

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

Mr. MAHFOUD Mohamed

Pour obtenir le diplôme de

Master

Génie des matériaux

Sujet :

La désorption des ions H⁺ à partir de silicium poreux par impact des électrons de trait faible énergie

Soutenu le : 5 juin 2016

Devant le jury :

- | | | |
|---------------------|------------|-----------|
| • Mr R. BAGHDAD | Professeur | Président |
| • Mr D. Senouci | M.A.A | Examineur |
| • Mr N. Hadj Zoubir | Professeur | Encadreur |

REMERCIEMENTS

Remerciements

Je remercie vivement Monsieur Nasreddine Hadj Zoubir, Professeur à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, d'avoir accepté de diriger ce travail de stage de Master 2, en Génie des Matériaux. Il a su me faire profiter de sa grande expérience, tant théorique que pratique, tout en me laissant une autonomie importante. Je le remercie aussi pour la grande confiance qu'il m'a accordée tout au long de cette thèse. Son esprit visionnaire et ses qualités humaines ont beaucoup contribué à la réalisation de ce travail. Je tiens à remercier également, Monsieur Rachid Baghdad, Professeur dans la même université, d'avoir accepté de présider mon jury de mémoire comme je tiens également à remercier Monsieur Djamel-Eddine Senouci, Docteur à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret d'avoir examiné et jugé ce travail.

Je remercie vivement ma famille et en particulier mon père Monsieur Mansour Mahfoud et ma mère, mes amis, Ahmed Chahtou Adim, Tamani Zeggou et mes collègues Azaiz et Bir Zemzem.

INTRODUCTION GENERALE

La surface d'un matériau solide est un paramètre important qui conditionne les propriétés physiques et physico-chimiques de ce matériau en vue de son utilisation dans différentes applications en relation avec l'émergence des nanotechnologies. Il existe plusieurs techniques de caractérisation d'une surface qui permettent notamment de connaître sa composition chimique, réactivité chimique et sa microstructure; parmi ces techniques, on peut citer les microscopies en champ proche (STM et AFM par exemple), mais également les techniques de photoémission (AES et XPS) ainsi que la diffraction électronique d'électrons (LEED et RHEED). D'autres techniques sont également utilisées qui concernent l'étude de l'effusion d'espèces chimiques adsorbées sur cette surface; ce sont la spectrométrie de désorption thermique (TDS ou TPD) et la désorption stimulée par des électrons (ESD) ou par des photons (PSD).

Dans cette étude, nous nous intéressons à la désorption d'ions H^- à partir de substrats de silicium poreux, en utilisant la technique ESD (Electron Stimulated Desorption). On sait que le silicium poreux est caractérisé par une surface interne (ou surface spécifique) très importante ($> 500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$), tapissée d'atomes d'hydrogène et de fluor. Bien que ce matériau est connu depuis 1956 [1], ce n'est qu'au début des années 1990 qu'il a fait l'objet d'un intérêt particulier en raison de la découverte de sa luminescence dans le visible et à température ambiante [2] propriété qui ouvra la voie à une éventuelle microélectronique "Tout Silicium". Ainsi, le nombre de publications sur le sujet augmenta de façon exponentielle entre 1991 et 1993.

Dans le chapitre I de ce mémoire, nous présentons en premier lieu des généralités sur le matériau silicium et par la suite les méthodes d'élaboration du silicium poreux, ses principales propriétés et ses applications dans différents domaines.

Le chapitre II est consacré à la présentation de la technique ESD (montage expérimental, principe de fonctionnement,...) et à l'étude des processus cinétiques qui interviennent lors de la désorption d'espèces chimiques tels que des atomes neutres et des ions positifs ou négatifs. Nous étudierons plus particulièrement les processus de désorption d'ions négatifs (H^- dans notre cas) par bombardement d'électrons de faible énergie. Mais avant cela, nous avons tenu à faire quelques rappels de physique qui nous ont permis de comprendre les phénomènes de désorption de type ESD.

Dans le chapitre III, nous présentons les résultats expérimentaux et leur interprétation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] A. Ulhir, Bell System Techn. J. 35, 333(1956).

[2] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046(1990).

**Chapitre I :Généralités sur le
matériau**

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

I.1. Introduction

Le silicium est un élément chimique disponible dans la croûte terrestre (sous forme de composés tels que SiO_2) en grande quantité après l'oxygène. C'est un matériau appartenant à la famille des cristaux semi-conducteurs; il est utilisé pour la fabrication de nombreux composants et dispositifs micro-électroniques ainsi que des cellules photovoltaïques. En raison de ses propriétés -notamment électriques- exceptionnelles, ce matériau est le plus utilisé dans la fabrication de circuits intégrés mais aussi de cellules solaires à faible coût utilisant ses formes amorphe et polycristalline, par exemple. Si on le compare à l'arséniure de gallium (GaAs), autre semi-conducteur très utilisé en opto- et micro-électronique, le silicium possède de nombreux atouts :

- abondance comme souligné plus haut, alors que le gallium est un métal qui devient plus rare;
- croissance facile de l'oxyde de silicium SiO_2 pour en faire un isolant parfait utilisé dans la réalisation de transistors par exemple;
- utilisation en technologie CMOS, contrairement à GaAs;
- coût de fabrication plus faible;
- moins fragile sur le plan mécanique que GaAs : on arrive à réaliser des plaquettes Si pouvant atteindre 400 mm de diamètre contre à peine 150 mm pour GaAs
- matériau beaucoup moins toxique que GaAs.

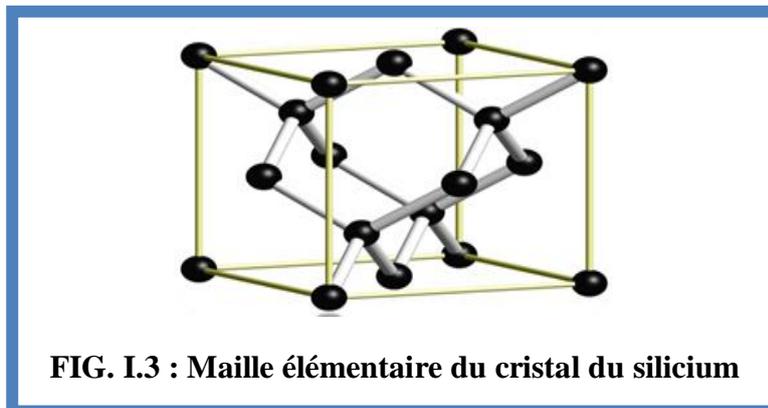
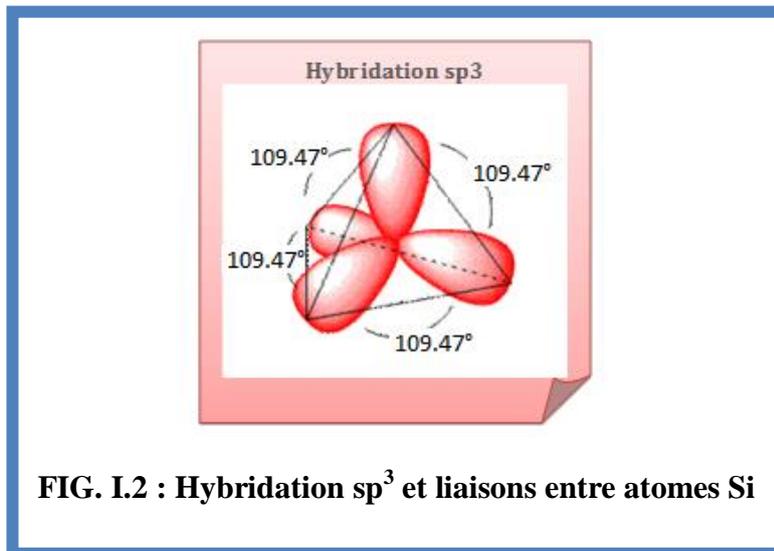
Au début de cette étude, nous allons exposer les différents états du silicium (amorphe et cristallin) et ses principales caractéristiques et propriétés physico-chimiques. On s'intéressera ensuite au silicium poreux.

I.2. Généralités sur le silicium :

Le silicium (Si), est un élément chimique de numéro atomique 14 avec 4 électrons dans la couche de valence (de configuration électronique $3s^2 3p^2$); il appartient donc à la 4ème colonne du tableau périodique de Mendeleïev.

La figure I.1 montre du silicium à l'état naturel.

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD



Le silicium fait partie de la famille des cristallogènes (comme le carbone, le germanium, l'étain et le plomb). Sa tétravalence permet au silicium cristallin de former des liaisons covalentes de type sp^3 avec ses voisins (Fig. I.2), avec une longueur de liaison Si-Si de 2.35 Å à la température ambiante et l'angle moyen qui sous-tend deux liaisons voisines est l'angle tétraédrique, soit 109.47° [1]. Il résulte, de cette liaison hybride sp^3 , une structure cristallographique de type diamant avec un paramètre de maille $a = 5.43 \text{ \AA}$ [2]. On rap-

pelle que la structure diamant est constituée de deux réseaux CFC (cubique faces centrées) imbriqués le long de la diagonale principale, jusqu'au quart de sa valeur (Fig. I.3). Tous les sites atomiques sont équivalents, chaque atome de silicium est dans un site tétraédrique et possède 4 premiers voisins à une distance $d_{\text{Si-Si}} = 2.35 \text{ \AA}$ et 12 seconds voisins.

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

I.2.1. La structure de bandes d'énergie du silicium cristallin

Les propriétés électroniques du silicium cristallin sont déterminées par l'analyse du diagramme des bandes électroniques (c.-à-d. la structure de bandes du silicium) qui définit les états d'énergies possibles que peuvent occuper les électrons du silicium en fonction du vecteur d'onde \vec{k} . Dans le silicium, à l'état fondamental (à 0 K), la dernière bande d'énergie remplie par les électrons est *la bande de valence* (BV), et la première bande vide est *la bande de conduction* (BC). Lorsqu'un électron arrive à passer de la bande de valence dans la bande de conduction (grâce à un apport d'énergie suffisant qui peut être d'origine thermique), il devient un porteur presque libre capable de se déplacer, ce qui donne lieu à une conduction électrique. La densité d'état qui est nulle entre la bande de valence et la bande de conduction signifie que la possibilité de trouver les électrons dans cette zone est nulle; cette zone est appelée *la bande interdite* (BI).

À partir du diagramme de bandes électroniques (Fig. I.4), on remarque que le maximum de la bande de valence et le minimum d'énergie de la bande de conduction de silicium cristallin ne coïncident pas pour la même valeur du vecteur d'onde dans le réseau réciproque, c'est la raison pour laquelle le silicium cristallin est un semi-conducteur à *gap indirect*.

La valeur expérimentale du gap de silicium est de l'ordre de 1.17 eV lorsque la température est proche de 0 K [3] et de l'ordre de 1.12 eV à 300 K.

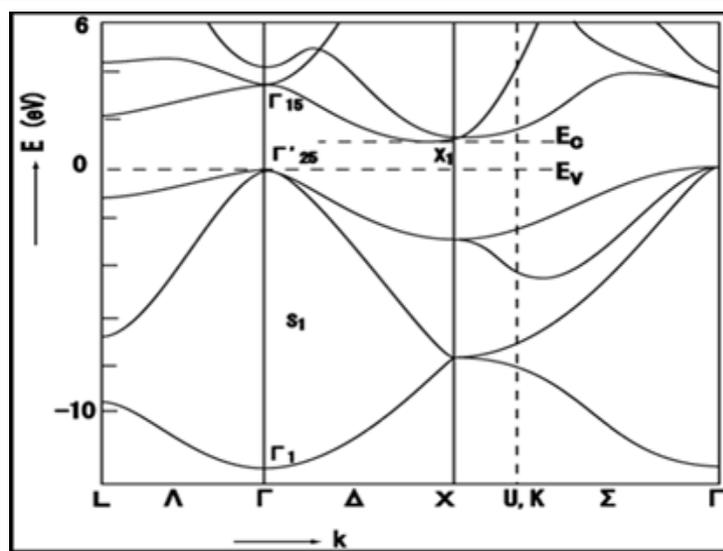


FIG.I.4 : structure de bandes d'énergie du silicium

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

I.2.2. LA RECOMBINAISON ELECTRON-TROU DANS LE SILICIUM CRISTALLIN

Les applications du silicium dans divers dispositifs ont nécessité des études et une connaissance approfondie et complète de ce matériau pour juger son propriété électroniques.

Le silicium est largement utilisé dans la fabrication de cellules solaires pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Ces études ont donc confirmé que le silicium est l'un des meilleurs candidats dans le domaine des énergies renouvelables et en particulier l'énergie solaire photovoltaïque, mais son gap indirect représente un obstacle pour son utilisation dans certaines applications en optoélectronique telles que les Lasers (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) ou les diodes électroluminescentes (LEDs) qui nécessitent une recombinaison directe électron-trou (gap direct).

Les dispositifs optoélectroniques sont basés sur l'interaction entre les électrons et les photons dans un semi-conducteur; cette interaction se manifeste selon trois processus distincts :

- **L'absorption fondamentale** : ce phénomène sera réalisé lorsqu'un photon induit le saut d'un électron, d'un état de valence vers un état de conduction (fig. I.5).

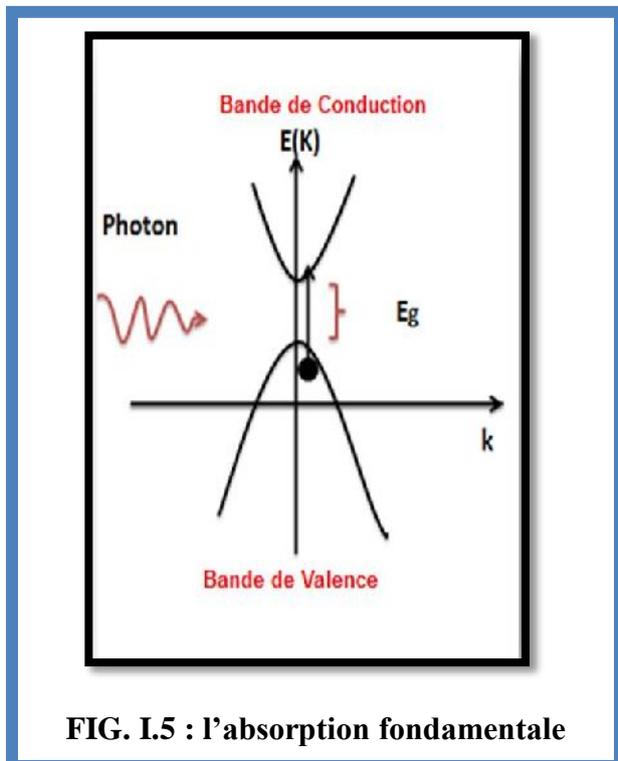


FIG. I.5 : l'absorption fondamentale

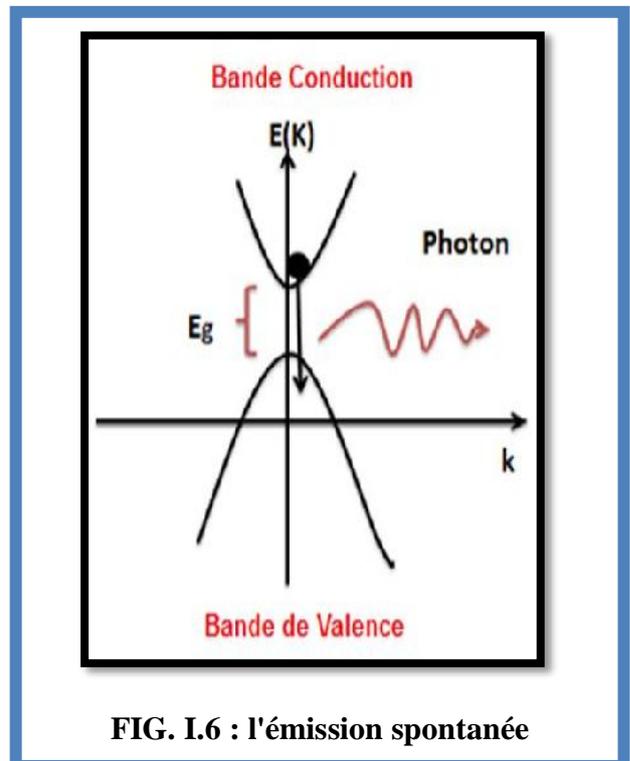


FIG. I.6 : l'émission spontanée

- **L'émission spontanée** : elle se réalise lorsqu'un électron de conduction retombe spontanément sur un état de valence avec émission d'un photon (fig. I.6).

