas de même de l'impédance qui apparaît liée à la concentration en dopant.

Ces courbes d'impédance font apparaître trois domaines, schématisés de la façon suivante

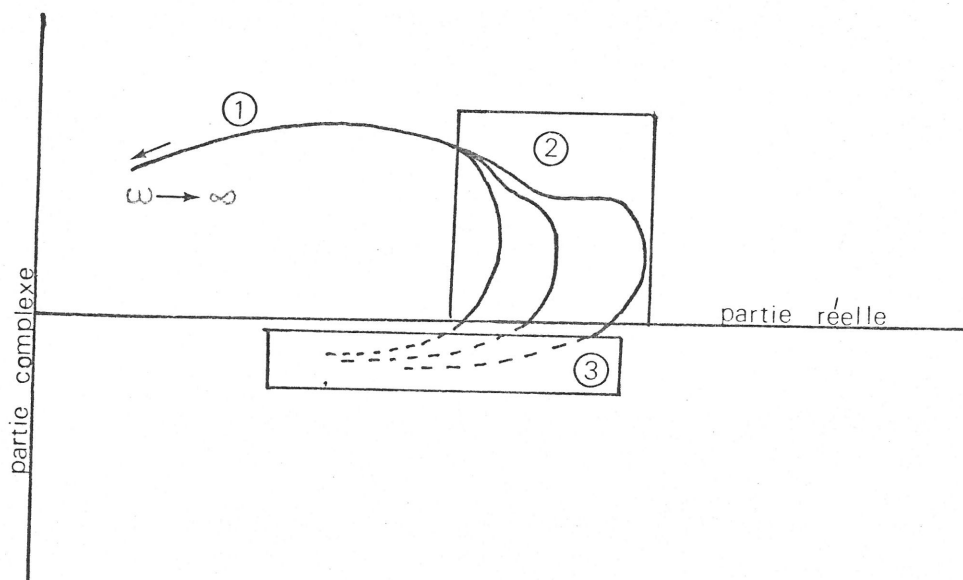


FIGURE 69 - Domaines d'impédance de réaction

Domaine ①

Au delà de $f = 10\text{kHz}$, l'impédance ne dépend pas de la valeur du couple (V_{ECS}, i) .
Elle ne dépend que de la concentration en dopant.

Domaine ②

$$1 \text{ kHz} < f < 5 \text{ kHz}$$

L'impédance montre un fléchissement qui s'estompe quand le potentiel augmente, et qui se situe en fréquence autour de:

$$f = 800 \text{ Hz} \text{ pour le substrat de type } P^- \quad 11-22 \ \Omega \times \text{cm}$$

$$f = 800 \text{ Hz} \text{ pour le substrat de type } P^- \quad 1-2 \ \Omega \times \text{cm}$$

$$f = 1 \text{ kHz} \text{ pour le substrat de type } P^+ \quad 0.01-0.02 \ \Omega \times \text{cm}$$

Domaine ③

L'impédance présente un caractère inductif. Elle tend vers la résistance de polarisation continue quand la fréquence tend vers 0.

Ces mesures sont corrélées entre 1 MHz et 1 kHz par des mesures de capacité-conductance faites par l'intermédiaire d'un pont (paragraphe III.4.2). Les résultats sont reportés sur la figure 70.

IV.2- INTERPRETATION DES MESURES EN HAUTE FREQUENCE (Domaine ①)

Dans ce domaine de fréquence apparaît une dispersion qui éloigne le comportement de l'impédance d'une variation semi-circulaire que produirait une cellule R-C parallèle. Dans le cas de dissolution anodique de Fe dans H_2SO_4 , un tel phénomène est traité au moyen d'une constante de temps haute fréquence introduite dans des relations empiriques

$$Z = R_e + \left\{ \frac{1}{R_t} \left[1 + (j\omega\tau)^\alpha \right] + \frac{1}{Y(1+j\omega\tau)} \right\}^{-1} \quad (4-1)$$

de type symétrique

$$Z = R_e + \left\{ \frac{1}{R_t} (1 + j\omega\tau)^\alpha + \frac{1}{Y(1+j\omega\tau)} \right\}^{-1} \quad (4-2)$$

de type assymétrique, avec $\alpha \ll 1$.

La signification physique de τ_{HF} demeure toutefois obscure.

Dans le cas présent l'influence en apparence négligeable de l'intensité sur l'impédance semble indiquer que les processus électrochimiques n'interviennent pas dans cette dispersion.

Ainsi qu'il a été noté au paragraphe III.3, la zone de charge d'espace n'introduit pas, dans ce domaine de fréquence, de dispersion.

La dispersion peut être alors attribuée à la contribution Z_{SS} des états de surface rapides. [3], [5]

Une distribution d'états de surfaces se présente habituellement sous la forme suivante, dans un repère énergie-densité :

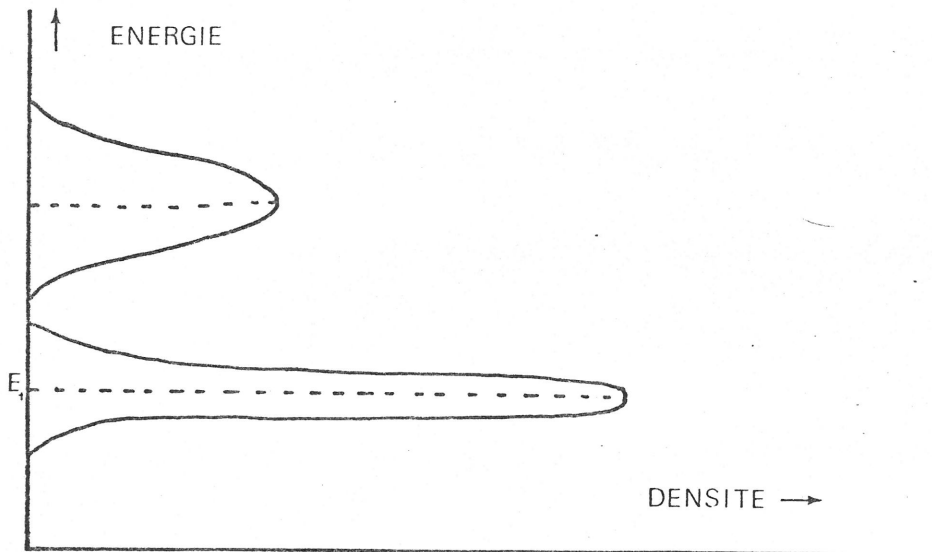


FIGURE 73 - Distribution d'états de surface autour d'un niveau d'énergie

Un pic de densité s'étend autour d'un niveau d'énergie E_t . Un calcul de l'impédance produite par une distribution d'états de surface peut être fait dans le cadre des approximations suivantes : [29]

(1) La densité par unité d'énergie D_{ss} des états est constante :

$$\frac{\partial D_{ss}}{\partial \epsilon} = 0 \quad (4-3)$$

(2) La section efficace de capture des électrons et des trous est indépendante de l'énergie des niveaux.

(3) Une des deux durées de vie, τ_n ou τ_p , est grande devant l'autre.

L'hypothèse (3) est justifiée si l'on considère que dans le cas du silicium de type P, les conditions $P_s \gg n_s$ et $\sigma_h \gg \sigma_e$ [24] (les états ne capturent que les trous), appliquées aux relations

$$\tau_h = \frac{1}{\sigma_h V_{th} P_s} \quad (4-4)$$

et

$$\tau_e = \frac{1}{\sigma_e V_{th} n_s} \quad (4-5)$$

entraînent $\tau_e \gg \tau_h$ (4-6)

où V_{th} est la vitesse d'agitation thermique des porteurs.