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

- **L'émission stimulée** : elle se réalise lorsqu'un photon induit la transition d'un électron de conduction vers la bande de valence, avec émission d'un deuxième photon de même énergie (fig. I.7).

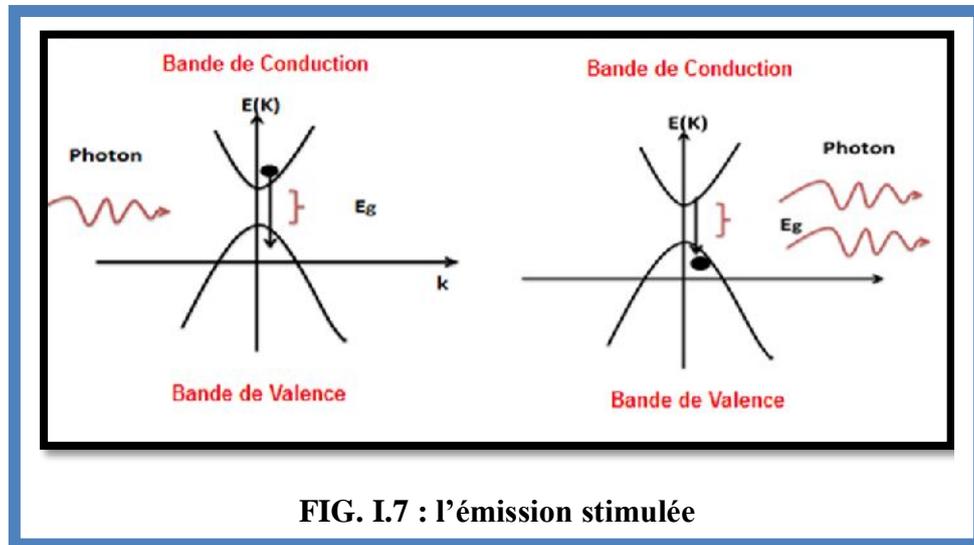


FIG. I.7 : l'émission stimulée

Ces différents processus sont conditionnés par les règles qui régissent les chocs élastiques entre deux particules, ici le photon et l'électron, la conservation de l'énergie et la conservation de la quantité de mouvement $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ où \vec{k} est le vecteur d'onde. [5].

La conservation de l'énergie s'écrit : $E_f - E_i = \pm E_p$ (où E_f est l'énergie finale de l'électron, E_i son énergie initiale, E_p est l'énergie du photon).

La conservation de la quantité de mouvement donne : $\vec{k}_f - \vec{k}_i = \pm \vec{K}_p$ (où \vec{k}_f est le vecteur d'onde de l'électron dans l'état final, \vec{k}_i son vecteur d'onde dans l'état initial, et \vec{K}_p le vecteur d'onde du photon).

Dans le cas du silicium cristallin et en raison de son gap indirect, la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence doit donc se faire à l'aide d'une quatrième particule, **le phonon**. Les courbes $E_{c,v}$, dites aussi « relations de dispersion », où E_c est le bas de la bande de conduction, E_v le haut de bande de valence et \vec{k} le vecteur d'onde associé à un électron (quantité de mouvement $\vec{P} = m\vec{V} = \hbar\vec{k}$) font apparaître deux types de semi-conducteur : ceux pour lesquels le minimum E_c et le maximum E_v se trouvent au même point \vec{k} , sont appelés semi-conducteurs à gap direct, et les autres pour lesquels E_c et E_v ne correspondent pas au même point dans la première zone de Brillouin, semi-conducteurs à gap indirect (voir fig. I.8).

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

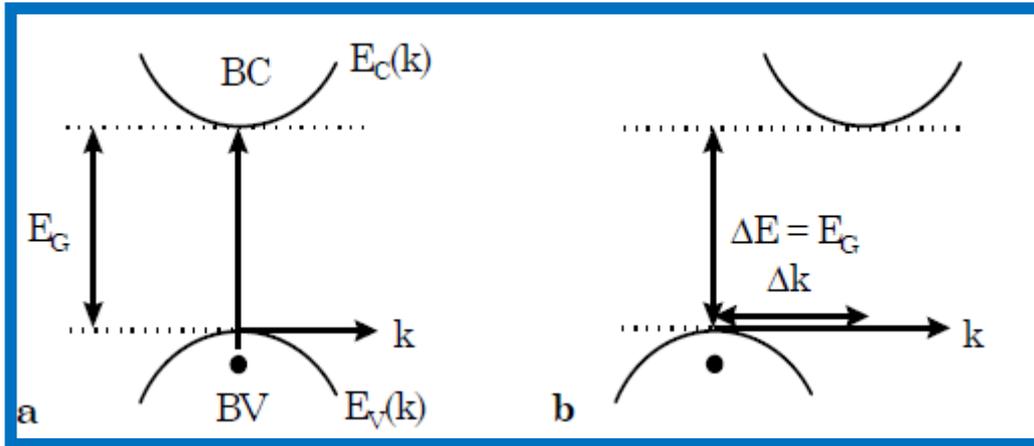


FIG. I.8 Semi-conducteur à gap indirect

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique (en particulier lumineux), et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique.

On peut remarquer, pour l'instant, que dans la BC sans changer de quantité de mouvement ($\Delta p = \hbar \Delta k = 0$) ce qui n'est pas le cas dans un SC à gap indirect (fig. I.8).

On rappelle aussi que lors de toute transition entre niveaux d'énergie, les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement doivent s'appliquer et que la quantité de mouvement associée à un photon : $p_{ph} = mc = \frac{mc^2}{c} = \frac{E_{ph}}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar \vec{k}$ est typiquement 10^{-8} fois plus petite que celle correspondant à la variation Δk nécessaire dans un SC à gap indirect. Ainsi les photons ne peuvent pas y assurer seul le transfert de quantité de mouvement lors des transitions BC-BV.

I.3. Le silicium poreux

Depuis sa découverte en 1956 par Uhlir aux laboratoires Bell (*Bell Telephone Laboratoires*) [4], le silicium poreux est devenu l'un des matériaux les plus importants avec des applications possibles dans de nombreux domaines aussi variés que l'optoélectronique (fabrication de LEDs, de guides d'onde, de mémoires optiques,...) [8], les capteurs chimiques ou les cellules photovoltaïques [9], que la biotechnologie (biocompatibilité et innocuité vis à vis des tissus biologiques) [6], grâce à ses propriétés remarquables et ses procédés de fabrication relativement simples.

L'utilisation réelle de ce matériau dans le domaine technologique a été envisagée après la découverte de sa photoluminescence à température ambiante par L. T. Canham en 1990 [7].

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

A $T = 300\text{K}$, le silicium poreux émet un spectre de photoluminescence ou d'électroluminescence dans le domaine du visible qui permet l'utiliser pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques, l'avantage principal étant le faible coût d'élaboration de ce matériau en comparaison avec d'autres matériaux optoélectroniques tels que certains III-V (GaAs, GaAlAs, InP...) [10].

I.3.1. METHODES DE PREPARATION DE SILICIUM POREUX

On peut obtenir le silicium poreux par deux voies :

- la technique d'anodisation (appelé aussi méthode électrochimique) réalisée par l'attaque anodique du silicium monocristallin en solution aqueuse d'acide fluorhydrique HF (L'acide fluorhydrique est une solution aqueuse très corrosive et toxique de fluorure d'hydrogène.).
- la technique de trempage chimique dans une solution composée de HF et d'acide nitrique (HNO_3) ou de nitrite de sodium (NaNO_2); cette technique de préparation beaucoup plus simple conduit à la formation de taches de silicium poreux à la surface du substrat, est connue sous l'appellation de méthode *stain etching*. Elle donne des couches poreuses plus fines que la première méthode.

La majorité des couches de silicium poreux étudiés est fabriquée par la première technique à laquelle nous nous intéressons, parce que elle produit des matériaux aux propriétés reproductibles et émettant une forte luminescence.

Le schéma du dispositif d'anodisation est représenté sur la fig I.9. Le substrat de silicium fixé au fond de la cellule d'électrolyse (on utilise généralement des matériaux qui résistent à l'action corrosive du HF tels que Téflon ou le polypropylène PP) et l'électrode de platine sont plongés dans le bain de HF. Le substrat de silicium joue le rôle d'anode alors que la plaque de platine joue le rôle de cathode. La circulation d'un courant électrique entre l'anode et la cathode, provoque une dissolution chimique non homogène et localisée du substrat Si en de nombreux points et progressant dans le volume, ce qui conduit à la formation de silicium poreux, une structure spongieuse

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

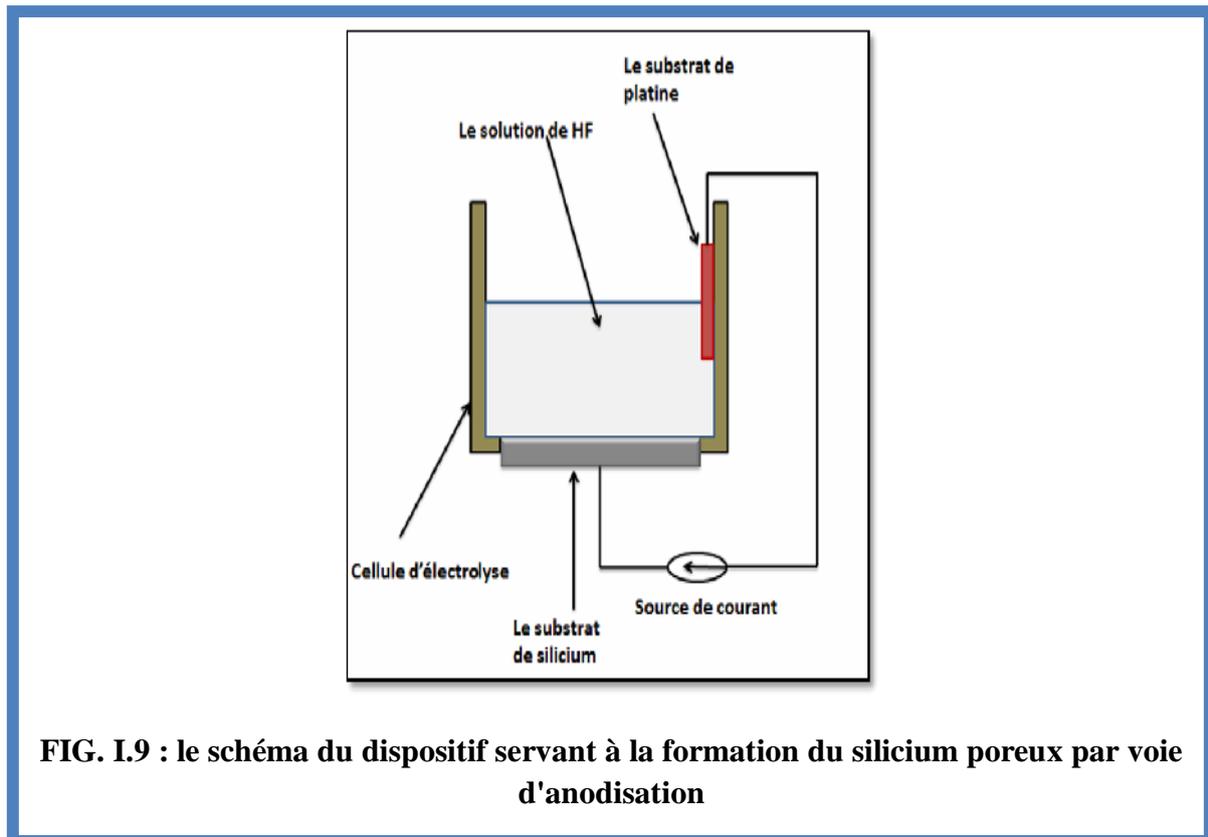


FIG. I.9 : le schéma du dispositif servant à la formation du silicium poreux par voie d'anodisation

Les propriétés de la couche de silicium poreux, comme la porosité, l'épaisseur et le diamètre des pores, dépendent de façon critique des paramètres d'anodisation suivants :

- L'orientation cristallographique et le niveau de dopage du substrat de silicium monocristallin
- La concentration d'acide fluorhydrique dans l'électrolyte et son pH
- La densité de courant anodique de formation (j) et le temps d'anodisation
- L'éclairement éventuel du substrat
- La température d'anodisation

La variation de la densité de courant influe sur les conditions de formation du silicium poreux. La figure I.10 montre une caractéristique densité de courant-tension [13]. Nous pouvons y distinguer 3 zones :

Zone 1 : A une tension très faible on observe la formation d'une couche de silicium amorphe assez mal définie

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

Zone 2 : A des tensions plus grandes, inférieures à une valeur critique (V_c), il y a la formation d'une couche poreuse issue de la dissolution localisée du silicium cristallin.

Zone 3 : Dans la zone des fortes tensions, on observe la dissolution homogène de la surface du silicium conduisant à ce qu'on appelle l'électro-polissage.

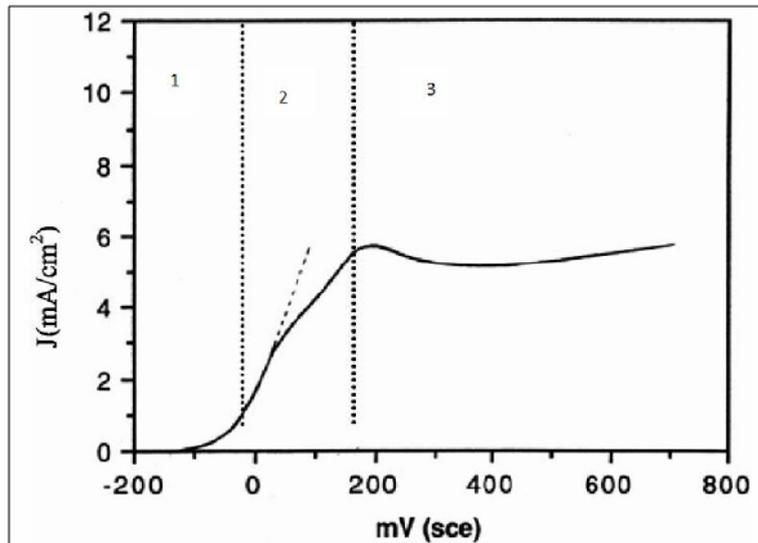


FIG. I.10: Caractéristique courant-tension réalisée sur un substrat de silicium dopé p+ et avec une concentration d'acide fluorhydrique de 1%. La tension est déterminée par rapport à une électrode de référence [13]

I.3.2. MORPHOLOGIE ET TAILLE DES PORES

Les couches de silicium poreux peuvent avoir des pores de différents diamètres allant de 1 à 100 nm. La porosité P est défini comme le rapport du volume occupé par l'air au volume total de la couche (c'est-à-dire volume de l'air + volume des cristallites de silicium) :

$$P = \frac{V_{air}}{V_{couche}}$$

Elle peut également être définie comme le rapport de la masse de silicium dissous pendant l'anodisation à la masse de silicium ayant servi pour former la couche poreuse avant l'anodisation : $P = \frac{m_{Si\ dissous}}{m_{Si\ dissous} + m_{cristallites\ de\ Si}}$.

On peut déterminer la porosité expérimentalement par gravimétrie. Cette méthode destructive consiste à peser le substrat de silicium avant anodisation (masse m_1), après anodisation (masse m_2), et après dissolution de la couche poreuse dans une solution de potasse KOH (masse m_3).

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

D'après ce qui précède, $(m_1 - m_2)$ représente la masse du silicium dissous pendant l'anodisation; $(m_1 - m_3)$ est la masse de l'ensemble constitué du silicium dissous pendant l'anodisation et des cristallites résultant de la formation de la couche poreuse. Ainsi, la porosité peut être définie par : $P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}$.

De nombreuses études ont été faites dans le but de déterminer les effets des conditions d'anodisation (concentration en HF, densité de courant, type de substrat n ou p, temps d'anodisation, etc.) sur les propriétés des couches obtenues.

Selon la nomenclature de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), on distingue trois catégories de pores selon leurs diamètres : micropores (diamètre < 2 nm), mésopores (diamètre compris entre 2 et 50 nm) et macropores (diamètre > 50 nm).

Pour les substrats de type p faiblement dopé, les diamètres des pores sont de très faibles dimensions (1 à 5 nm). En plus, ces pores sont interconnectés conduisant à une structure sous forme d'éponge. Les substrats de type p fortement dopés (p+) donnent des couches poreuses avec des diamètres de pores de plus grandes dimensions et des tubulaires ou colonnaires perpendiculairement à la surface.

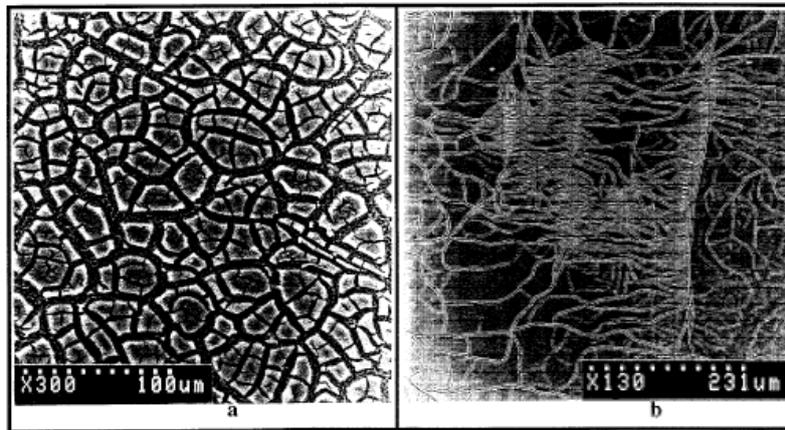


FIG. I.11 : Images MEB montrant la morphologie d'une couche obtenue par anodisation d'un substrat Si de type p(111) et de résistivité $\rho = 100 \Omega \cdot \text{cm}$ et d'une couche préparée par la même technique à partir d'un substrat de type n(100) avec $\rho = 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [27]

De manière générale, l'élaboration du silicium poreux sur des substrats de type n donne des couches poreuses dont le diamètre des pores diminue lorsque le dopage augmente. De plus, pour les substrats de type n faiblement dopés, les pores ont tendance à acquérir des formes tubulaires.

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

Il est à noter que les pores obtenus sur des substrats de type n sont plus larges que ceux obtenus sur des substrats de type p. En revanche, les morphologies et les atilles des pores obtenus sur des substrats de type p^+ et n^+ sont comparables.

I.3.3. Réactions chimiques mises en jeu

En raison de la variation d'activité chimique des différents points de la surface du substrat de silicium (due aux défauts de différents types qui sont présents même dans le silicium de très haut qualité), il est possible qu'il y ait des zones plus favorables à l'attaque électrochimique. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la dissolution chimique du silicium, mais le plus cité est celui présenté par Lehmann et Gosele en 1991 [14].

Dans ce modèle, au début il y a une saturation des atomes de silicium à la surface par des ions d'hydrogène (la liaison Si-H est polarisée).

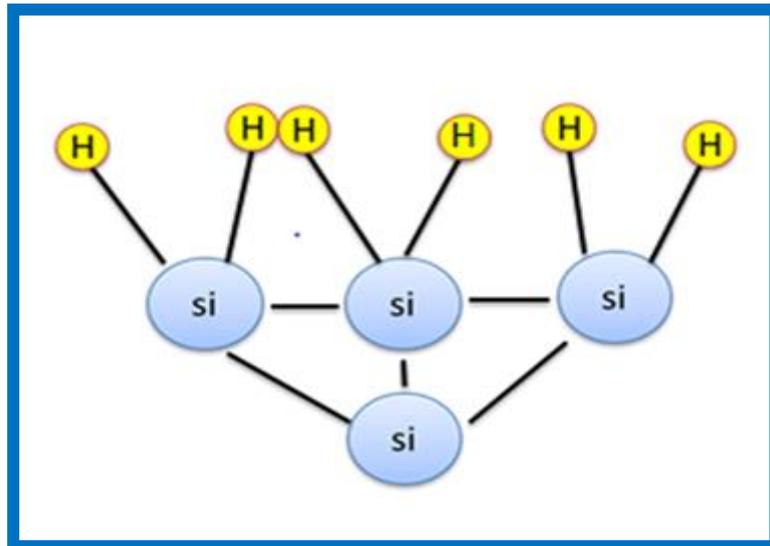


FIG I.12: la surface de substrat lorsque le courant est nul

Ensuite, quand un trou, injecté par l'anode, atteint la surface (passage de courant dans le système), on a une attaque de la liaison Si-H par des ions F^- de fluor. *Il est admis que la présence de trous est indispensable; dans le cas où le substrat est de type n (ou de type p mais semi-isolant), il doit être éclairé pour produire des paires électron-trous.*

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

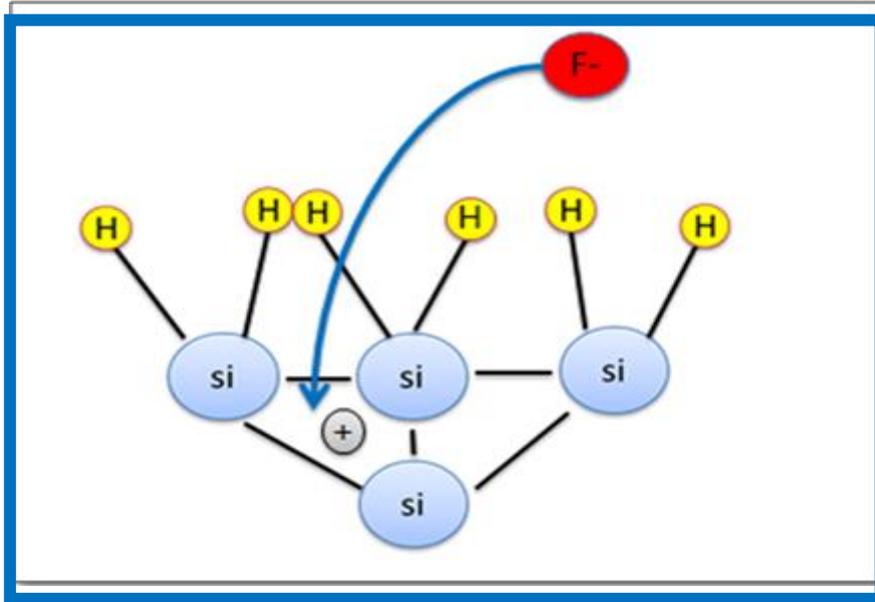


FIG. I.13: la surface de substrat lorsque le courant passe dans la cellule

Une deuxième attaque des ions de F^- libère l'hydrogène et on a formation d'une liaison Si-F (c'est-à-dire qu'il y a remplacement de la liaison Si-H fragile par une liaison Si-F).

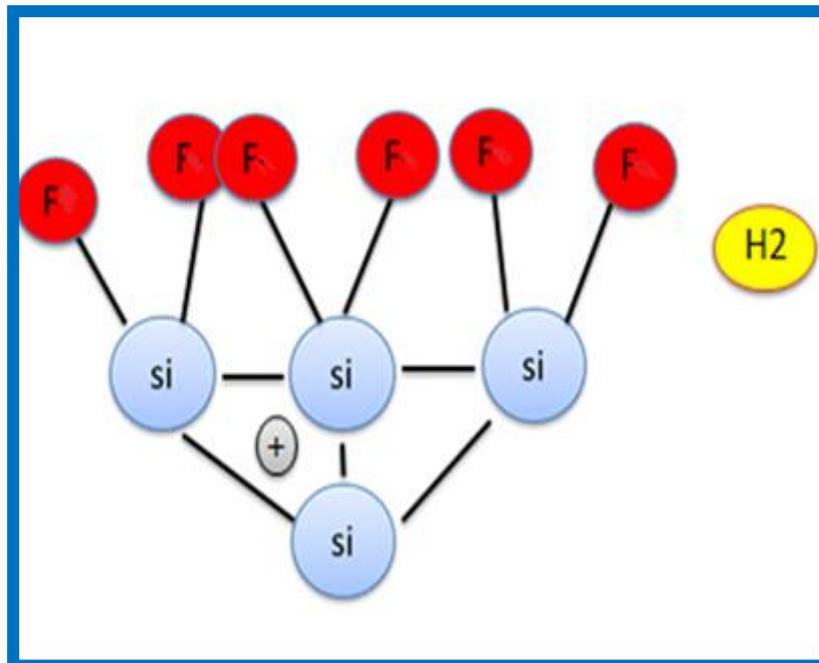


FIG. I.14: libération de H₂

Et comme les liaisons des Si-F plus fortement polarisées que les liaisons Si-Si alors on devrait avoir libération d'une molécule SiF₄ (parce que les liaisons Si-Si sont attaquées par des ions F⁻)

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

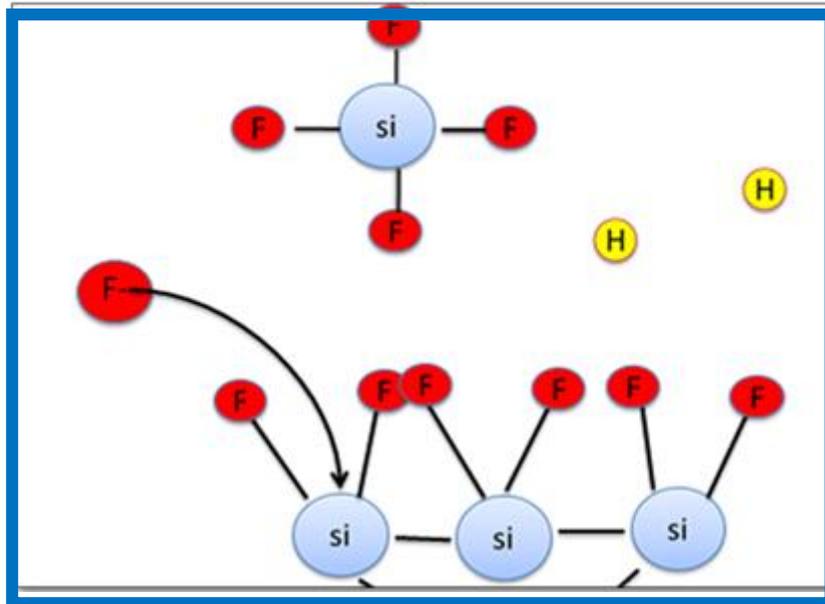


FIG. I.15 : libération de molécules SiF_4

La molécule SiF_4 interagit avec l' HF pour donner H_2SiF_6 qui s'ionise par la suite.

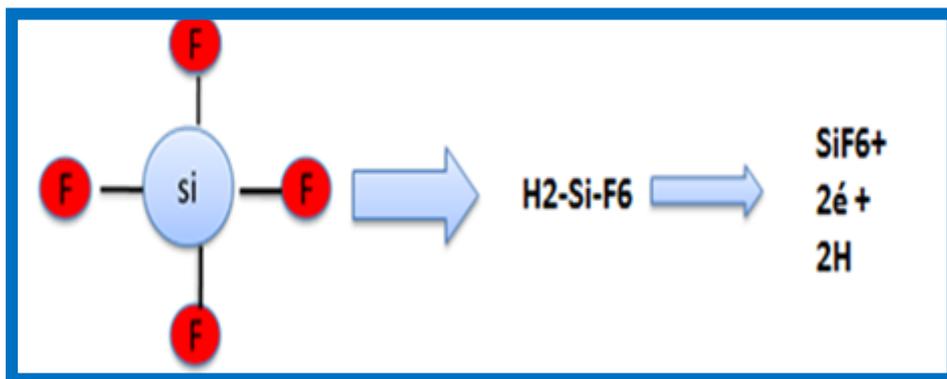


FIG. I.16 : la formation des molécules SiF_6^{2-}

On peut résumer les mécanismes de formation de silicium poreux dans le schéma suivant.

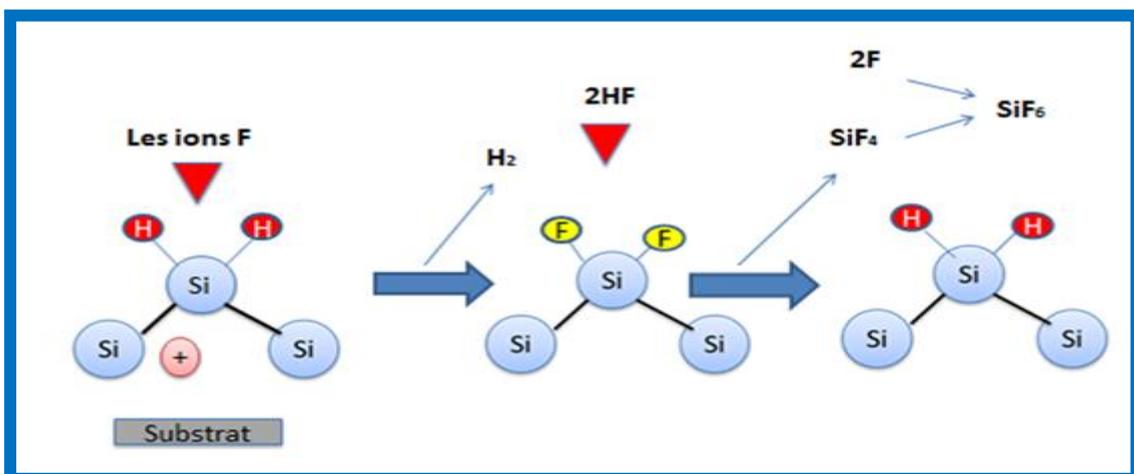


FIG. I.17 : les mécanismes de formation de silicium poreux

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

Pour avoir du silicium poreux, le transport des porteurs à l'interface silicium/solution HF semble donc constituer le phénomène limitatif du mécanisme total de transport des charges, en utilisant de faibles densités de courant. Quand l'échantillon est immergé dans la solution d'acide, la couche poreuse est aussi attaquée par simple voie chimique.

En effet, l'oxyde produit en contact avec l'eau est dissout par l'acide fluorhydrique et la vitesse de cette réaction est contrôlée par le pH de la solution et augmente avec la concentration des ions OH^- . La quantité de silicium dissout chimiquement augmente avec le temps d'immersion dans l'acide et sature pour un temps qui dépend de la concentration en acide. La simultanéité de l'attaque électrochimique et de la dissolution chimique est ce qui rend délicat le contrôle du processus de formation du silicium poreux. [15]

I.3.4. QUELQUES PROPRIETES DU SILICIUM POREUX

I.3.4.1. LA PHOTOLUMINESCENCE DU SILICIUM POREUX

La photoluminescence (PL) est un processus physique dans lequel un matériau absorbe des photons puis réémet d'autres photons à des longueurs d'onde différentes. La photoluminescence du silicium poreux lorsqu'il est éclairé avec des rayonnements de faible longueur d'onde (comme rayonnement UV) est centrée dans le rouge-orange (entre 700 et 800 nm); elle change de position spectrale en fonction de la porosité (ou taux de vide) du silicium poreux (le spectre de luminescence se déplace vers le bleu avec l'augmentation de la porosité : c'est le phénomène de *blue shift*).

La figure I.9 représente les premiers spectres de photoluminescence observés sur du silicium poreux. Cette émission, observable à l'œil nu et à température ambiante, présente une largeur spectrale importante de 0.3 eV centrée dans le rouge [10].

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

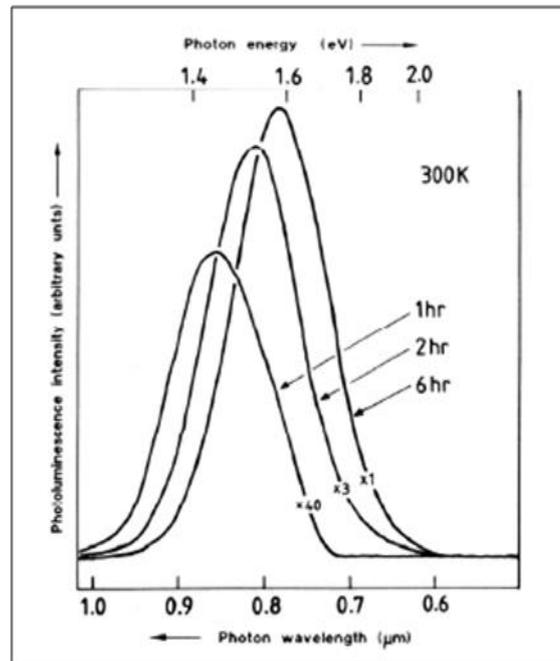


FIG .I.18: premiers spectres de photoluminescence d'un échantillon de silicium poreux de type p (10-15 Ωcm) de porosité initiale de 70 %, qui a séjourné dans une solution aqueuse d'HF (40%) durant 1, 2 ou 6 heures [7]

1.3.4.2. L'ELECTROLUMINESCENCE

L'électroluminescence (EL) est un phénomène optique et électrique réalisée lorsqu'un matériau émet de la lumière en réponse à un courant électrique donc c'est l'inverse de l'effet photoélectrique (l'émission d'électrons par un matériau soumis à l'action de la lumière) (fig. 1.10).