Le taux de transition des trous est donné par la relation

$$U_p = C_p p_f - (1 - f) p_1 \quad (4-7)$$

On peut écrire, par unité d'énergie :

$$D_{ss} \frac{\partial f}{\partial f} = \gamma_p P_s D_{ss} f - \alpha_p D_{ss} (1 - f) \quad (4-8)$$

où

$$\gamma_p = \sigma_h \times V_{th}, \quad \text{et} \quad \alpha_p = \frac{\gamma_p \bar{f} \bar{P}_s}{1 - \bar{f}} \quad (4-9)$$

f étant la fonction de Fermi-Dirac,

et

$$C_p = D_{ss} \sigma_h V_{th}$$

En écrivant que f et p_s sont les sommes de termes continus et alternatifs

$$f = \bar{f} + \tilde{f}$$

$$P_s = \bar{P}_s + \tilde{P}_s$$

↑
↑

continu alternatif

On peut résoudre l'équation par rapport au terme \tilde{f} , en négligeant le produit des termes alternatifs petits et en sachant que :

$$\frac{\partial}{\partial t} = j\omega$$

La résolution donne :

$$i_{p,s} = j\omega \int_{ss}^D \tilde{f} d\epsilon = j\omega \frac{\tilde{p}_s}{\bar{p}_s} \int_{ss}^D \frac{\bar{f} (1 - \bar{f}) q}{1 + j\omega \tau_{h,s}} d\epsilon$$

où
$$\tau_{h,s} = \frac{1 - \bar{f}}{\gamma_p \bar{p}_s}$$

sachant que $\frac{kT}{q} \frac{\tilde{p}_s}{\bar{p}_s}$ a les dimensions d'une tension alternative, on déduit l'admittance du circuit équivalent :

$$\Sigma = \frac{j\omega q^2}{kT} \int_{ss}^D \frac{D_{ss} f (1 - f) d\epsilon}{1 + j\omega \frac{1 - f}{\gamma_p \bar{p}_s}} \quad (4-10)$$

en utilisant les hypothèses (1) et (2), l'intégration se fait en posant

$$f (1 - f) d\epsilon = -kT df \text{ et en usant des conditions aux limites } f = 0 \text{ et } f = 1$$

Le résultat est :

$$\Sigma = D_{ss}^2 \gamma_p \bar{p}_s \left\{ \frac{1_n (1 + \omega^{*2})}{2} + j \operatorname{arctg} \omega^* \right\} \quad (4-11)$$

où
$$\omega^* = \frac{\omega}{\gamma_p \bar{p}_s} \quad (4-12)$$

Traduits en termes d'impédance, ceci donne :

$$Z_R = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad Z_C = \frac{R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad (4-13)$$

avec
$$C = D_{ss} q \frac{\text{arctg } \omega^*}{\omega^*} \quad (4-14)$$

et
$$R = \frac{1}{D_{ss} \gamma_p P_s} \times \frac{2}{1_n (1 + \omega^{*2})} \quad (4-15)$$

Les états de surface introduisent une contribution capacitive à l'impédance.

La figure 74 traduit les variations $C(\omega)$ avec les valeurs numériques :

$$p_s = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma_h = 10^{-18} \text{ cm}^2$$

La courbe a traduit les variations dues aux états de surface (en unités arbitraires).

Les courbes b, c, d, e traduisent l'apport de zones d'accumulation à capacités croissantes de b à e.

La figure 75 donne les variations $C(\omega)$ pour les valeurs :

$$p_s = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma_h = 10^{-18} \text{ cm}^2$$

Les courbes b, c, d traduisent l'apport de zones d'accumulation à capacité croissante de b à d.

La comparaison de ces courbes théoriques avec les courbes expérimentales $C(\omega)$ déduites des mesures d'impédance donne les résultats suivants :

Substrat	Etats de surface	
	D ($\text{cm}^{-2} \times e v^{-1}$)	σ_h (cm^2)
11-25	1.2×10^{12}	10^{-18}
1-2	1.2×10^{12}	10^{-19}
0.01-0.02	6×10^{11}	10^{-20}

TABEAU 5 - Caractéristiques des états de surface

La section de capture σ_p diminue avec la concentration en dopant du substrat. La figure 77 donne la variation $(\gamma_p P_s)^{-1}$ en fonction de la concentration en dopant, en admettant la relation [24]

$$P_s = N_A e^{-\gamma} \quad (4-16)$$

On constate qu'entre 100 kHz et 1 MHz les valeurs $C(\omega)$ sont en accord avec les valeurs prévues par la relation (3-20) donnant la capacité de la zone de charge d'espace, ainsi que le montre le tableau 5.

Dans ce domaine de fréquence la théorie quasi-statique appliquée à la zone de charge d'espace est donc valable. [3], [17]

Substrat	Capacité de la zone de charge d'espace ($\mu\text{F}/\text{cm}$)		
	Théorique	A 100 kHz	A 1 MHz
11-25 $\Omega \times \text{cm}$	0.07	0.11	0.10
1-2	0.22	0.25	0.25
0.01-0.02	2.18	2.30	2.30

TABLEAU 6

Des mesures par l'intermédiaire du pont ne montrent aucune variation de l'impédance dans ce domaine de fréquences avec la vitesse de rotation Ω .

Une diminution de l'impédance est observée vers 1 kHz, ainsi que le montre la figure 78.

L'impédance se résume à la seule contribution des mouvements de porteurs dans le silicium. Elle apparaît comme purement capacitive pour le substrat fortement dopé p^+ . Pour les substrats faiblement dopés une "capacité d'interface" peut être déduite des mesures d'impédance.

IV.3 - RELATIONS AVEC LES MECANISMES DE REACTIONS PROPOSES .

Les courbes d'impédance montrent l'existence d'au moins deux constantes de temps dans le domaine capacitif.

Le domaine ② s'avère être un domaine de transition entre les deux constantes.

Si l'on se réfère à la figure 62, cette existence de deux constantes apparaît en accord avec l'interprétation suivante:

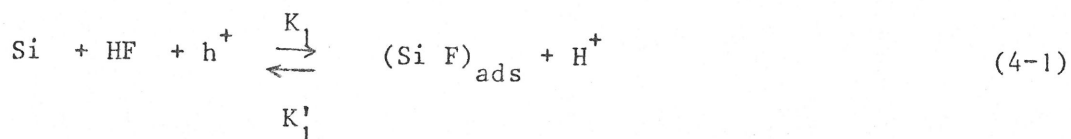
En haute fréquence, par exemple $f = 100 \text{ kHz}$, la constante produite par l'ensemble $R_{SC} - C_{SC}$, Z_{SS} fournit la contribution essentielle de l'impédance. Elle dépend peu de faibles variations de la polarisation dans le domaine de potentiel étudié.

Par contre, ainsi que le montre la théorie, cette impédance dépend grandement de la concentration en dopant.

Lorsque la fréquence diminue, la constante liée aux réactions électrochimiques intervient et modifie le profil des courbes quand l'intensité varie.

Le fait que la séparation du faisceau de courbes ainsi que le fléchissement interviennent à des fréquences croissantes quand la concentration en dopant du substrat augmente est cohérent avec l'idée que plus le substrat est dopé, plus son comportement électrochimique se rapproche de celui d'un métal. A la limite, comme dans le cas d'un métal, l'impédance serait due à la contribution des seuls phénomènes électrochimiques.

Dans un premier temps, on peut supposer que le Silicium adsorbe une molécule HF suivant la réaction:



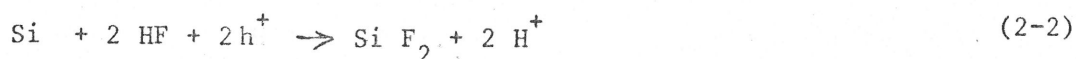
L'espèce $(\text{Si F})_{\text{ads}}$ se désorbe suivant la réaction :



Le composé intermédiaire $(\text{Si F})^+$ s'associe avec une molécule HF pour donner Si F_2 , suivant la réaction :



La réaction globale est donc :



en supposant que les constantes K_1 et K_2 obéissent à une relation de Tafel, [34]

$$K_i = K_{i0} e^{b_i V} \quad (4-17)$$

en supposant K_1' négligeable, l'impédance faradique est donnée par la relation :

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{i}{2} \left[b_1 + b_2 + \frac{(b_1 - b_2)(i_2 - i_1)}{2 F j \omega \beta + (i_1 - i_2)} \right] \quad (4-18)$$

ou

$$i = \frac{i_1 i_2}{i_1 + i_2} \quad (4-19)$$

avec

$$i_1 = 2 F K_1 (F)_S^- \quad (4-20)$$

et

$$i_2 = 2 F K_2 \beta \quad (4-21)$$

F étant le Faraday, $(F)_S^-$ la concentration en ions fluorure à la surface de l'électrode, la densité superficielle maximale de $(Si F)_{ads}^-$.

la relation (3-34) peut se mettre sous la forme:

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{1}{R_t} + \frac{1}{\gamma (1 + j \omega \tau)} \quad (4-22)$$

ou

$$R_t = \frac{2}{i (b_2 + b_1)} \quad (4-23)$$

$$\gamma = \frac{2 (i_1 + i_2)}{i (b_1 - b_2)(i_2 - i_1)} \quad (4-24)$$

et

$$\tau = \frac{2 F \beta}{i_1 + i_2} \quad (4-25)$$

Un effet capacitif est observé si l'on a simultanément :

$$b_2 > b_1 \quad (4-26)$$

$$i_2 < i_1 \quad (4-27)$$

Les conditions (4-26) et (4-27) semblent être vérifiées, ainsi que le montre la figure 71 où les courbes courant-tension ont été obtenues à diverses concentrations de l'acide fluorhydrique.

En première approximation on peut admettre le schéma suivant :

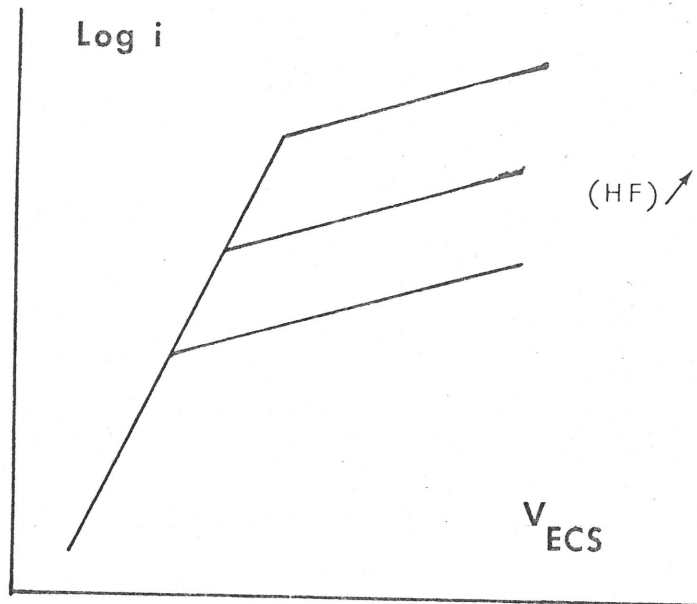


figure 72

Dans la représentation (V , $\text{Log } i$) la droite commune à toutes les concentrations correspond au couple (i_2, b_2) , en accord avec les relations (4-17) et (4-21). Le faisceau de droites parallèles correspond au couple (i_1, b_1) . Une vérification expérimentale faite sur la figure 71 montre que le courant au point d'intersection des asymptotes croît linéairement avec la concentration en acide fluorhydrique. Ce fait est en accord avec la relation (4-20).

Dans ces conditions, le comportement de l'impédance traduit sur les figures 66 à 68 est explicable si l'on considère l'existence d'une constante de temps constituée par la cellule suivante :

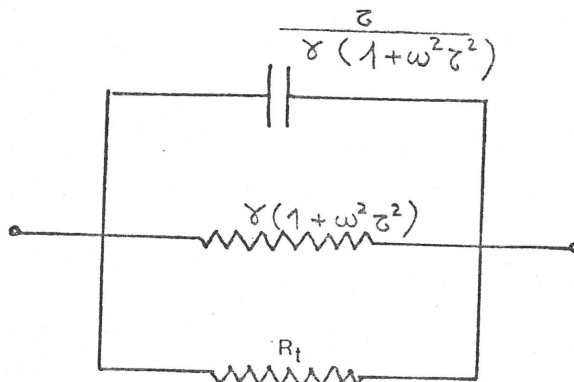


figure 79

D'après la relation (4-23), le produit $R_t \times i$ est constant puisque

$$b_1 + b_2 = \text{CONSTANTE}$$

Lorsque i augmente, R_t diminue et l'arc capacitif voit son diamètre diminuer.

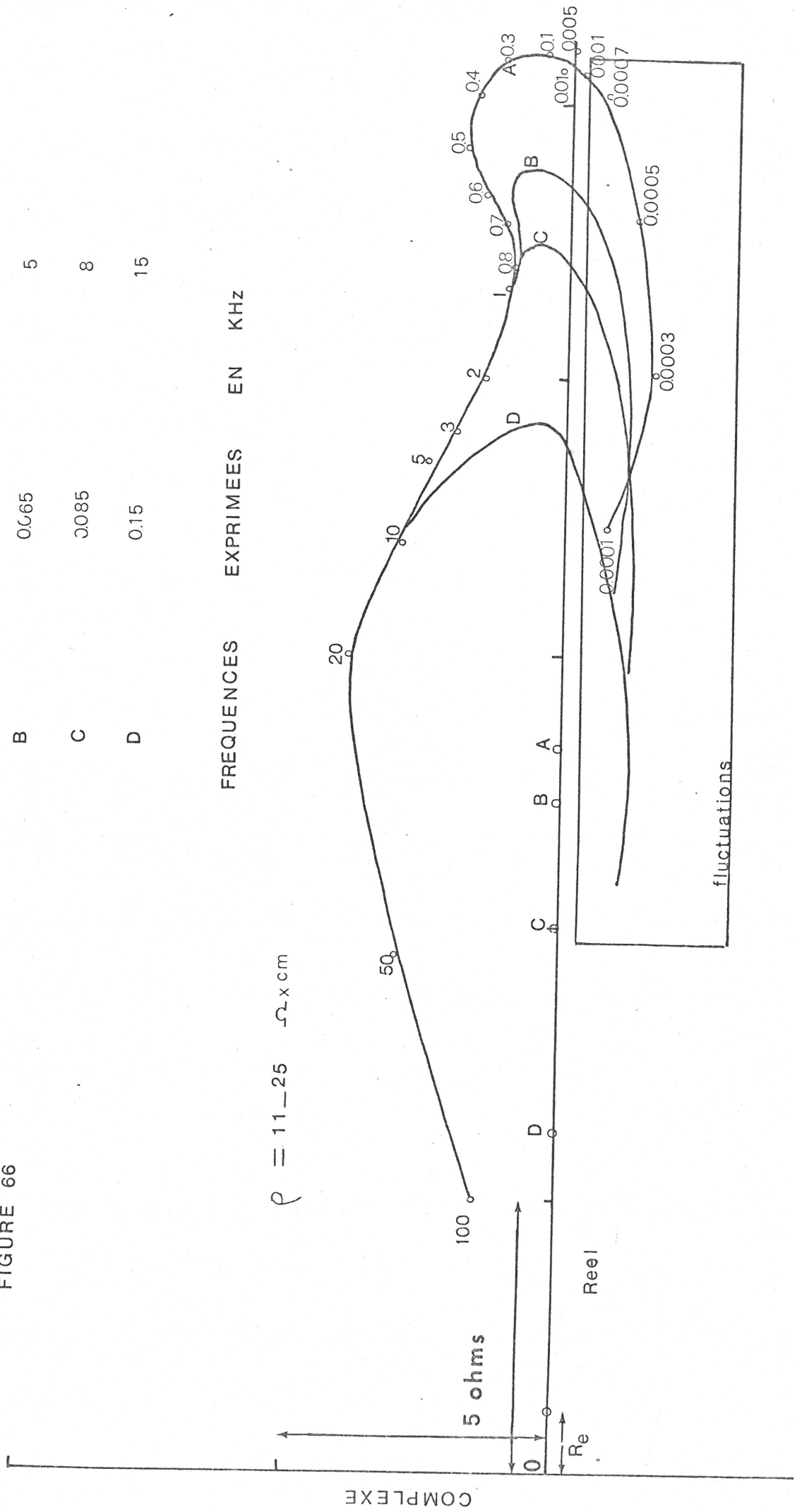
La présence du domaine ③ est inexplicable à partir des relations (4-18) à (4-21) et des courbes courant-tension de la figure 71 .

La boucle inductive semble résulter de l'interaction de deux ou de plusieurs constantes de temps.

Les hypothèses adoptées dans cette étude ne font intervenir que les constantes K_1 et K_2 ; elles peuvent être changées au profit d'autres tenant compte, par exemple, des réactions (4-1) et (4-2) inverses.