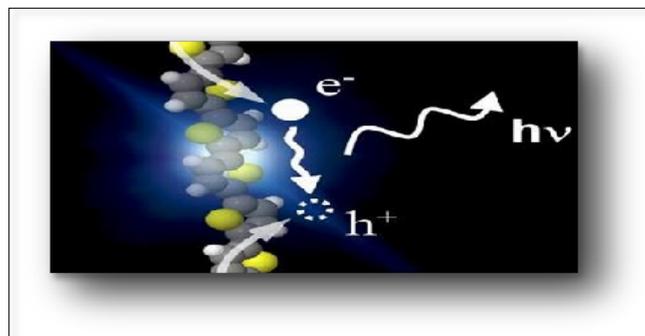


FIG .I.19 : Le phénomène d'électroluminescence

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

L'électroluminescence du silicium poreux a d'abord été observée par Halimaoui et Bsiesy en 1991 [11]. L'aptitude du silicium poreux à émettre de la lumière sous l'action d'un courant électrique a ouvert la voie à une large utilisation de ce matériau pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques.

L'électroluminescence est observée durant l'oxydation anodique du matériau. Cette oxydation anodique a lieu juste après la formation des couches poreuses, dans les mêmes conditions d'anodisation, mais en remplaçant la solution de HF par une solution aqueuse de KNO_3 ou de HCL. Au cours de cette réaction électrochimique, une émission de lumière relativement intense de couleur rouge-orange est visible sur toute la surface de l'échantillon. [27].

L'électroluminescence présente des caractéristiques spectrales similaires à celles de la photoluminescence: elle est observable à l'œil nu et à température ambiante. Il apparaît donc, comme pour la photoluminescence, que l'origine de l'émission soit la recombinaison des porteurs dans des cristallites de silicium de taille quantique [12].

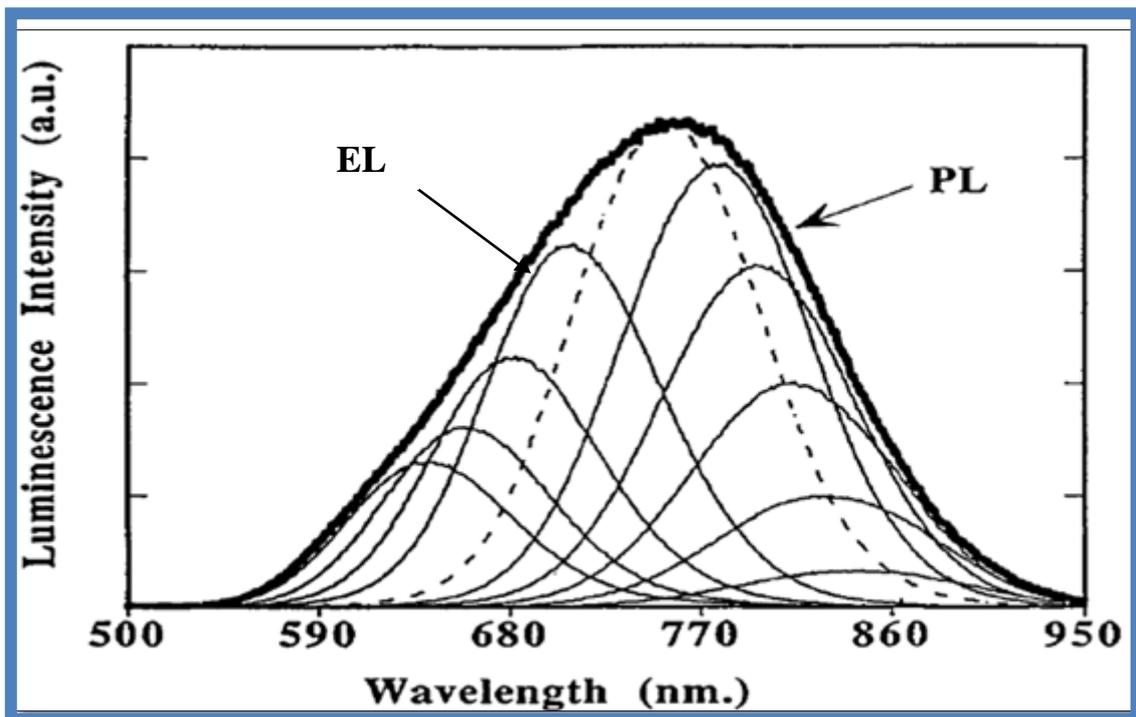


FIG.I.20 : Comparaison de la PL et EL spectres obtenus sur le même échantillon

Contrairement à la photoluminescence, les porteurs ne sont pas directement générés dans la structure poreuse.

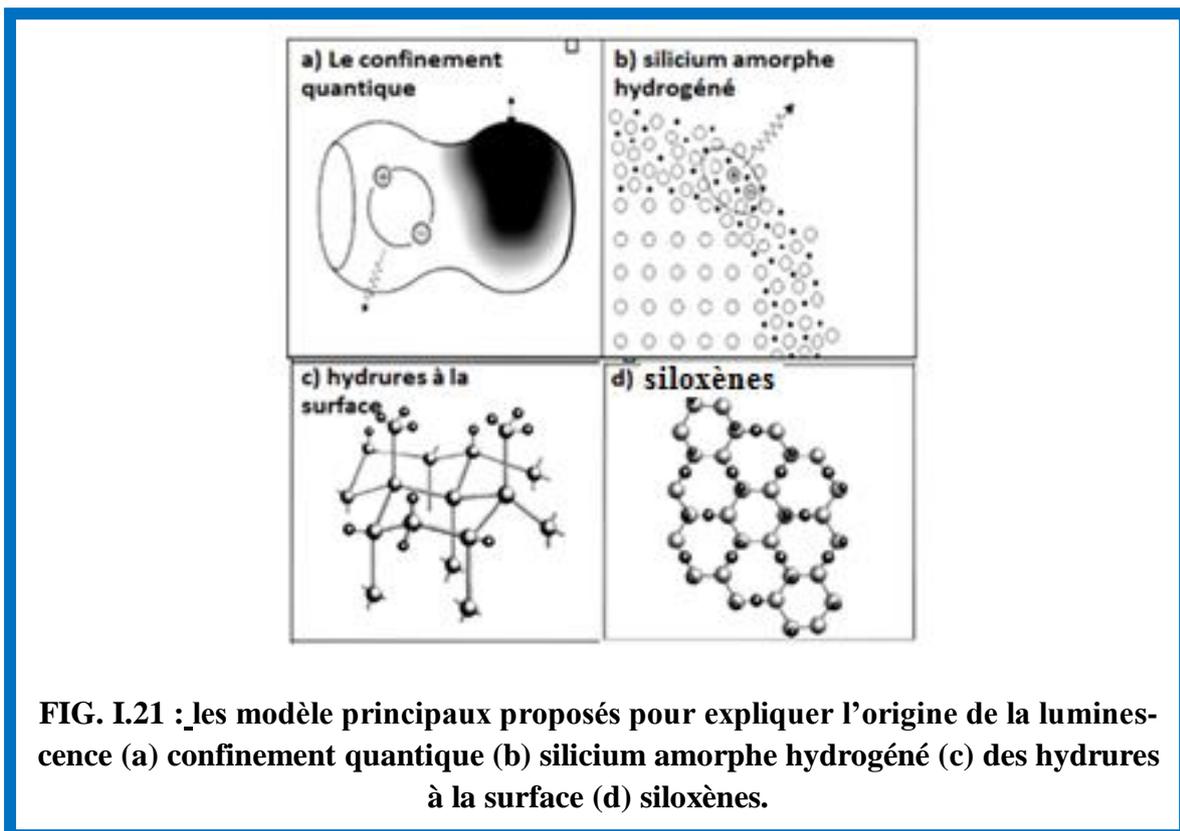
CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

I.4. MODELES THEORIQUES AVANCES POUR EXPLIQUER LA LUMINESCENCE DU SILICIUM POREUX

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la luminescence du silicium poreux dans le visible et à température ambiante (modèle du silicium amorphe hydrogéné proposé par R.Fathauer [28], le modèle des hydrures à la surface proposé par Prokes *et al.* [26], le modèle des siloxènes [27], le modèle du confinement quantique proposé par Canham [7],...).

A ce jour le modèle du confinement quantique c'est le modèle le plus reconnu de tous les modèles expliquant l'origine de la luminescence, ce modèle basé sur le principe suivant.

Lorsque la taille des structures devient petite, les particules sont piégées à l'intérieur d'un puits de potentiel avec des barrières élevées. Ceci se produira lorsque la taille des structures est de l'ordre de grandeur de la période de la fonction d'onde des particules piégées. [23].



D'après ce modèle, la largeur de la bande interdite augmente sous l'influence des effets quantiques, par conséquent le spectre de la luminescence des nanostructures de silicium se déplace vers le spectre visible. Le confinement quantique a également un effet remarquable sur le taux

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

de recombinaison radiative des porteurs de charges (électrons et trous) qui devient important et explique la luminescence non négligeable constatée à température ambiante.

Ce modèle explique bien la plupart des résultats et les caractéristiques de l'émission lumineuse telles que la largeur du spectre, les longs temps de recombinaison et le comportement de la luminescence avec la température [25].

Le modèle du confinement spatial est analogue au modèle du confinement quantique mais s'applique aux nanostructures amorphes [24].

I.5. APPLICATIONS DU SILICIUM POREUX

Comme nous l'avons déjà mentionné, le silicium poreux peut être d'un grand intérêt pour la technologie de la micro- et de l'optoélectronique, grâce à ses propriétés spécifiques. La première utilisation de ce matériau fut la technologie SOI que nous rappelons brièvement; on citera après cela quelques applications de silicium poreux dans des domaines différents.

I.5.1. DANS LA TECHNOLOGIE SOI

Depuis les années 1960-1970, de nombreux travaux ont été menés afin d'élaborer des structures par la technologie SOI (Silicon-On-Insulator ou silicium sur isolant). Le premier besoin pour ces structures SOI était la résistance des circuits intégrés aux irradiations ionisantes pour des applications militaires et spatiales [17].

La technologie SOI est basée sur la formation d'une structure composée par empilement d'une couche de silicium sur une couche d'isolant. La figure suivante représente un schéma d'un transistor fabriqué par SOI.

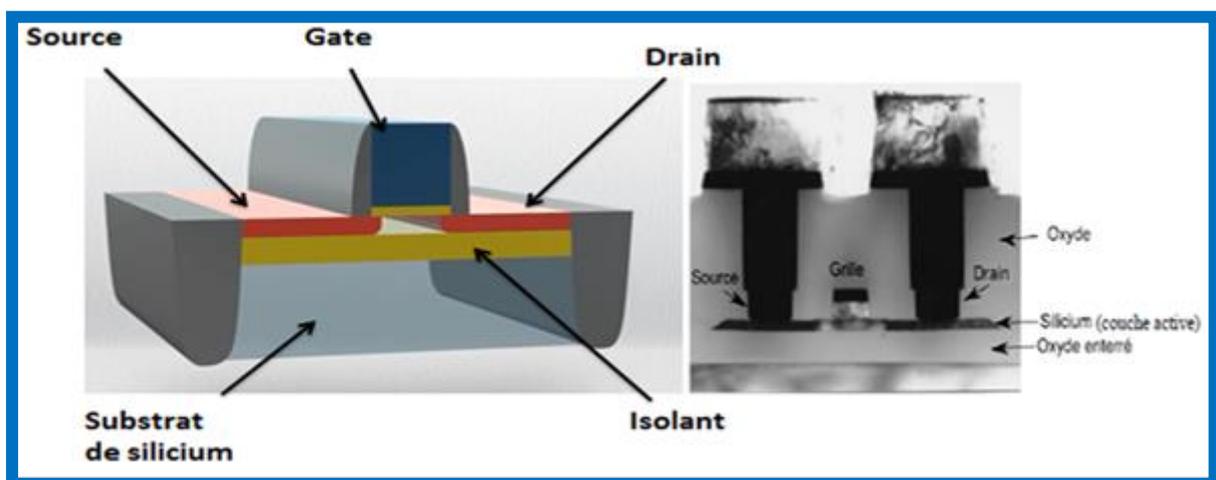


FIG .I.22 : schéma d'un transistor SOI (à gauche), photo d'une coupe pour un MOSFET SOI (à droite) [16]

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

La couche d'isolant est une couche d'oxyde de silicium (SiO_2), du saphir (cristal d'oxyde d'aluminium Al_2O_3), avec une épaisseur variable entre 100 nm et 3 μm . Le substrat joue le rôle d'un support mécanique et peut être constitué par des matériaux divers; généralement on utilise le silicium grâce à son coût relativement faible.

L'épaisseur de la couche de silicium sur isolant varie en fonction de l'application du composant électronique et la valeur de l'épaisseur varie entre 50 nm et 100 μm . La première propriété du silicium poreux qui fut exploitée, bien avant la découverte la photoluminescence, est sa forte réactivité vis-à-vis de l'oxygène: avec un tel matériau, il est possible de réaliser des couches épaisses d'oxyde avec une bonne maîtrise des propriétés de ces couches. Le silicium poreux trouve donc des applications immédiates dans le domaine de l'isolation électrique des dispositifs en microélectronique. L'application la plus étudiée jusqu'à présent est sans doute la réalisation de structures SOI (Silicon On Insulator) [29]

I.5.2. DOMAINE DE L'OPTOELECTRONIQUE

La réalisation première d'une diode électroluminescence basée sur le Silicium poreux a été faite par Richter [27].

Il s'agit d'une jonction de type Schottky avec un dépôt d'or sur une couche poreuse de type n. Une émission de lumière rouge est observée sous une tension de polarisation de 200V. Koshida [18] a obtenu de meilleurs résultats sur une couche de type p. La tension de polarisation fut abaissée jusqu'à 7 V [19].

D'un point de vue technologique, les diodes de type Métal/Silicium poreux sont facilement réalisables. Cependant, le rendement quantique externe de ces composants n'a jamais dépassé 0.01 % à cause de l'absorption de la lumière par la couche métallique et de la difficulté d'injecter des porteurs. Cette difficulté d'injection des porteurs a incité certains chercheurs à déposer un polymère conducteur en contact avec l'importante surface spécifique du silicium poreux, permettant ainsi d'améliorer l'injection des porteurs du métal vers le silicium poreux et vice-versa [20] De même, la technique sol-gel a été utilisée pour remplir les pores du silicium poreux par des oxydes transparents conducteurs mais le rendement reste toujours faible.

I.5.3. LES CAPTEURS ET LES BIOCAPTEURS

Le silicium poreux est un matériau utilisable dans la réalisation des biocapteurs, de capteurs de gaz, d'humidité, de température et des vapeurs des composés organiques volatils, grâce à sa grande surface spécifique et sa capacité d'adaptation pour la détection d'espèces chimiques

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

en phase gazeuse. Comme exemple de réalisation d'un capteur à base de silicium poreux, on peut citer le capteur d'humidité qui consiste à réaliser un dispositif impédance-métrique.

L'avantage de ce type de capteur c'est sa facilité de fabrication, puisqu'il s'agit généralement de déposer deux contacts sur une couche de Si poreux et d'analyser la réponse à un signal électrique. Cependant, la sensibilité de ce capteur est relativement faible.

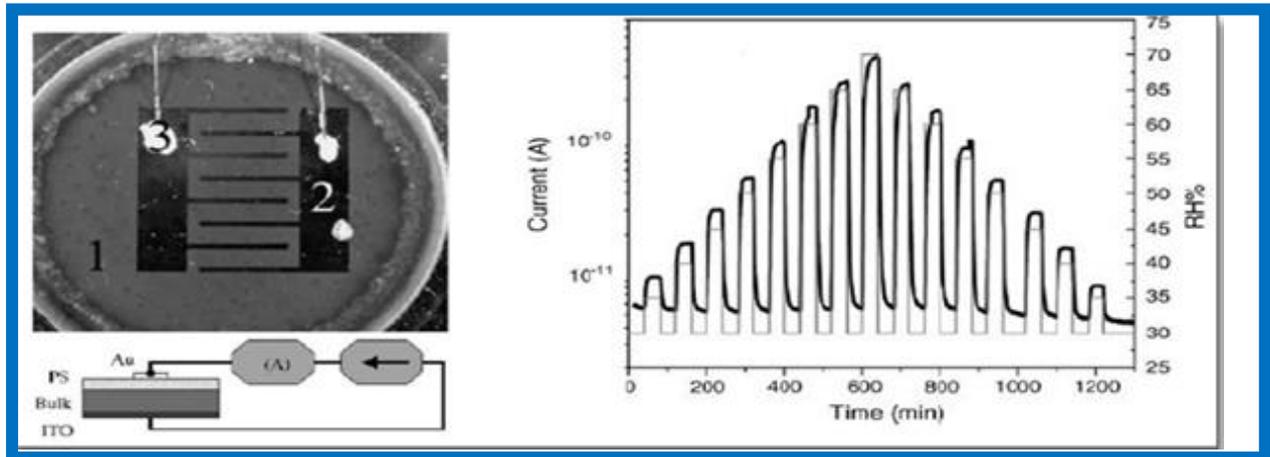


FIG .I.23 : Capteur d'humidité en Si poreux.

Avec ses propriétés optiques et sa grande surface spécifique, le silicium poreux présente une autre propriété, c'est l'innocuité vis à vis des tissus biologiques (la biocompatibilité) [6]. Ces caractéristiques ont permis l'utilisation du silicium poreux pour la réalisation de différents types de biocapteurs, notamment les biocapteurs optiques et électrochimiques [21].

On peut ainsi utiliser ce type de capteurs pour détecter un grand nombre d'entités différentes telles que les toxines, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les explosifs, l'ADN, les protéines, avec -pour certaines d'entre eux- une limite de détection de quelques ppm (parties par milliard) [22].

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté des généralités sur le silicium cristallin et présenté d'une façon un peu plus détaillée, mais non exhaustive, les propriétés de silicium poreux (la luminescence en particulier). Nous avons également présenté les utilisations possibles de ce matériau dans les domaines de l'optoélectronique, de la microélectronique et dans la réalisation de capteurs d'humidité. De plus, nous avons discuté les méthodes de préparation du silicium poreux et les différentes réactions chimiques conduisant à la formation de ce matériau. Ce chapitre représente une base bibliographique des principales propriétés principal du silicium poreux.

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

Références bibliographiques

- [1] J.-F. JOLY, Thèse de PhD "Étude sur la cinétique des défauts structuraux dans le silicium amorphe", l'Université de Montréal, 2013.
- [2] F. LARABI, Thèse de doctorat "Traitement de couches minces et de dispositifs de a-Si par un plasma d'hydrogène : étude in-situ par ellipsométrie spectroscopique", U. université d'Oran, 2014
- [3] O. DEMICHEL, Thèse de doctorat "Propriétés Électroniques de Nanofils de Silicium obtenus par Croissance Catalysée", Université Joseph-Fourier - Grenoble ,2010
- [4] A. UHLIR, "Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon," Bell System Techn. J. **35**, 333(1956)
- [5] H. MATHIEU et H. FANET, "Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques", 6ème édition, DUNOD, 2009.
- [6] A. ANGELESCU, I. KLEPS, M. MIHAELA, M. Simion, T. Neghina, S. Petrescu, N. Moldovan, C. Paduraru, and A. Raducanu. "Porous Silicon Matrix for Applications in Biology" Rev. Adv. Mater. Sci. **5**, 440(2003)
- [7] L.T. CANHAM, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical et chemical dissolution of wafers", Appl. Phys. Lett. **57**, 1046(1990).
- [8] G. VINCENT "Optical properties of porous silicon superlattices", Appl. Phys. Lett. **64**, 2367, (1994).
- [9] P. MENNA., G. DI FRANCIA, V. LA FERRARA "Porous silicon in solar cells : A review and a description of its application as an AR coating". Solar Energy Mat. and Solar Cells, **37**, 13-24, (1995).
- [10] Z. FEKIH, F. OTMANI, N. GHELLAI, N.E. CHABANE-SARI, "Caractérisation optique du silicium poreux", Revue des Energies Renouvelables **ICRES-07** Tlemcen, 321(2007).
- [11] A. HALIMAOU, G. BOMCHILL, C. OULES, A. BSIESY, F. GASPARD, R. HÉRINO, M. LIGEON and F. MULLER, "Electroluminescence in the visible range of porous silicon films during anodic oxidation", Appl. Phys. Lett. **59**, ,304, (1991).

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

- [12] F. MULLER, R. HÉRINO, M. LIGEON, F. GASPARD, R. ROMESTAIN, J. C. VIAL et A. BSIESY, "Photoluminescence and electroluminescence from electrochemically oxydized porous silicon layers", J. Lum. **57**, 283(1993).
- [13] G. ZHANG, S. D. COLLINS, R. L. SMITH, J. Electrochem. Soc. **5**, 1561(1989)
- [14] V. LEHMANN et U. GOSELE, Appl. Phys. Lett. **58**, 856(1991).
- [15] D. ABIDI, Thèse de doctorat, Structures MOS-IGBT sur technologie SOI, de l'université de Tunis El-Manar, 9(2009).
- [16] K. L. CHEN, G. GILES, et D. SCOTT, "Electrostatic discharge protection for one micron CMOS," **59**, 124 (1986).
- [17] H. ARBESS, thèse de doctorat, étude des Structures MOS-IGBT sur technologie SOI en vue de l'amélioration des performances à haute température de composants de puissance et de protections ESD, l'université de Toulouse, (2012).
- [18] C. STEINEM, A. JANSHOFF, V. S. Y. LIN, H. VOLCKER, NICOLAS and M. R. GHADIRI, mechanistic investigations and prospect for optical interferometric biosensing. Tetrahedron, **60**, 189 (2004).
- [19] AMINA KERMAD, thèse de doctorat, Étude et réalisation d'un biocapteur à base de silicium structuré (Électro) chimiquement, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2014).
- [20] L. ZHANG AND AL. fabrication of porous silicon diode possessing distinct red and orange electroluminescence regions J. Electrochem. Soc, **42**, 143 , (1992).
- [21] A. JANE, R. DRONOV, A. HODGES, AND N. H. VOELCKER, Trends in Biotechnology, **27**, 230, (2009)
- [22] F. CUNIN, J. M. DEVOISSELLE AND M. J. SAILOR, Technique de l'ingénieur, **49**, 1. (2006)
- [23] GULES LEDOUX, thèse de doctorat Etude de la photoluminescence du silicium nanocristallin : Application astrophysique à l'Emission Rouge Etendue, université de Toulouse, (1999).
- [24] ESTES M.J. MODDEL G luminescence from amorphous silicon nanostructure, appl. phys.lett. Rev . B, 20 , 14633-14642 ,(1996).
- [25] FATHAUER R. W, GEORGE T ; KSENDZOV A ; VASQUEZ R. P ; Visible luminescence from silicon wafers subjected to stain etches Appl.phys.lett.Rev.B,60, 995-997, (1992).

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

[26] PROKES S. M., GLEMBOCKI O. J., BERMUDEZ V. M. *appl.phys.lett.Rev*, **20**, 457 (1993).

[27] N. HADJ-ZOUBIR, Thèse de doctorat "Contribution à l'étude de la localisation et de la stabilité de l'hydrogène dans le silicium amorphe et le silicium poreux", Université de Nancy 1, (1995)

[28] R.W. FATHAUER, T. GEORGE, A. KSENDZOV, et al. Visible luminescence from silicon wafers subjected to stain etches, *Appl.Phys.Lett*, **59**, 2814, 1991.

[29] G. BOMCHIL, A. HALIMAOUI ET R. HERINO, *Appl. Surf. Sci.* **41/42**, 604(1989)..

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

II.1. Introduction

Les phénomènes d'adsorption d'espèces chimiques à la surface d'un matériau peuvent être étudiés par des techniques basées sur l'étude des cinétiques de désorption de ces espèces. Parmi ces techniques, on peut citer la spectrométrie de désorption thermique connue sous l'acronyme anglais TDS (Temperature Desorption Spectrometry) ou TPD (Temperature Programmed Desorption). Le principe de cette technique consiste à chauffer un matériau à vitesse constante et à identifier les espèces qui désorbent par spectrométrie de masse; la technique permet alors de déterminer la nature des entités désorbées, les paramètres cinétiques de la désorption mis en jeu : ordre de la réaction de désorption, grandeurs thermodynamiques associées, énergies de liaison. La spectrométrie de désorption thermique peut également être appliquée à un matériau massif et déterminer sa microstructure. A titre d'exemple, elle permet de suivre l'évolution de la microstructure du silicium amorphe hydrogéné préparé par évaporation en fonction des conditions de préparation (température T_s et polarisation V_s du substrat, pression partielle d'hydrogène, etc.). On constate, en suivant l'effusion de H_2 , que pour les faibles valeurs de T_s et de V_s le matériau est peu dense (processus limité par une cinétique de désorption) et pour les valeurs plus élevées de ces paramètres, il devient plus en plus dense ce qui est démontré par une cinétique de diffusion de l'hydrogène dans le volume de ce matériau.

Une autre technique, basée sur un processus physique totalement différent, consiste à provoquer la désorption d'atomes neutres ou d'ions positifs ou négatifs d'espèces spécifiques chimisorbées sur des surfaces solides, en utilisant l'interaction d'un faisceau électronique avec ces surfaces. C'est la technique connue sous l'acronyme anglais ESD pour Electron Stimulated Desorption, ou désorption par stimulation électronique. On peut également des photons à la place des électrons et la technique obtenue est connue sous l'acronyme anglais PSD pour Photon Stimulated Desorption.

La technique ESD qui reste un outil peu utilisé en comparaison de la TDS, en raison notamment du fait qu'elle nécessite un montage beaucoup plus lourd, peut également conduire à la connaissance de la microstructure et la physico-chimie d'une surface. Dans cette technique, des électrons de faible énergie (≤ 500 eV) bombardent une surface et provoquent la désorption de particules neutres ou ionisées. La détection d'ions positifs est plus aisée que celle d'ions négatifs, si bien que la majorité des travaux et études réalisés concernent ce type d'émission. La détection d'ions négatifs a lieu pour des énergies électroniques incidentes plus faibles (< 20 eV) et avec des rendements peu élevés.

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

Le premier article consacré à la description de la technique ESD et la présentant comme un outil d'ESD cité en 1971 [3] et la définit comme un outil pour l'étude de l'adsorption (chimisorption ou physisorption) d'espèces sur différents types de surface (conductrices, isolantes ou semi conductrices).

II.2. CONCEPTS THEORIQUES

Lorsque l'énergie des électrons incidents est faible (≤ 500 eV), une désorption des espèces chimisorbées a lieu suivant deux processus physiques possibles :

- (1). Transfert direct de la quantité de mouvement de l'électron incident à l'espèce chimisorbée
- (2). Excitation électronique et dissociation ou détachement de l'espèce chimisorbée.

Considérons un électron de masse m_0 et d'énergie cinétique initiale E_0 incident sur une particule libre de masse M . L'énergie maximale transférée à la particule est :

$$\Delta E = 4E_0 \left(\frac{m_0 M}{(m_0 + M)^2} \right) \approx 4E_0 \frac{m_0}{M}$$

Soit $E_0 \approx 0,11$ eV l'énergie d'un électron incident sur un atome de silicium auquel est chimisorbé un atome d'hydrogène H. La liaison Si-H a pour valeur 3,4 eV environ dans des configurations de type Si-H, si bien que $\Delta E \approx 4E_0 \frac{m_0}{M_{Si-H}} = 8 \cdot 10^{-6}$ eV, cette énergie est très loin d'être suffisante pour casser la liaison Si-H. Seules les molécules H₂ physisorbées (c'est-à-dire liées par des forces très faibles de type van der waals) peuvent être désorbées.

Conclusion : le processus (1) est trop faible pour expliquer la quantité d'hydrogène désorbée que l'on observe lorsqu'une surface est soumise à un faisceau électronique de faible énergie. Donc, c'est le processus physique (2) dont il faudrait tenir compte pour expliquer le phénomène de désorption observé.

Le modèle physique qui permet d'expliquer la désorption de type ESD est basé sur le principe de Franck-Condon, utilisé par Mendel et Gomer, et Readhead pour expliquer la désorption de neutres et d'ions par impact d'électrons de faible énergie (ESD).

Dans une molécule, on montre que la transition ou saut électronique entre deux états d'énergie différente a lieu en un temps très court (de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-17} s) comparé aux mouvements de vibration de la molécule de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-13} s. En d'autres termes, les mouvements

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

des noyaux sont très lents et la géométrie de la molécule demeure pratiquement inchangée durant un saut électronique.

En mécanique quantique, cela se traduit par le fait que pour qu'un saut électronique se produise, les fonctions d'onde associées aux deux états de la molécule doivent se chevaucher. On interprète cette condition en termes classiques en disant que la distance internucléaire ne doit pas changer lors du saut électronique. C'est le principe de Franck-Condon.

II.2.1. LE PRINCIPE DE FRANCK-CONDON.

Avant d'exposer le principe de Franck-Condon, il paraît nécessaire de faire quelques rappels de base

Mouvements relatifs des électrons et des noyaux : Approximation de Born-Oppenheimer

Le hamiltonien d'une molécule diatomique ou polyatomique est la somme des opérateurs énergie cinétique et énergie potentielle.

Ce hamiltonien s'écrit :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_{nn} \quad (1)$$

où T_e et T_n sont respectivement les (opérateurs) énergies cinétiques des électrons et des noyaux; V_{ee} , V_{en} et V_{nn} sont respectivement les (opérateurs) énergies potentielles d'interaction électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau.

La première approximation consiste à limiter les interactions entre particules au terme le plus important que constitue l'interaction coulombienne. Le hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_I \frac{\hbar^2}{2MI} \Delta_I + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I,J} \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2)$$

où les couples d'indices (i, j) et (I, J) se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux, et Z représente la charge nucléaire.

Les états d'énergie et les fonctions d'onde sont donnés par les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi(\vec{R}, -\vec{r}) = E\psi(\vec{R}, -\vec{r}). \quad (3)$$

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

où \vec{R} représente les coordonnées des noyaux, et \vec{r} celles des électrons.

Comme les noyaux ont des masses beaucoup plus importantes que celles des électrons, leur mouvement est plus lent de sorte que l'on peut séparer l'équation aux valeurs propres des noyaux de celle des électrons : c'est l'approximation de Born -Oppenheimer.

Les énergies sont donc découplées. L'énergie E représente la somme de l'énergie des électrons et de celle des noyaux; cette dernière est en fait la somme d'une énergie de vibration et d'une énergie de rotation :

$$E = E_e + E_n = E_e + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (4)$$

Avec $E_e \gg E_{\text{vib}} \gg E_{\text{rot}}$

Les états propres du système sont également découplés et sont alors caractérisés par des fonctions d'onde qui sont les produits d'une fonction d'onde électronique $\Psi^{\text{elec}}(\vec{R}, \vec{r})$ par une fonction d'onde nucléaire $\Psi^{\text{nuc}}(\vec{R})$

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi^{\text{nuc}}(\vec{R}) \Psi^{\text{elec}}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (5)$$

avec $\Psi^{\text{nuc}}(\vec{R}) = \Psi^{\text{vib}}(\vec{R}) \Psi^{\text{rot}}(\vec{R})$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$[T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}] \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (6)$$

Cette équation se ramène donc à deux équations interdépendantes

$$[T_e + V_{ee} + V_{en}] \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (7)$$

et

$$[T_n + V_{nn}] \Psi_n(\vec{R}) = E \Psi_n(\vec{R}) \quad (8)$$

Ces deux équations représentent l'approximation de Born-Oppenheimer [1]

L'équation (7) donne l'énergie des électrons pour une valeur déterminée des coordonnées (\vec{R}) des noyaux. Cette énergie apparaît ensuite comme une contribution potentielle dans l'équation aux valeurs propres du mouvement des noyaux (Equation (8)).

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

1. Les vibrations moléculaires

Le système constitué par un atome A lié par chimisorption à un atome M de surface peut être considéré comme une molécule diatomique (A-M) qui peut subir des mouvements de vibration autour d'une position d'équilibre qui est la distance internucléaire au repos r_e . Ce système peut alors traité comme un oscillateur mécanique, c'est-à-dire un système de deux masses reliées par un ressort de raideur k .