SYMBOLE	V _{ECS} (volt)	I (ma/cm ²)
A	0.020	2
B	0.065	5
C	0.085	8
D	0.15	15

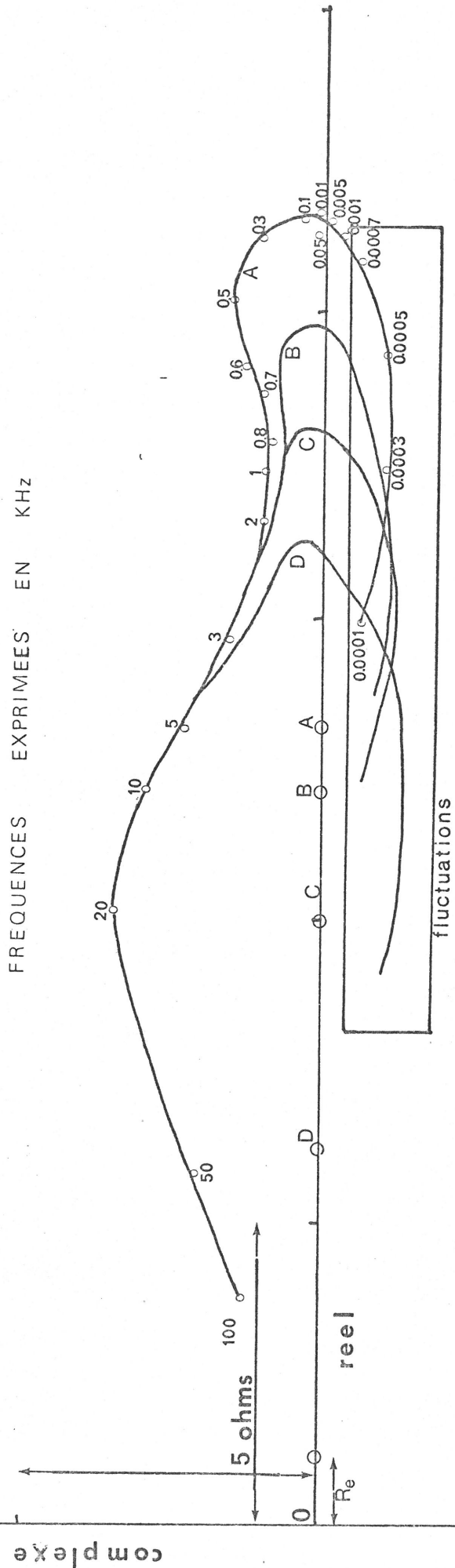
FIGURE 66



SYMBOLE	V_{ECS} (volt)	I (ma/cm ²)
A	0.02	2
B	0.065	5
C	0.085	8
D	0.15	15

FIGURE 67

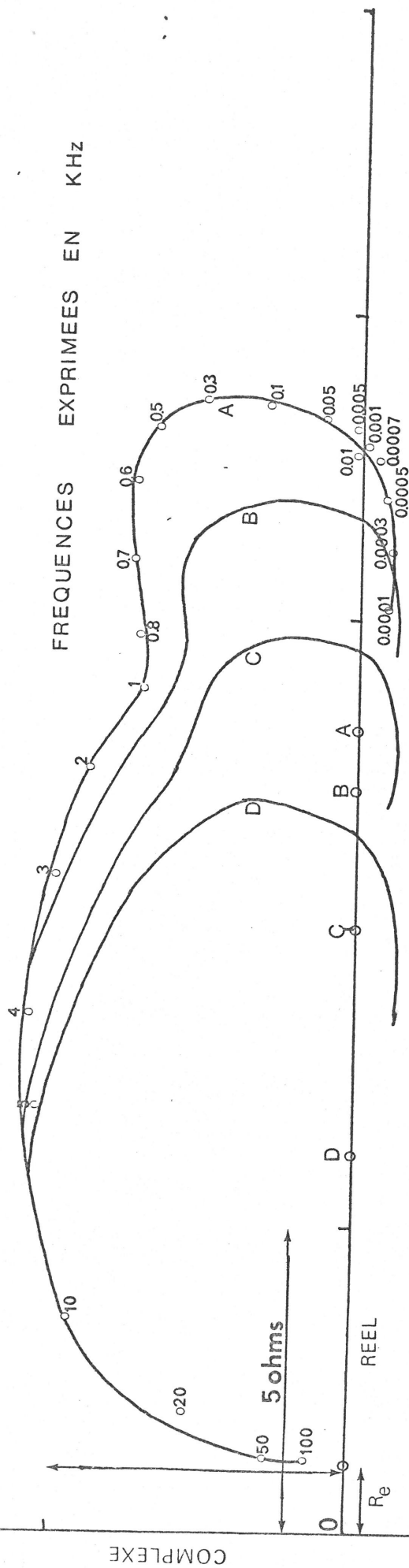
$$\rho = 1 - 2 \Omega \times cm$$



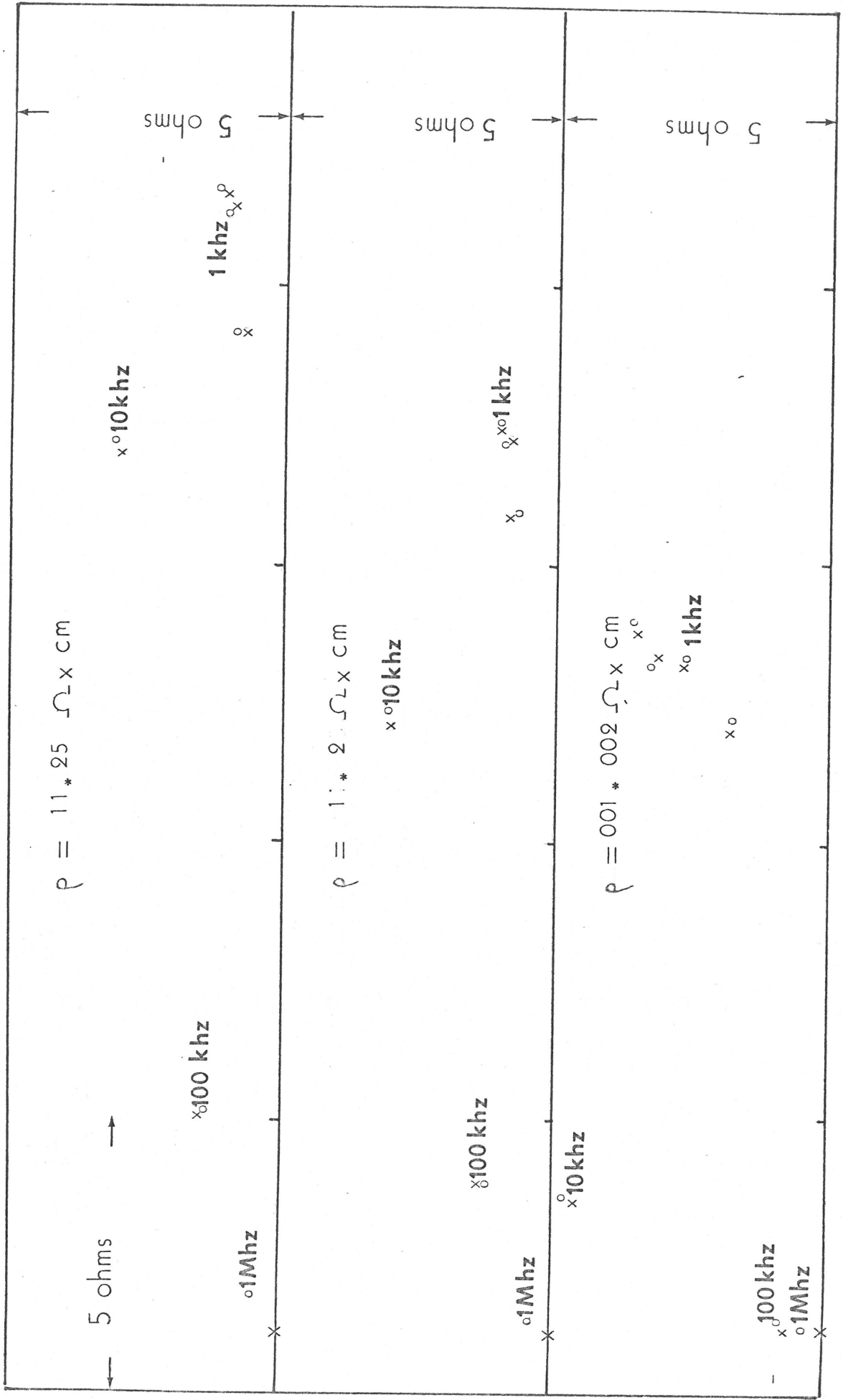
SYMBOLE	V_{ECS} (volt)	I (ma/cm ²)
A	0.020	2
B	0.065	5
C	0.085	8
D	0.15	15