Si les déplacements du système (élongation ou contraction) sont faibles autour de la position d'équilibre, la loi de Hooke est valable et ce système (masses-ressort) se comporte comme un *oscillateur harmonique* de force de rappel de la forme : $\bar{F}_r = -\frac{dV(x)}{dx} = -kx$, où $V(x)$ est l'énergie potentielle, et $x = r - r_e$ est le déplacement par rapport à la longueur d'équilibre de la liaison r_e .

Le traitement quantique du problème montre que l'état d'un état quantique de vibration s'écrit :

$$E_{vib} = h\nu \left(n_v + \frac{1}{2} \right) = hc\bar{\nu} \left(n_v + \frac{1}{2} \right) \quad (9)$$

où ν est la fréquence de vibration classique donnée par $\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$, $\mu = \frac{m_A m_M}{m_A + m_M}$ la masse réduite, $\bar{\nu} = 1/\lambda$ le nombre d'onde et n_v est le *nombre quantique de vibration*, qui peut prendre les valeurs 0, 1, 2, ...

L'équation donnant E_{vib} montre que les niveaux d'énergie vibrationnelle sont équidistants et séparés de $hc\bar{\nu}$. Le niveau $n_v = 0$ auquel correspond l'énergie $\frac{1}{2} hc\bar{\nu}$, est connu comme étant le niveau d'énergie zéro. Il correspond à l'énergie de la molécule à $T = 0$ K (même au zéro absolu l'énergie de la molécule n'est pas tout à fait nulle; c'est la conséquence du principe d'incertitude).

La figure II.1 ci-dessous représente la variation (parabolique) de l'énergie potentielle $V(r)$ en fonction de r . Sur cette figure sont également représentés les niveaux d'énergie (pour $n_v = 0, 1, 2, 3$ et 28) et les fonctions d'onde Ψ_v correspondantes. Les points d'intersection d'un niveau d'énergie donné avec la courbe correspondent aux "*points de rebroussement*" où la vitesse des noyaux s'annule et où toute l'énergie est sous forme d'énergie potentielle. Cette situation est différente de celle qui correspond au milieu d'un niveau d'énergie où toute l'énergie est sous forme d'énergie cinétique uniquement.

Quelques fonctions d'onde Ψ_v sont représentées sur la figure II.1. Ces fonctions d'onde possèdent plusieurs propriétés :

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

1. ces fonctions d'onde pénètrent les régions en dehors de la parabole, ce qui est interdit en mécanique classique.
2. Lorsque n_v augmente, les deux points où Ψ_v^2 , la probabilité vibrationnelle, est maximale sont situés très près des "points de rebroussement" (limites de la parabole). Ceci est illustré notamment par le cas $n_v = 28$ pour lequel les points A et B sont les "points de rebroussement", contrairement au cas $n_v = 0$, pour lequel la probabilité maximale se trouve au milieu du niveau d'énergie correspondant.
3. Loin des points de rebroussement, la longueur d'onde de Ψ_v augmente. Ceci est bien visible avec l'augmentation de n_v plus particulièrement pour $n_v = 28$.

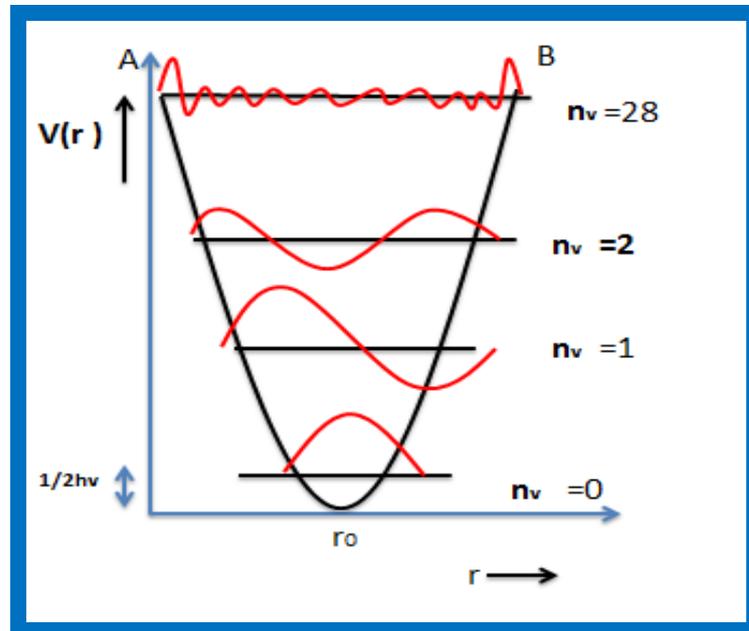


FIG. II.1 : Variation de l'énergie potentielle de vibration d'une molécule diatomique $V(r)$ en fonction de la longueur de liaison r . La longueur de la liaison à l'équilibre est notée r_e .

En fait, la courbe réelle d'énergie potentielle d'une molécule diatomique, donnée sur la figure II.1, ne s'identifie à celle de l'oscillateur harmonique que pour de faibles déplacements par rapport à la distance internucléaire d'équilibre r_e ; elle s'en démarque pour les très faibles distances internucléaires, où elle croît très vite à cause de la difficulté d'un trop grand rapprochement des noyaux, et pour les grandes distances internucléaires (fig.II.2), signifiant qu'au-delà d'une certaine séparation des noyaux, la molécule est dissociée. Toutes ces caractéris-

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

tiques de l'énergie sont incompatibles avec l'hypothèse de vibration strictement harmonique ; cependant elles apparaissent naturellement en supposant la vibration anharmonique : la force de rappel exercée par l'oscillateur n'étant plus uniquement proportionnelle au déplacement. La théorie montre alors que l'énergie de l'oscillateur dépend en fait d'un nouveau paramètre : **le paramètre d'anharmonicité X_e** et l'énergie de vibration s'écrit en tenant compte de ce paramètre :

$$E_{vib} = \left(n_v + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(n_v + \frac{1}{2}\right)^2 X_e h\nu \quad (10)$$

Une conséquence de l'anharmonicité de l'oscillateur est un rapprochement des niveaux vibrationnels quand les énergies augmentent ; *ceux-ci ne sont donc plus équidistants comme dans le cas de l'oscillateur harmonique.*

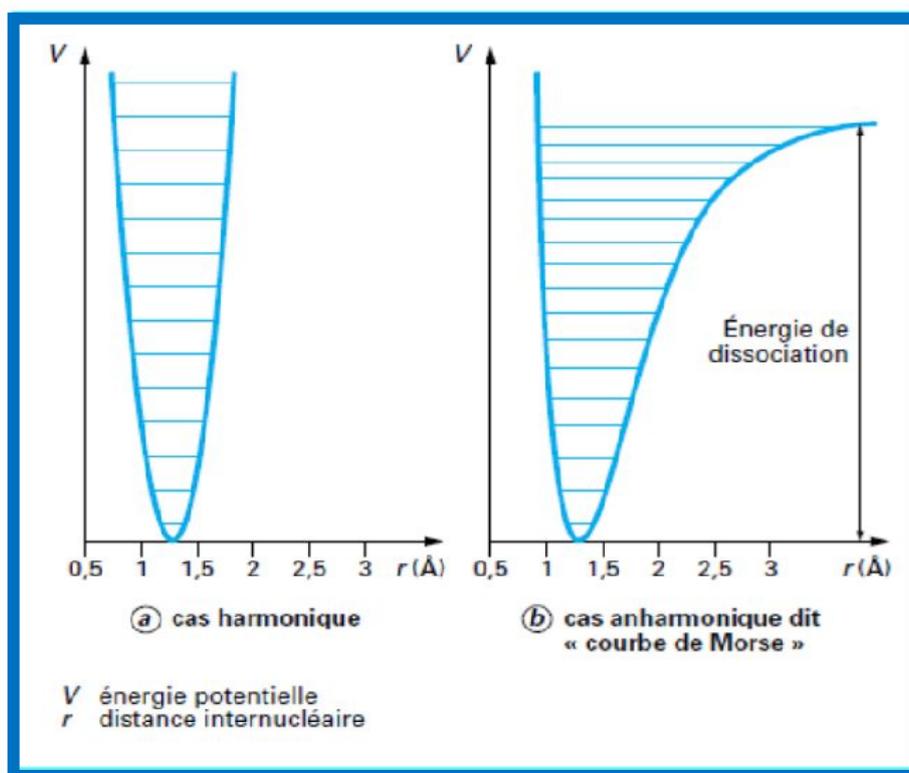


FIG. II.2: Courbes représentant le potentiel harmonique et le potentiel anharmonique (ou potentiel de Morse) d'une molécule diatomique

La transition électronique de type Franck-Condon est une transition verticale entre deux niveaux de vibration v et v' des états fondamental et excité, respectivement (fig.II.3).

2. Le modèle MGR (Menzel - Gomer - Readhead)

Il est basé sur la théorie qui traite les excitations électroniques et les phénomènes de dissociation moléculaires dans les gaz. Cette théorie a été étendue au cas des mécanismes similaires

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

qui conduisent à la production de neutres ou d'ions (positifs ou négatifs) lors de la désorption de type ESD, en se basant sur le principe de Franck-Condon.

Par analogie avec une molécule diatomique, l'énergie potentielle d'interaction entre un atome M de surface et un atome qui lui est attaché peut être représentée par la courbe de la figure II.3, qui prend comme exemple le cas de la production d'un ion positif A^+ .

Sur la figure II.3, une transition électronique possible entre l'état de vibration $n_v = 0$ (niveau fondamental) et un niveau n'_v résultant en la désorption par ESD d'un ion A^+ est représentée par la zone de Franck-Condon; c'est la zone des transitions verticales. $E_l(A)$ et $E_i(A)$ sont, respectivement, l'énergie de la liaison M-A et l'énergie d'ionisation de A; $|\Psi_0|^2$ est la densité de probabilité dans l'état de vibration fondamental.

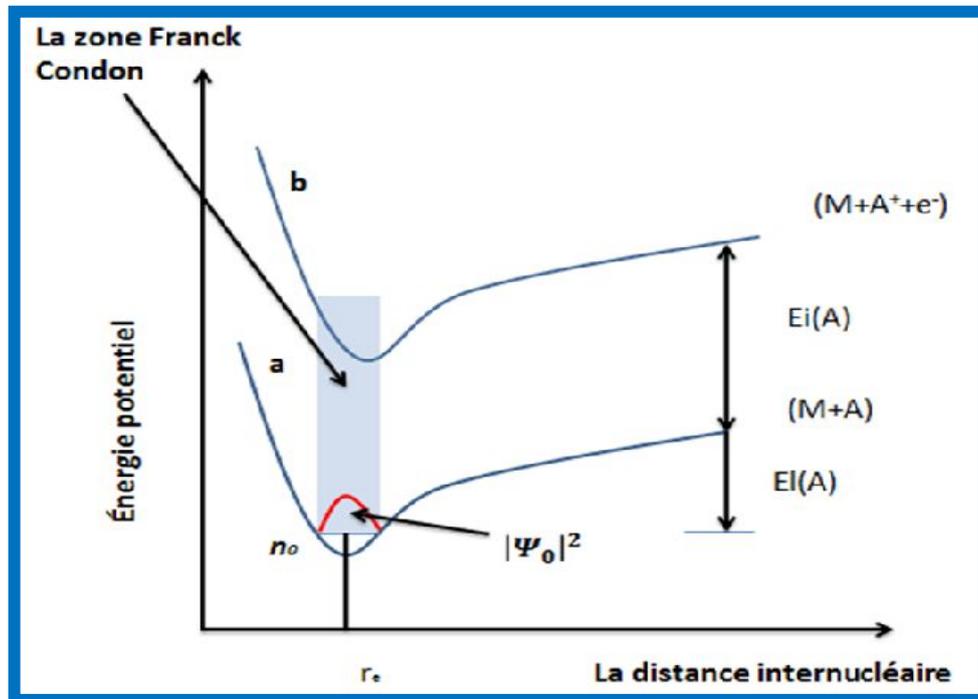


FIG. II.3 : Variation de l'énergie potentielle d'interaction entre un atome de surface M et un atome A (courbe a) et entre M et l'ion A⁺ (courbe b).

La courbe (a) représente le système (M+A) non excité où $E_l(A)$ est l'énergie nécessaire pour dissocier A de M; c'est l'énergie de la liaison M-A. La courbe (b) représente l'état excité (M+A⁺+e⁻) où l'atome A est devenu un ion positif; lorsque la distance internucléaire est grande, les courbes (a) et (b) sont séparées en énergie par l'énergie d'ionisation de l'atome libre, $E_i(A)$.

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

Sous l'effet d'un bombardement électronique, des transitions peuvent avoir lieu entre l'état liant (M+A) et la partie répulsive de la courbe (b) (fig.II.3). L'intervalle des distances internucléaires dans l'état fondamental est représenté par la largeur de la zone hachurée, alors que la probabilité pour que les noyaux de M et A soient séparés par une distance internucléaire particulière est donnée par $|\Psi_0|^2$. Conformément au principe de Franck-Condon, l'intervalle des distances internucléaires permises du système M-A reste inchangé après la transition, et les états dans l'état excité sont distribués dans la zone hachurée de Franck-Condon. Un ion A^+ ainsi formé dans la partie répulsive de la courbe (b) peut désorber avec une énergie cinétique comprise dans un intervalle bien défini.

De nombreux processus physiques mettant en jeu des transitions électroniques entre la surface et l'ion peuvent conduire à une neutralisation de nouveau de l'ion et un retour à la courbe (a). En fonction de son énergie cinétique, l'atome neutre A peut être capturé dans un état de vibration excité de la courbe (a) ($n_v > 0$) ou désorber (fig.II.4). La neutralisation de l'ion qui se trouve proche de la surface peut avoir lieu grâce à un électron de surface qui passe par effet tunnel dans l'état électronique vacant de l'ion.

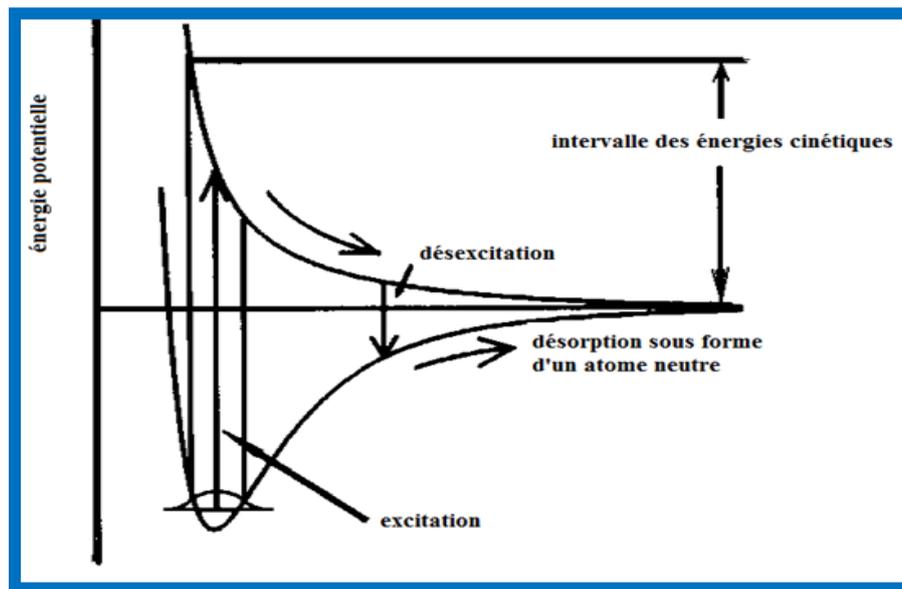


FIG. II.4: Diagramme d'énergie montrant les processus mis en jeu dans la désorption de neutres stimulée par des électrons

3. Description quantique : facteur de Franck-Condon

Considérons une transition électronique depuis un état vibrationnel initial 1 (de nombre quantique n_{v1}) de l'état électronique fondamental (E_1) vers un vers un état vibrationnel 2 (de

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

nombre quantique n_{v2}) d'un état électronique excité (E_2) (d'un état de la courbe (a) vers un état de la courbe (b) de la fig.II.3).

La probabilité de transition entre les deux états est donnée par :

$$P = |\langle \Psi_2 | \mu | \Psi_1 \rangle|^2$$

Avec μ l'opérateur dipôle moléculaire qui est la somme d'un opérateur électronique et d'un opérateur nucléaire : $\mu = \mu_e + \mu_n$, sachant que classiquement : $\vec{\mu} = -e \sum_i \vec{r}_i + e \sum_I Z_I \vec{R}_I$. On peut dire que μ est l'opérateur caractérisant la perturbation apportée par l'électron incident dans le nuage électronique de la molécule en ESD. Dans cette dernière expression, \vec{r}_i est le vecteur position de l'électron (i) et \vec{R}_I celle du noyau (I) de charge Z_I .