FIGURE 68

$$\rho = 0.01-0.02 \Omega \times \text{cm}$$



COMPLEXE



o mesures par pont
 x " " méthode de Lissajous

FIGURE 70

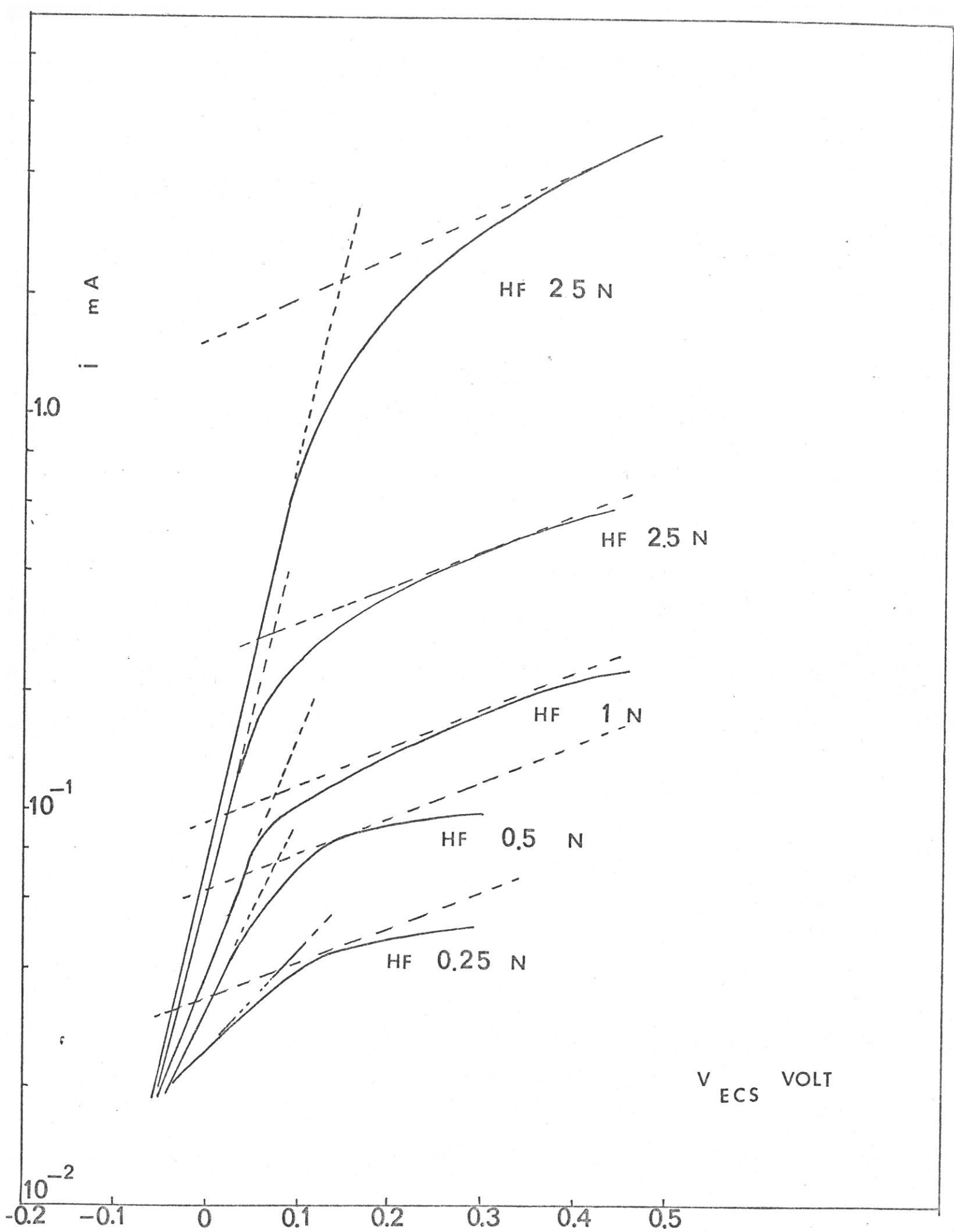
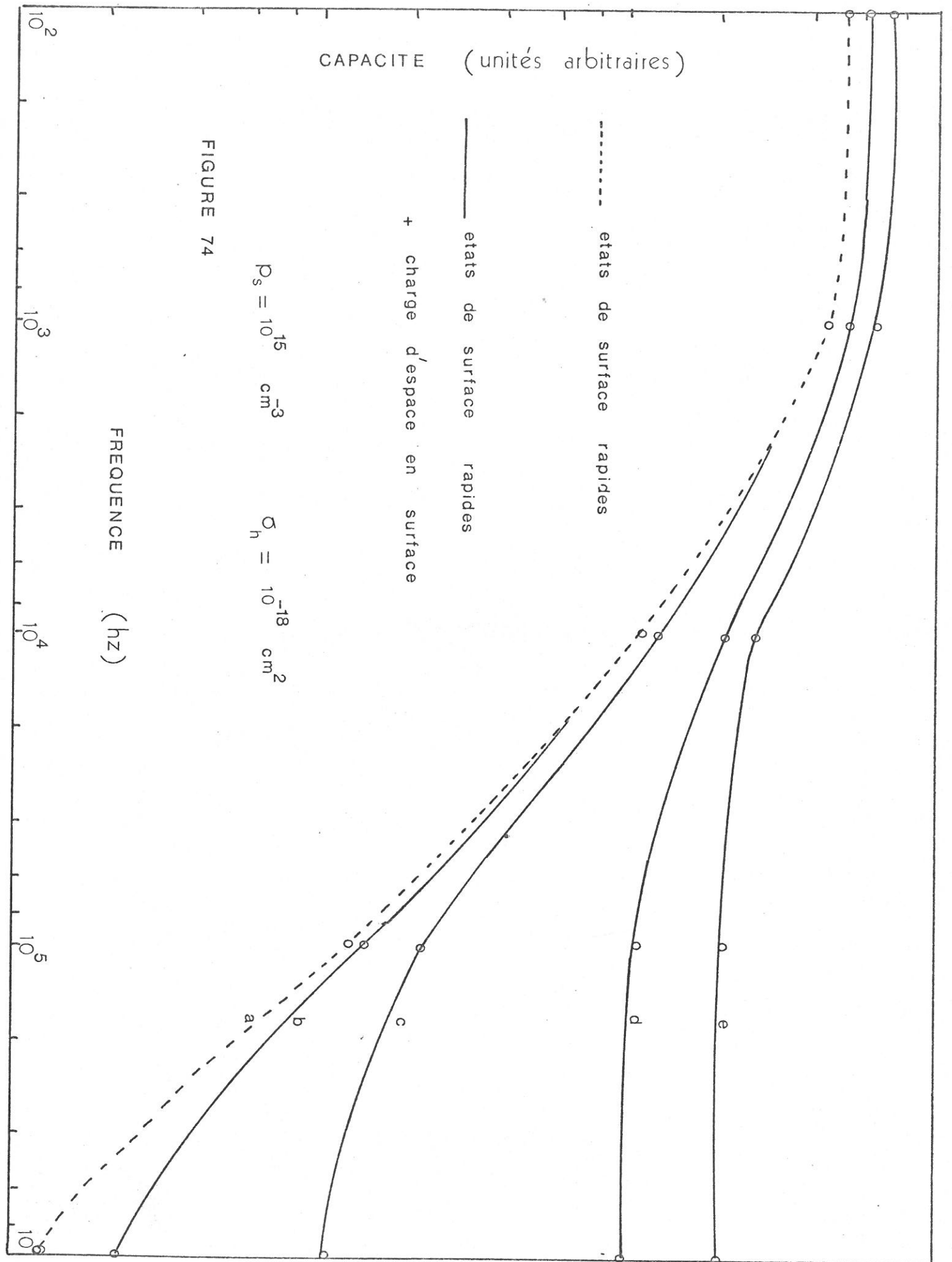
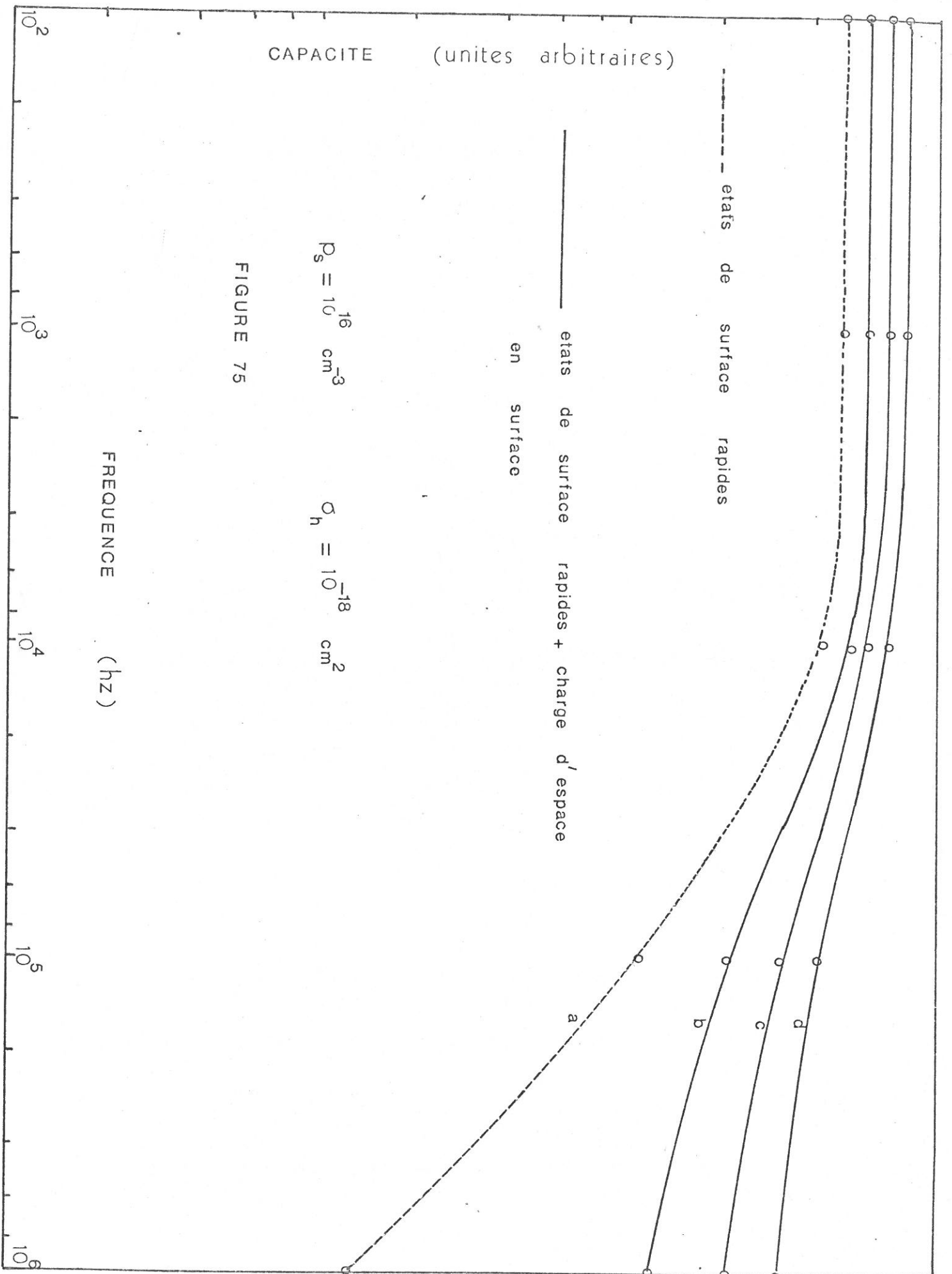


FIGURE 71





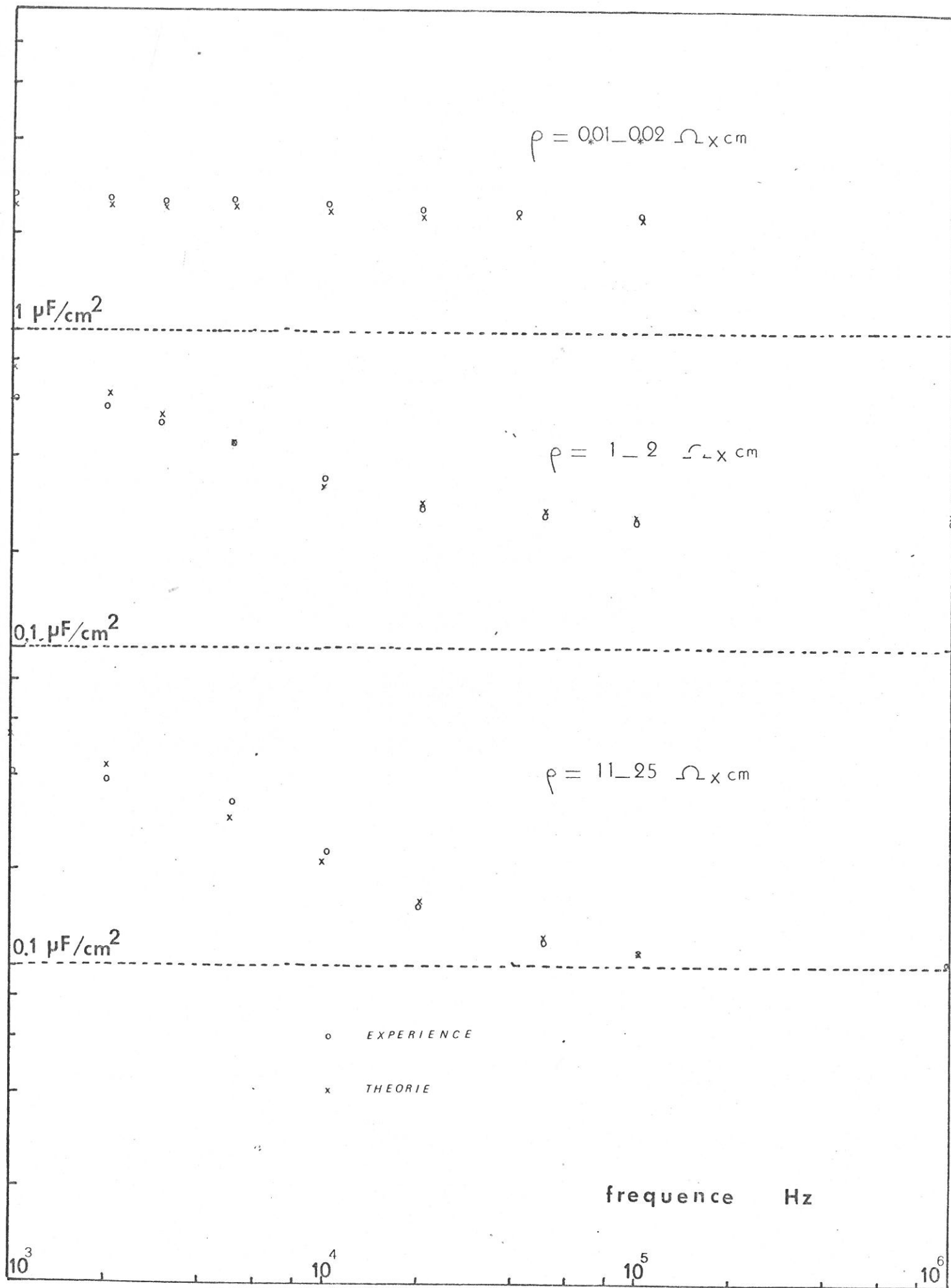
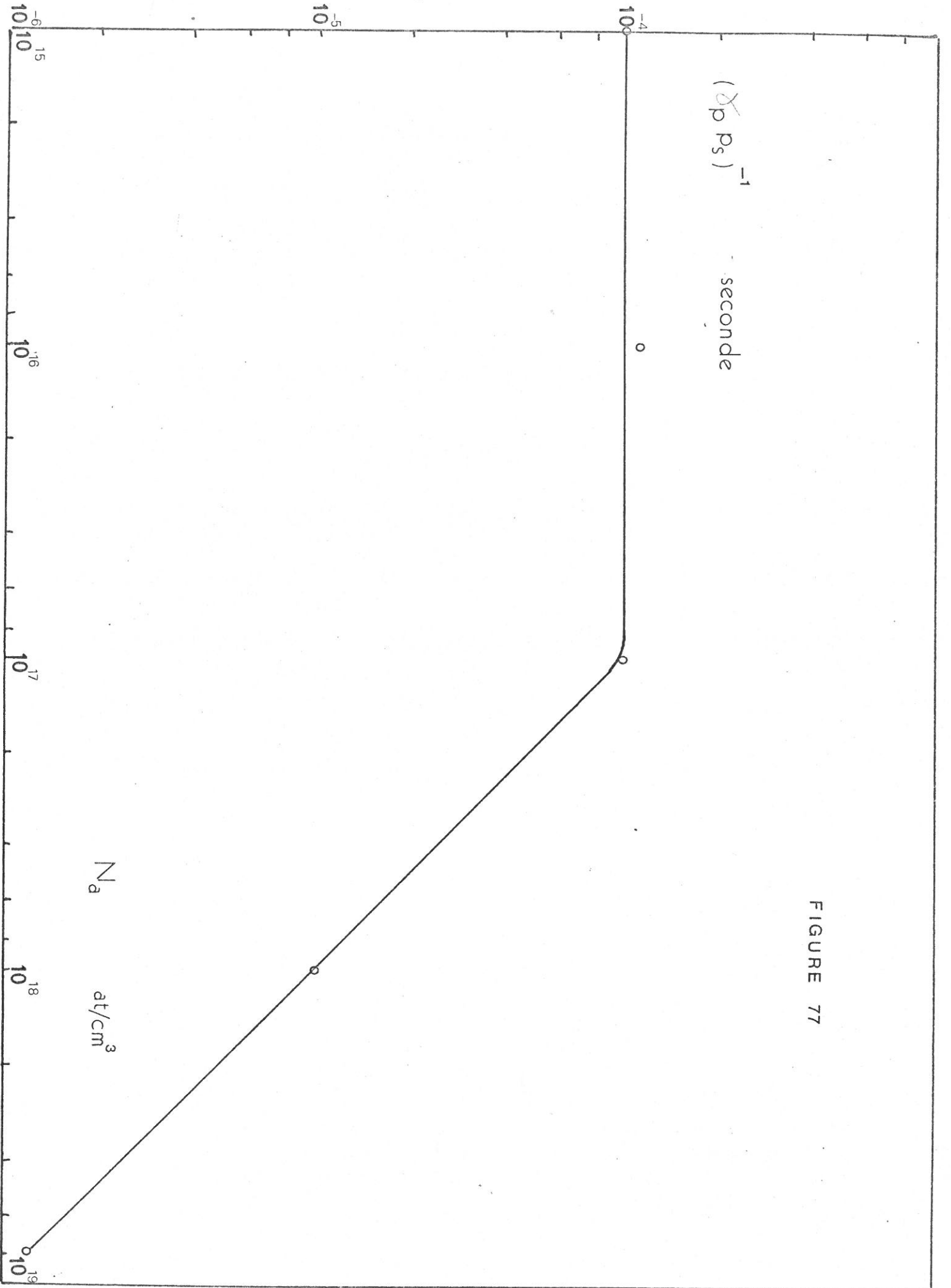
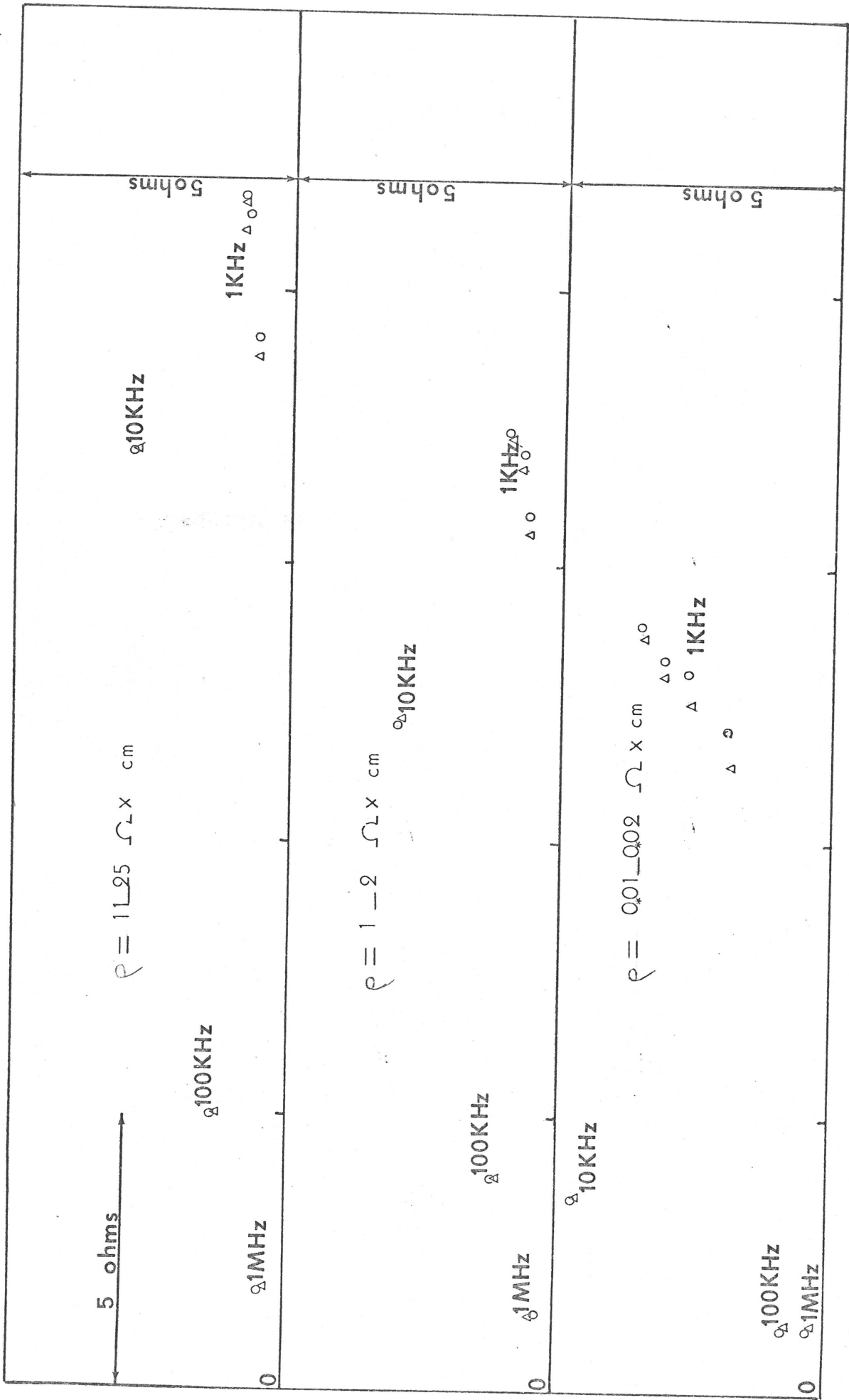