Remarque : il n'est pas nécessaire que la molécule possède un moment dipolaire permanent et μ peut être le moment dipolaire induit.

Ψ_1 est la fonction d'onde de l'état initial, et Ψ_2 celle de l'état final.

Comme nous l'avons vu plus haut, on peut, grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, décomposer la fonction d'onde totale moléculaire sous la forme du produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi^{nuc}(\vec{R}) \cdot \Psi^{elec}(\vec{R}, \vec{r})$$

où \vec{R} représente toutes les coordonnées des noyaux, et \vec{r} celles des électrons. On peut donc écrire la relation donnant la probabilité (11) de la façon suivante :

$$\langle \Psi_2 | \mu | \Psi_1 \rangle = \int \Psi_2^* \mu \Psi_1 d\tau = \int \Psi_2^{nuc*} \Psi_2^{elec*} (\mu_e + \mu_n) \Psi_1^{nuc} \Psi_1^{elec} d\tau$$

Où $d\tau = d^3\vec{r} d^3\vec{R}$.

$$\begin{aligned} & \int \Psi_2^{nuc*} \Psi_2^{elec*} (\mu_e) \Psi_1^{nuc} \Psi_1^{elec} d\tau + \int \Psi_2^{nuc*} \Psi_2^{elec*} (\mu_n) \Psi_1^{nuc} \Psi_1^{elec} d\tau \\ & \approx \int \Psi_2^{nuc*} \Psi_1^{nuc} d^3\vec{R} \int \Psi_2^{elec*} (\mu_e) \Psi_1^{elec} d^3\vec{r} + \int \Psi_2^{elec*} \Psi_1^{elec} d^3\vec{r} \int \Psi_2^{nuc*} (\mu_n) \Psi_1^{nuc} d^3\vec{R} \end{aligned}$$

Or $\int \Psi_2^{elec*} \Psi_1^{elec} d^3\vec{r} = 0$ les orbitales électroniques sont orthogonales

$$FFC = \int \Psi_2^{nuc*} \Psi_1^{nuc} d^3\vec{R}$$

est appelé **facteur de Franck-Condon**. C'est l'intégrale de recouvrement vibrationnelle. La probabilité de transition s'écrit

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

$$P \approx |\mu_e^0|^2 \times |FFC|^2$$

$$\mu_e^0 = \int \Psi_2^{elec*}(\mu_e) \Psi_1^{elec} d^3\vec{r}.$$

Remarque : on a écrit

$$\int \Psi_2^{nuc*} \Psi_2^{elec*}(\mu_e) \Psi_1^{nuc} \Psi_1^{elec} d\tau \approx \int \Psi_2^{nuc*} \Psi_1^{nuc} d^3\vec{R} \int \Psi_2^{elec*}(\mu_e) \Psi_1^{elec} d^3\vec{r}$$

Mais en réalité la fonction d'onde électronique dépend aussi bien des coordonnées \vec{r}_i des électrons que des coordonnées \vec{R}_I des noyaux et le fait d'écrire l'intégrale sous la forme du produit de deux intégrales est connue sous l'appellation d'approximation de Condon; c'est-à-dire que l'on considère que la dépendance vis-à-vis des coordonnées des noyaux n'est pas très importante.

Remarque : la probabilité de transition électronique n'est maximale que si cette transition a lieu vers un point de rebroussement de la courbe (b) où FCC est maximal, c'est-à-dire pour une densité $|\Psi_2|^2$ maximale.

II.2.2. PROCESSUS D'INTERACTION ENTRE L'ELECTRON ET UNE MOLECULE.

A l'approche d'un électron d'une molécule, il se crée une force entre eux. Si la distance entre l'électron et la molécule est très grande, l'interaction peut être décrite par une force de nature coulombienne, mais lorsque l'électron est très proche de la molécule, les effets quantiques deviennent plus influents.

Dans ce qui suit, nous allons présenter de façon simple les processus de l'interaction entre l'électron et une molécule. Parmi ces processus, on distingue les interactions résonantes et les interactions non résonantes.

Considérons le cas simple d'une molécule diatomique, qui nous intéresse puisque les espèces Si-H présentes sur des surfaces Si cristallines ou poreuses peuvent être assimilées à des molécules diatomiques soumises à une interaction avec des électrons incidents.

L'interaction électron-molécule induit différents processus tels que la rupture de la liaison entre les deux noyaux de la molécule. Lorsqu'on bombarde cette molécule par des électrons, on a une transition électronique verticale suivant le principe de Franck-Condon.

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

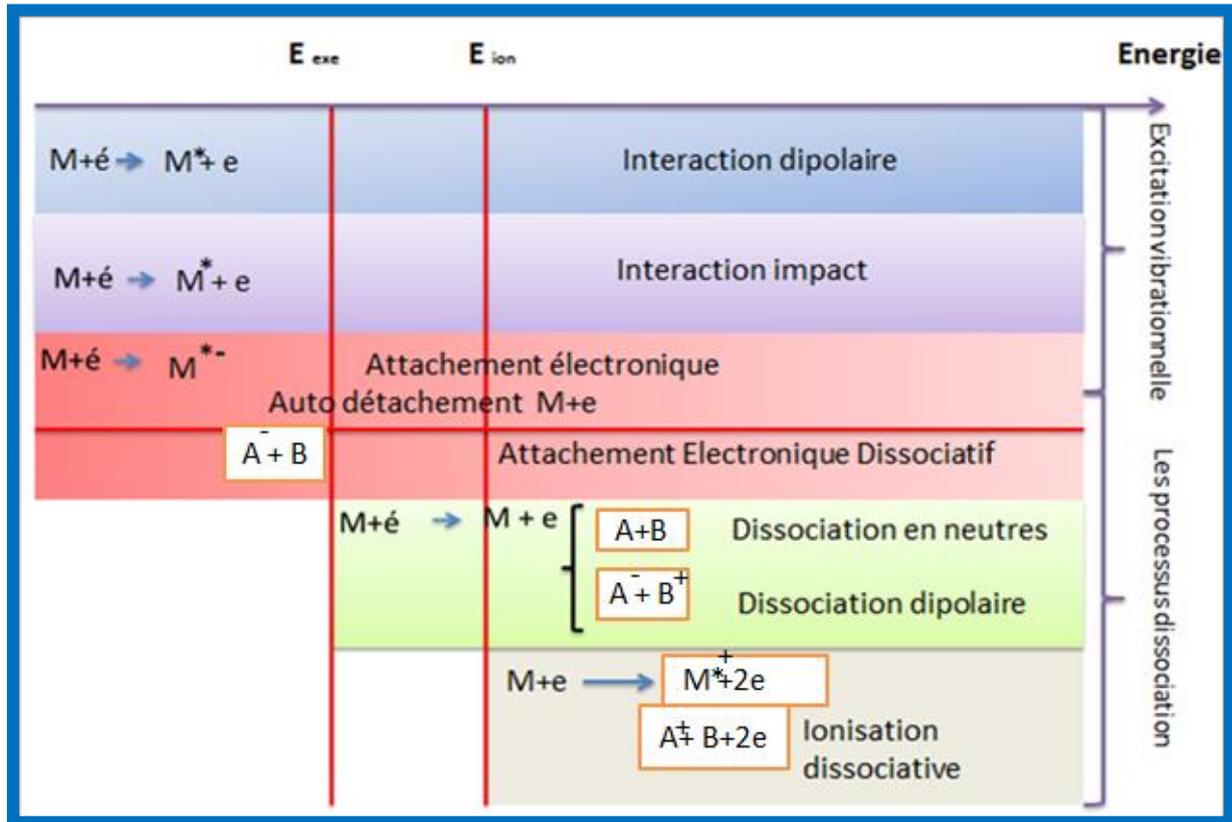


FIG. II.5 : les différents processus créés par l'interaction électron molécule

La variété des processus dépend essentiellement de l'énergie de l'électron. M est une molécule diatomique : $M = AB$. [3]

1. Ionisation dissociative :

Lorsque l'énergie de l'électron est supérieure à l'énergie d'ionisation de la molécule, cette dernière est ionisée et l'ion moléculaire ainsi formé peut se dissocier suivant la réaction :



C'est l'ionisation dissociative (ID), qui est un processus non résonant.

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

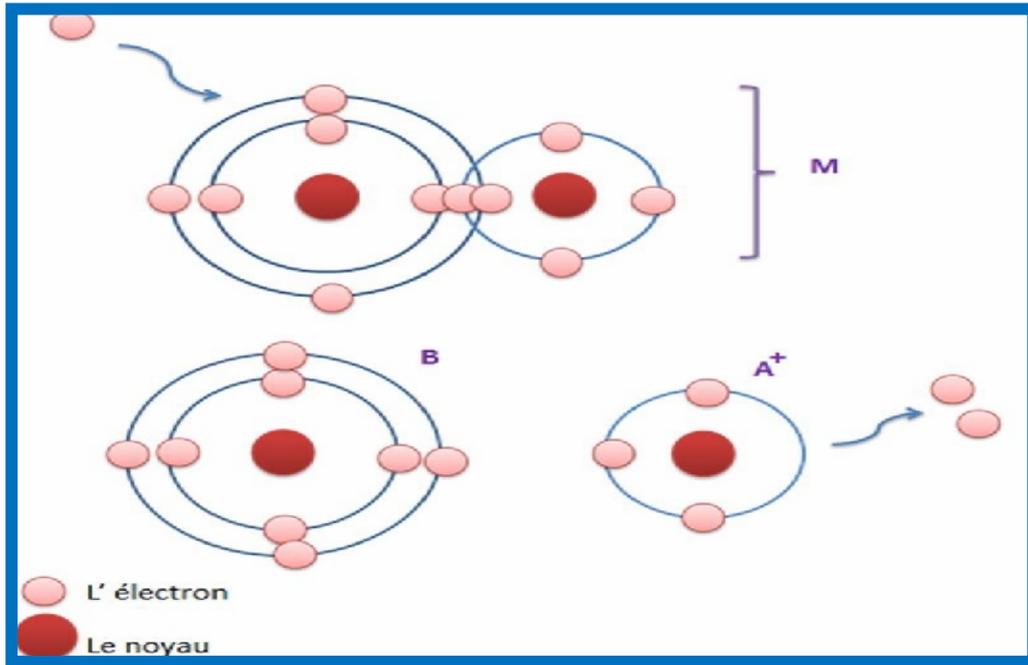


FIG. II.6 : l'ionisation dissociative (ID)

2. Dissociation dipolaire et neutre :

Pour un électron incident d'énergie supérieure à l'énergie d'excitation électronique, on a un autre processus dans lequel la molécule bombardée passe à un état excité M^* . Elle peut ensuite se relaxer en se dissociant soit en fragments neutres (DN), soit en une paire d'ions par dissociation dipolaire (DD)

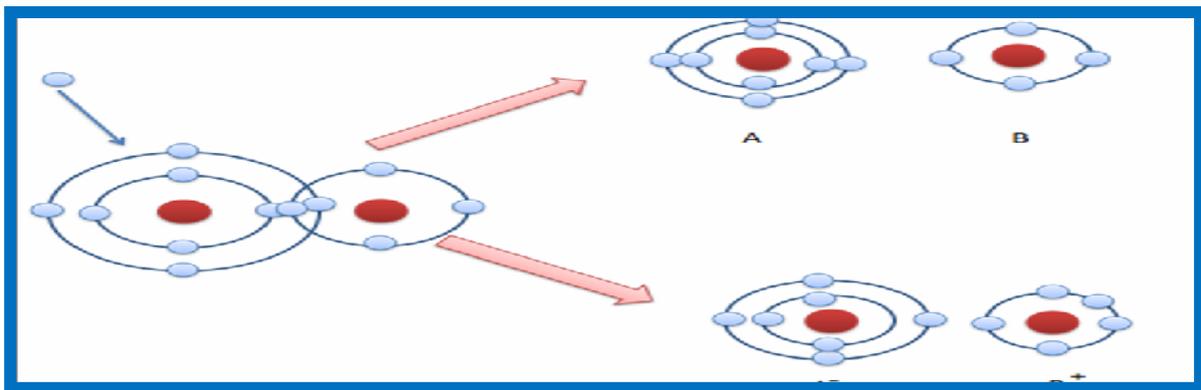
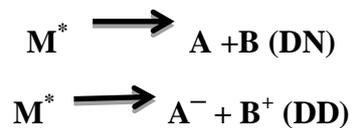


FIG. II.7 : La dissociation dipolaire et neutre

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

3. Attachement électronique dissociatif

L'Attachement Electronique Dissociatif (AED) est un processus résonant qui conduit à la formation d'un ion négatif stable par la rupture sélective d'une liaison chimique (AB). Cette réaction est initiée l'attachement temporaire d'un électron à la molécule ce qui résulte en la formation d'un ion négatif transitoire $(M)^{-*} = (AB)^{-*}$. On considère l'attachement comme résonant si la durée de vie de l'espèce transitoire $(AB)^{-*}$ est supérieure au temps de rotation d'un électron sur une orbite classique, soit environ 10^{-16} s. L'ion transitoire peut ensuite relaxer suivant deux voies :

- Si l'électron est éjecté de la molécule, la laissant dans son état fondamental ou excité électroniquement ou vibrationnellement, on parle alors d'autodétachement.
- Si la relaxation passe par la rupture de la liaison chimique pour former un ion négatif stable et un fragment neutre, on parle d'attachement électronique dissociatif 'AED.

Ces deux processus peuvent être résumés par les réactions suivantes :

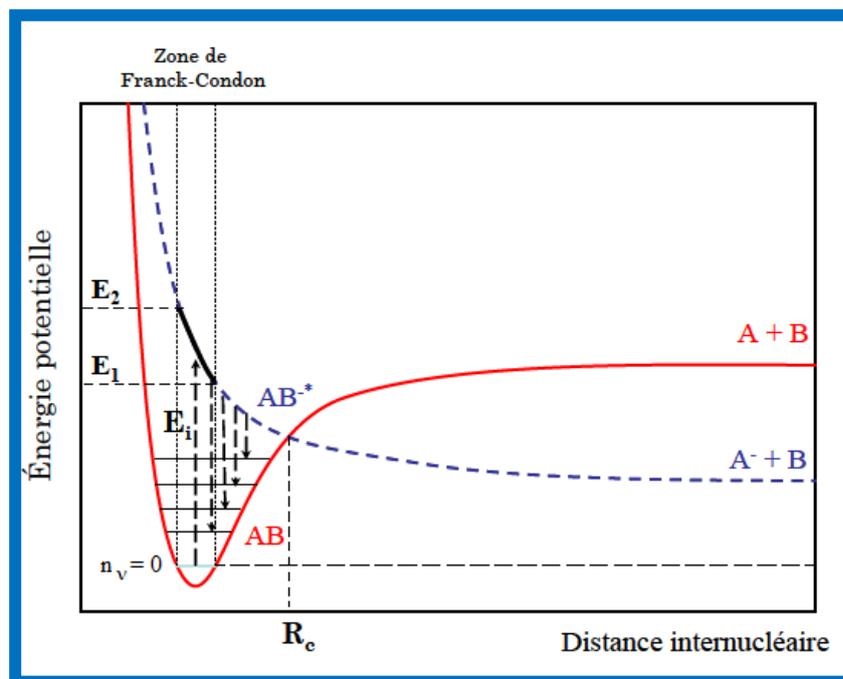
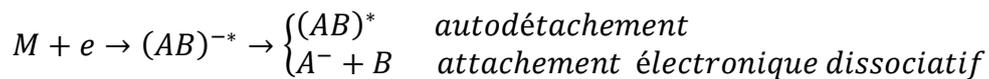


FIG. II.8: schéma de l'attachement électronique. Cas d'un état résonant dissociatif.

L'énergie de transition est comprise entre E_1 et E_2 , où $(E_2 - E_1)$ représente la largeur de la zone de Franck-Condon associée à l'état vibronique fondamental considéré. [3]

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

Dans le cas où le potentiel de l'état résonant est dissociatif, le système évolue après attachement le long de la courbe en gagnant de l'énergie cinétique pendant un temps. Pour des distances internucléaires inférieures à R_c , le système peut relaxer par autodétachement vers l'état neutre AB, plus ou moins excité vibrationnellement suivant la distance parcourue sur le potentiel. Pour des distances supérieures à R_c , aucune voie de relaxation n'est possible et le système évolue de façon asymptotique vers l'état dissocié $A^- + B$. L'efficacité du processus de dissociation est alors fonction du rapport entre la durée de vie t de l'état résonant vis-à-vis de l'autodétachement et le temps nécessaire pour que le système atteigne la distance R_c .