FIGURE 76

FIGURE 77





REEL →

○ Ω = 0

△ Ω = 1000 rpm

FIGURE 78

CONCLUSION

I - POINTS ACQUIS

L'étude de l'interface Silicium-electrolyte en milieu fluorhydrique a permis de mettre en évidence les points suivants :

1. Par l'emploi d'une electrode à disque tournant, une cinétique mixte est révélée. Cette cinétique apparait gouvernée par des phénomènes d'activation en dessous d'un palier d'intensité, pour lequel la fonction $i(\omega)$ suit la loi de Levich.

2. Les seules différences révélées par les courbes courant-tension entre les substrats employés sont dues à l'orientation du monocristal. La concentration en dopant n'a pas d'influence apparente.

3. Dans une zone de tafel identique pour tous les substrats et indépendante de la vitesse de rotation de l'electrode des mesures d'impédance semblent indiquer un mécanisme d'adsorption-désorption à partir des ions fluorures F^- .

Ce mécanisme est en accord avec les réactions déjà proposées antérieurement.

4. Au dessus de la fréquence $f=10$ kHz une dispersion en fréquence est causée par la présence d'états de surface rapides qui introduisent une contribution capacitive.

5. Entre $f=100$ kHz et $f=1$ MHz la seule contribution à l'impédance apparaît être celle de la zone de charge d'espace en surface.

Les résultats sont en accord avec la théorie quasi-statique.

Il apparaît donc possible, en principe, de tirer parti du fait que la capacité présentée par la zone de charge d'espace est directement liée à la concentration en dopant effectif du Silicium pour caractériser un profil de jonction de la façon suivante:

Un échantillon de surface déterminée est polarisé anodiquement dans HF 2.5 N de telle façon que le couple (V_{ECS}^{-i}) corresponde à un point de la zone de Tafel.

Simultanément, un impédancemètre (ou un capacimètre) mesure l'impédance (ou la capacité) de la zone de charge d'espace à la fréquence de 1 MHz afin d'éliminer toute contribution des états de surface rapides.

Une condition essentielle pour la validité des résultats est que la durée d'attaque de la jonction soit grande devant l'intervalle présent entre deux mesures d'impédance ou de capacité.

Un développement de cette méthode a été entrepris au laboratoire de l'usine IBM de Corbeil-Essones.

II. PERSPECTIVES D'ETUDES

Les processus de réactions donnant lieu à la présence de boucles inductives en dessous de la fréquence $f=1$ Hz restent à élucider.

Le domaine de potentiel situé hors de la zone de Tafel peut faire l'objet d'une étude par l'intermédiaire de mesures d'impédance, d'une manière analogue à celle qui a été employée présentement.

REFERENCES

- [1] W.H. BRATTAIN et C.G.B. GARRETT - Bell System Tech. J. 34 (1955) 129
- [2] R.L. MEEK - J. electrochem. Soc. 118 (1971) 437
- [3] R.L. MEEK - Surface Sci 25 (1971) 526
- [4] M.J.J. THEUNISSEN - J. electrochem. Soc. 119 (1972) 351
- [5] A. WOL ENBERG - J. electroanal. chem. 14 (1967) 399
- [6] V.A. MYAMLIN et Y.U. PLESKOV
Electrochemistry of Semiconductors, Plenum Press, New York (1967)
- [7] E.A. EFIMOV and I.G. ERUSALIMCHIK
Electrochemistry of Germanium and Silicon Sigma Press
Washington (1963)
- [8] D.R. TURNER - J. electrochem. Soc. 105 (1958) 402
- [9] P.J. HOLMES - The electrochemistry of Semiconductors
Academic Press, Londres (1962)
- [10] R. MEMMING et G. SCHWANDT - Surface Sci 4 (1966) 109
- [11] H. GERISCHER - Surface Sci 13 (1969) 265
- [12] H. GERISCHER et W. MINDT - Electrochim. Acta 13 (1968) 1329
- [13] P.J. BODDY - J. electroanal. Chem. 10 (1965) 199
- [14] A. UHLIR - Bell System Tech. J. 35 (1956) 333
- [15] R.M. HURD et P.T. WROTENBERRY - Ann. N.Y. Acad.Sci. 101 (1964) 876
- [16] J.S. JUDGE - J electrochem. Soc. 118 (1971) 1772
- [17] D.E. ASPNES - J. electrochem. Soc. 116 (1969) 585
- [18] A.S. GROVE - Physique et technologie des dispositifs
à semiconducteur - Dunod, Paris (1971)
- [19] J.L. MOLL - Physics of Semiconductors
Mc. Graw. Hill, New York (1964)
- [20] A.K. JONSCHER - Principles of Semiconductor
Device operations - Bell, Londres (1960)
- [21] D. KALKSTEIN et P. SOVEN - Surface Sci. 26 (1971) 85
- [22] V. HOFFSTEIN - Surface Sci. 32 (1972) 1
- [23] S. SATO, S. KAWJI, A. KOBAYASHI - Surface Sci. 3 (1964) 98
- [24] S. KAR et W.E. DAHLKE - Solid Stateelectronics 15 (1972) 221
- [25] P.V. GRAY et D.M. BROWN - Appl. Phys. Letters 8 (1966) 31
- [26] E. FOGELS et C.A.T.SALAMA - J. electrochem.Soc. 118 (1972) 2002
- [27] E. NICOLLIAN et A. GOETZBERGER- Appl. Phys.Letters 7 (1965) 216
- [28] K. LEHOVEC - Appl. Phys. Letters 8 (1966) 48

- [29] K. LEHOVEC and A. SLOBODSKOY- Solid state electronics 7 (1964) 59
- [30] A. CHIABRERA - Solid state electronics 15 (1972) 277
- [31] K.H. BECKMANN - Surface Sci 3 (1965) 314
- [32] S. YOSHIOKA - Philips Res. Rept. 24 (1969) 299
- [33] P. PASCAL - Nouveau Traité de Chimie Minérale
Tome VIII - Masson, Paris (1965)
- [34] I. EPELBOIN et M. KEDDAM - J. electrochem. Soc. 117 (1970) 1052
- [35] I. EPELBOIN et R. WIART - J. electrochem. Soc. 118 (1971) 1577
- [36] R.T. SANDERSON - Chemical periodicity, Reinhold, New York (1962)
- [37] I. EPELBOIN - Conférence 23ème Réunion ISE - Stockholm Sept(1972)
- [38] J. BESSON et J. GUITTON - Manipulation d'électrochimie
Masson (1972)
- [39] M. KEDDAM - Thèse de Doctorat d'Etat - Paris -(1968)

LISTE DES NOTATIONS EMPLOYEES

b_i	: coefficient de Tafel
C_d	: capacité de la double couche
C_{eq}	: concentration ionique loin de la surface de l'électrode
C_g	: capacité de la couche de Gouy
C_h	: capacité de la couche de Helmholtz
C_i	: concentration des espèces présentes en solution et adsorbées à la surface de l'électrode
C_o	: concentration en espèces électroactives dans la couche hydrodynamique
C_s	: concentration ionique à la surface de l'électrode
C_{SC}	: capacité de la zone de charge d'espace
D_{ss}	: densité des états de surface par unité d'énergie
D_H	: coefficient de diffusion relatif à une électrode horizontale
D_n	: coefficient de diffusion des électrons
D_p	: coefficient de diffusion des trous
D_V	: coefficient de diffusion relatif à une électrode verticale
E	: champ électrique
E_C	: niveau du bas de la bande de conduction
E_i	: niveau de Fermi du silicium intrinsèque
E_F	: niveau de Fermi du silicium extrinsèque
E_V	: niveau du sommet de la bande de valence
F	: constante de Faraday
i	: intensité
i_d	: courant dû à la diffusion
i_k	: courant d'activation
k	: constante de Boltzmann
k_i	: constante relative aux réactions chimiques

K_i	: constante relative aux réactions électrochimiques
L_D	: longueur de Debye
L_n	: longueur de diffusion des électrons
L_p	: longueur de diffusion des trous
n	: concentration des électrons dans le silicium extrinsèque
N_A	: concentration en dopant P
N_D	: concentration en dopant N
n_i	: concentration des électrons dans le silicium intrinsèque
n_s	: concentration des électrons en surface
p	: concentration des trous dans le silicium extrinsèque
p_i	: concentration des trous dans le silicium intrinsèque
p_s	: concentration des trous en surface
q	: charge de l'électron
Q_{SC}	: charge de la zone de charge d'espace
R_e	: résistance de l'électrolyte
R_s	: résistance de l'échantillon
R_{SC}	: résistance de la zone de charge d'espace
R_t	: résistance de transfert
U_n	: mobilité des électrons en surface
U_p	: mobilité des trous en surface
V_{ECS}	: potentiel d'électrode par rapport à l'électrode à calomel saturé
V_{th}	: vitesse d'agitation thermique
Z_f	: impédance faradique
Z_{si}	: contribution du silicium à l'impédance
Z_{ss}	: contribution des états de surface à l'impédance
P	: densité superficielle maximale
δ	: épaisseur de la couche de diffusion
ϵ_{si}	: permittivité du silicium

θ_i	: coefficient de recouvrement
M_n	: mobilité des électrons
M_p	: mobilité des trous
ν	: coefficient de viscosité de l'électrolyte
ρ	: résistivité
$P(x)$: densité de charge
σ	: conductivité électrique
σ_e	: section efficace de capture des électrons par les états de surface
σ_h	: section efficace de capture des trous par les états de surface
σ_n	: conductivité des électrons
σ_p	: conductivité des trous
τ	: constante de temps basse fréquence
τ_{HF}	: constante de temps haute fréquence
τ_{SC}	: constante de temps liée à la zone de charge d'espace
ϕ	: potentiel
ϕ_B	: potentiel interne du semi-conducteur
ϕ_S	: potentiel en surface du semi-conducteur
ω	: pulsation du courant alternatif
Ω	: vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
INTRODUCTION	2
CHAPITRE I	4
I.1 - LE SILICIUM MONOCRISTALLIN	4
I.1.1 - STRUCTURE CRISTALLINE	4
I.1.2 - PROPRIETES SEMI-CONDUCTRICES	5
I.1.2.1 - Silicium intrinsèque	5
I.1.2.2 - Silicium extrinsèque	6
I.2 - PROBLEMES LIES A L'ELECTROCHIMIE DU SILICIUM	8
I.2.1 - CHOIX DE L'ELECTROLYTE	8
I.2.2 - CHOIX DES SUBSTRATS	8
I.2.3 - APPAREILLAGE EMPLOYE ET PRECAUTIONS A PRENDRE	10
I.2.3.1 - La cellule	10
I.2.3.2 - L'électrode de silicium	10
I.2.3.3 - Positionnement des électrodes	11
I.2.3.4 - Correction de chute ohmique	16
I.2.3.5 - Appareillage employé pour le relevé des courbes courant-tension	18
CHAPITRE II - COURBES COURANT-TENSION	19
II.1 - COURBES COURANT-TENSION RELEVÉES SUR ELECTRODES FIXES	19
II.2 - MECANISMES DE REACTIONS PROPOSES	20
II.2.1 - $i < i_{crit}$	20
II.2.2 - $i > i_{crit}$	21
II.3 - COURBES COURANT-TENSION RELEVÉES SUR ELECTRODES A DISQUE TOURNANT	22
II.3.1 - COURBES POTENTIOSTATIONNAIRES	22
II.3.2 - COURBES POTENTIOCINETIQUES	24
II.4 - POINTS ACQUIS PAR L'ETUDE DES COURBES COURANT-TENSION	26
CHAPITRE III - IMPEDANCES DE REACTION. APPLICATION A L'ELECTRODE SEMI-CONDUCTRICE	27
III.1 - IMPEDANCES FARADIQUES	27

TABLE DES MATIERES (suite)

	<u>Page</u>
III.2 - CAPACITE DE DOUBLE COUCHE	28
III.3 - APPLICATION A UN SEMI-CONDUCTEUR	29
III.4 - MESURES D'IMPEDANCE DE REACTION	35
III.4.1 - MESURE PAR METHODE DE LISSAJOUS	35
III.4.2 - MESURE PAR PONT	37
CHAPITRE IV - MESURES D'IMPEDANCE. MECANISME DE REACTION PROPOSE INTERPRETATION DES RESULTATS EN HAUTE FREQUENCE	39
IV.1 - MESURES D'IMPEDANCE	39
IV.2 - INTERPRETATION DES MESURES EN HAUTE FREQUENCE (Domaine 1)	40
IV.3 - RELATIONS AVEC LES MECANISMES DE REACTIONS PROPOSES	46
CONCLUSION	50
I - POINTS ACQUIS	50
II - PERSPECTIVES D'ETUDES	51