Nous allons nous intéresser au contexte de l'AED d'un peu plus près.

En fait, il existe deux mécanismes principaux qui conduisent à la formation d'ions négatifs dans des collisions électroniques sur des molécules comportant un atome (ou un radical) ayant une affinité électronique positive. C'est le cas de l'atome d'hydrogène puisque $E_A^H = 70 \text{ kJ/mol}$. Ce qui signifie que l'ion hydrure H^- est plus stable que l'atome H car isoélectronique du gaz rare He.

1er mécanisme : c'est précisément l'AED vu plus haut qui intervient dans le domaine des basses énergies, dès que l'énergie E_e des électrons devient supérieure à $(E_{AB} - E_A^A)$ où E_{AB} est l'énergie de liaison de la molécule (ou énergie de dissociation) et E_A^A est l'affinité électronique de l'élément A considéré (c'est l'élément qui désorbe sous forme d'ions A^-). En pratique, au-delà de cette énergie seuil, les sections efficaces croissent très rapidement et passent par un maximum aigu. Le processus est ainsi qualifié de *résonant*. L'impact électronique porte la molécule dans un état transitoire (état anti-liant) suivi d'une dissociation ionisante. Comme ces transitions sont très rapides (10^{-15} à 10^{-17} s) devant les temps caractéristiques de vibration de la molécule (10^{-12} à 10^{-13} s); elles sont contrôlées par les positions respectives des diagrammes d'énergie potentielle dans la zone de Franck-Condon hachurée sur la figure.II.3.

2ème mécanisme : il s'agit d'une double ionisation simultanée. Ce cas se produit lorsque des impacts électroniques sous plus haute énergie peuvent porter la molécule dans un état suffisamment excité pour donner lieu à une dissociation suivie d'une double ionisation lorsque la distance interatomique moyenne de la molécule excitée permet aux ions d'échapper à l'attraction coulombienne. Ce processus peut donc être résumé par les schémas suivant :



Un bilan énergétique permet d'établir un nouveau seuil pour l'énergie des électrons incidents :

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

$$E_e \geq E_{AB} + E_I^B - E_A^A$$

Où E_I^B désigne le potentiel d'ionisation de l'atome B. Au-delà de ce seuil, les sections efficaces augmentent et se stabilisent après un maximum assez large (et non aigu).

Sur la figure suivante, nous présentons les résultats obtenus dans le cas de la production d'ions O^- par impacts électroniques sur des molécules O_2 . On voit bien que la séparation des deux mécanismes cités plus haut est bien marquée :

1. Le mécanisme ou processus résonant débute pour une seuil E_e voisin de 4 eV, croît rapidement et passe par un maximum aigu centré à 7 eV puis décroît rapidement; la largeur à mi-hauteur du pic est de 2 eV.
2. Une nouvelle ionisation apparaît lorsqu'Ex approche de 20 eV : la croissance des intensités est cette fois-ci plus progressive; le maximum atteint pour des énergies d'impact voisines de 35 eV est suivie d'une lente décroissance.

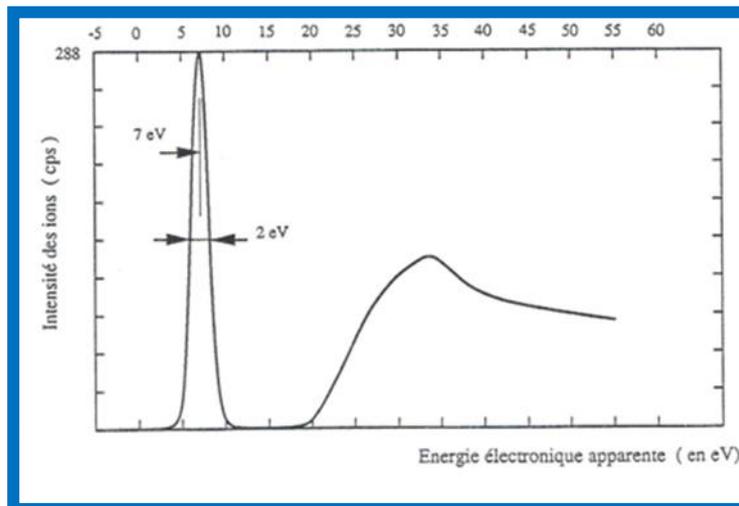


FIG. II.9: Production d'ions O^- par bombardement électronique sur des molécules O_2 (d'après la référence [4])

II.2.3. BILAN ENERGETIQUE

1. Généralités

En phase gazeuse, la capture d'un électron peut faire passer une molécule diatomique AB dans un état transitoire ionisé $(AB)^{-*}$ qui peut à son tour se dissocier en un atome neutre B et un ion négatif A^- , si l'atome A a une affinité électronique $E_A^A > 0$.

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

Le schéma réactionnel : $\mathbf{AB} + \mathbf{e} \rightarrow (\mathbf{AB})^{-*} \rightarrow \mathbf{A}^{-} + \mathbf{B}$ se traduit en termes de bilan d'énergie selon l'équation suivante :

$$E_e = E_{AB} - E_A^A + \Delta E \quad (1)$$

Où E_e est l'énergie cinétique incidente et ΔE une énergie cinétique partagée entre les fragments \mathbf{A}^{-} et \mathbf{B} .

On montre que l'énergie cinétique de l'ion \mathbf{A}^{-} s'écrit en fonction de ΔE [2] :

$$E_c^{A^{-}} = \left(1 - \frac{m_A}{m_A + m_B}\right) \Delta E \quad (2)$$

m_A est la masse de A et m_B celle de B.

Mais cette expression de $E_c^{A^{-}}$ n'est en fait valable que pour les collisions en phase gazeuse.

Pour les interactions électroniques avec des substrats solides, la dissociation peut difficilement être limitée à une rupture d'une liaison simple comme dans les collisions en phase gazeuse. En effet, entre 5 et 10 eV, la longueur d'onde de l'électron est sensiblement plus grande que la séparation moyenne des atomes de surface; ce qui est également vrai concernant le libre parcours moyen de l'électron dans le volume du matériau. Par conséquent, chaque électron incident peut interagir, simultanément, avec un certain nombre d'atomes en surface. Parallèlement à la dissociation des liaisons chimiques, les phonons et l'excitation des plasmons de surface¹ pourraient contribuer aussi à la dissipation de l'énergie incidente. En outre, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés qui apparaissent le long du parcours des électrons incidents pourraient intervenir dans le processus de désorption. En d'autres termes, différents canaux peuvent contribuer à cette dissipation d'énergie.

D'une manière générale, toute analyse rigoureuse devrait se faire dans une approche quantique y compris l'étude de la diffusion des électrons par des molécules chimisorbées et les transferts de charge entre les ions éjectés et la surface. Dans de telles conditions, il est difficile de faire la part des différents processus possibles. De ce fait, les expressions (1) et (2) peuvent difficilement être appliquées aux processus ESD sauf à proximité du seuil où chacun des canaux de dissipation peut être excité individuellement.

¹ Les plasmons sont des oscillations collectives d'un gaz d'électrons

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

2. Diagramme énergétique

Dans la technique ESD, il y a trois éléments à prendre en considération :

- La source d'électrons ou filament chauffé;
- Le spectromètre ou analyseur qui effectue les mesures;
- La surface de l'échantillon (ou l'échantillon).

Nous allons maintenant montrer de quelle manière les travaux de sortie du filament, de l'échantillon et du spectromètre influencent les énergies cinétiques des particules (électrons, ions).

On note

- E_F^f le niveau de Fermi, W_f le travail de sortie et E_{NV}^f le niveau de vide du filament;
- E_F le niveau de Fermi, W le travail de sortie et E_{NV} le niveau de vide de l'échantillon;
- E_F^{sp} le niveau de Fermi, W_{sp} le travail de sortie et E_{NV}^{sp} le niveau de vide du spectromètre.

Rappelons tout d'abord que le travail de sortie est défini comme étant l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé sur le niveau de Fermi pour l'extraire d'une surface et l'amener au niveau du vide.

La surface du spectromètre a un travail de sortie bien défini en raison de la très faible réactivité chimique du matériau qui le compose et de son maintien dans l'ultravide. Cette surface est prise comme référence; dans ces conditions, la tension V_f qui assure l'accélération initiale des électrons est appliquée entre les niveaux de Fermi E_F^f et E_F^{sp} (voir figure II.10). De la même manière, si V est la tension appliquée entre les niveaux E_F^f et E_F^e , la différence $V_f = (V_e - V)$ est appliquée entre E_F^e et E_F^{sp} . Si on désigne par $e\phi_e$ et $e\phi_i$ les énergies cinétiques initiales des électrons et des ions par rapport aux niveaux de Fermi du filament (ou source d'électrons) E_F^f et (de la surface de) l'échantillon E_F , alors *l'énergie cinétique E_e des électrons* contrôlée par la tension appliquée à l'échantillon (V_e) et mesurée par rapport au niveau du vide de l'échantillon s'exprime (en eV) par :

$$E_e = eV + (W_f - W_e) + e\phi_e \quad (3)$$

De même, *l'énergie cinétique E_i des ions* de charge élémentaire mesurée par le spectromètre s'écrit :

$$E_i = e(V_f - V) + (W_e - W_{sp}) + e\phi_i \quad (4)$$

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

Ou encore, en introduisant la variable E_e :

$$E_i = eV_f + (W_f - W_{sp}) + e\phi_i + e\phi_e - E_e \quad (5)$$

Dans cette dernière expression, les seuls paramètres variables sont l'énergie des ions , l'énergie des électrons E_e et leur énergie cinétique initiale (ou dispersion d'énergie) .On remarque que le travail de sortie de l'échantillon n'intervient plus de manière explicite.

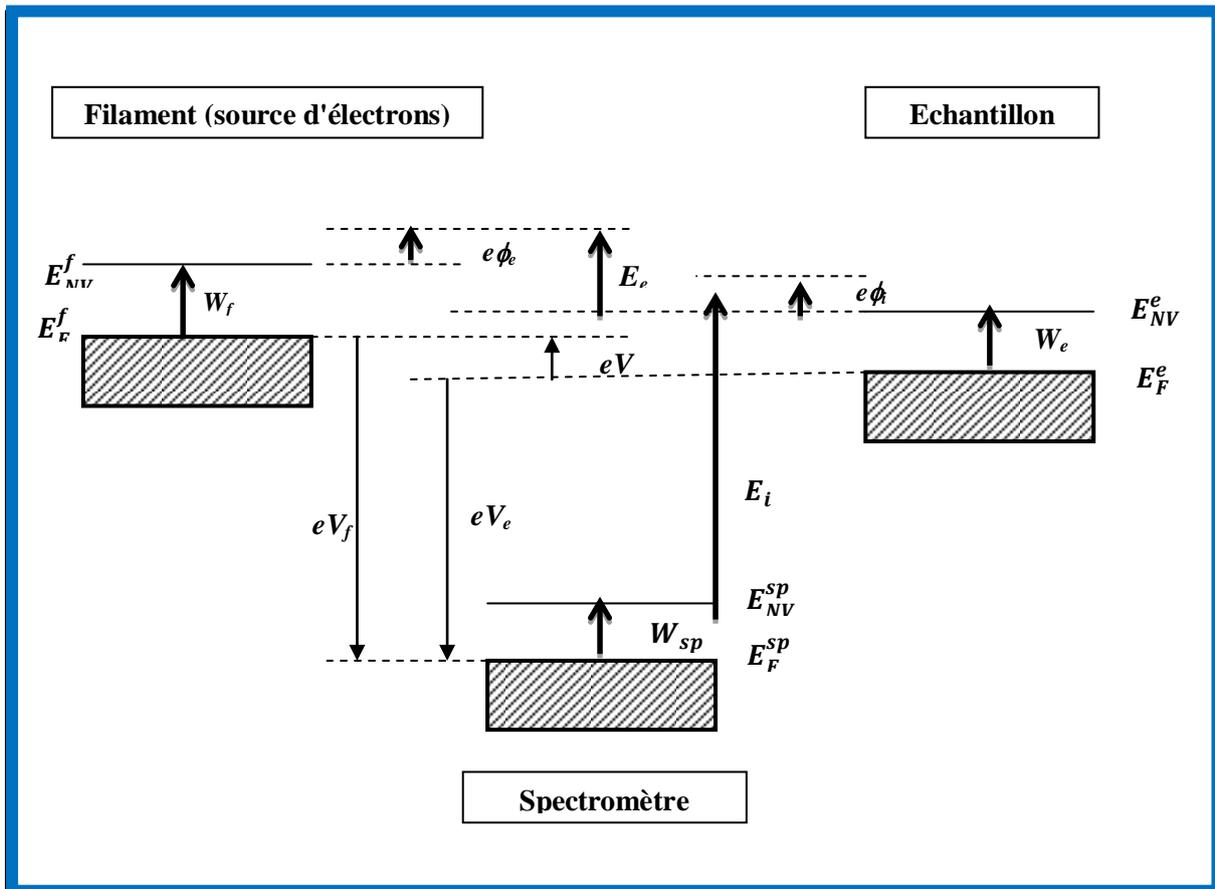


FIG.II.10 diagramme énergétique [4]

3. Détermination précise de l'énergie des électrons au niveau de la surface

Nous avons vu que le travail de sortie de l'échantillon (ou de la surface de l'échantillon) intervient dans l'expression de l'énergie finale des électrons (expression 3 plus haut). Or, on sait que les réactions d'adsorption modifient souvent le travail de sortie des surfaces. De plus, les bombardements électroniques provoquent fréquemment des réorganisations des couches adsorbées suivies de nouvelles modifications du travail de sortie.

On sait par ailleurs que le travail de sortie de la surface (ou de l'échantillon) influence l'énergie finale des ions au niveau du spectromètre (expression 4 plus haut). Ainsi, une variation du

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

travail de sortie induite par des réactions chimiques en surface (dus à l'adsorption) s'accompagne d'un déplacement de l'origine des distributions énergétiques ($e\phi_i$) des ions émis. Inversement, la mesure de ce déplacement peut servir à déterminer les variations correspondantes de travail de sortie. Mais en pratique, une telle détermination du travail de sortie suppose que l'émission d'ions débute à partir d'une énergie quasi-nulle (origine des énergies). Seulement, dans le cas des ions désorbés par impact électronique, les énergies initiales de ces ions dépendent de l'énergie des ions incidents.

Dans ces conditions, on choisit de repérer le travail de sortie à partir de l'enregistrement des variations du courant débité par l'alimentation qui polarise l'échantillon. En effet, "l'établissement du contact électrique" entre le faisceau électronique incident et la surface se produit pour une tension V qui varie directement avec le travail de sortie de l'échantillon.

D'après la figure ci-haut, on peut écrire que :

$$eV = eV_e - eV_f \text{ ou } V = V_e - V_f \quad (6).$$

Principe de détermination :

On porte initialement la surface de l'échantillon à un potentiel négatif par rapport au filament (source d'électrons). Dans ces conditions, l'objectif à immersion (voir figure II.12 du montage expérimental) se comporte comme un miroir électrostatique. Lorsque la différence des potentiels appliqués (V) se réduit puis s'inverse, le "contact électrique" du faisceau d'électrons avec la surface s'établit progressivement en commençant par les électrons les plus énergétiques. Le courant débité par l'alimentation augmente ensuite pour se stabiliser lorsque l'ensemble des électrons atteint l'échantillon quelle que soit leur énergie initiale.

Ainsi la capture d'électrons par l'échantillon commence pour une tension appliquée $V = V_0$ telle que $eV_0 = W_e - W_f$, négative ou positive selon le signe de la différence des travaux de sortie. La mesure du courant d'électrons collecté donne ainsi accès à la différence ($W_e - W_f$); V_0 est appelé potentiel de référence.

Les électrons ont en fait une certaine énergie de dispersion d'énergie initiale ($e\phi_e$); les électrons collectés pour la plus faible valeur de V sont ceux émis avec la plus forte énergie cinétique initiale. Par la suite, l'augmentation progressive de V permet la collecte d'une fraction croissante du faisceau électronique.

Sachant que $eV_0 = W_e - W_f$ et tenant compte de l'expression (3), on peut écrire que :

$$E_e = eV + (W_f - W_e) + e\phi_e = eV - eV_0 + e\phi_e \quad (7)$$

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

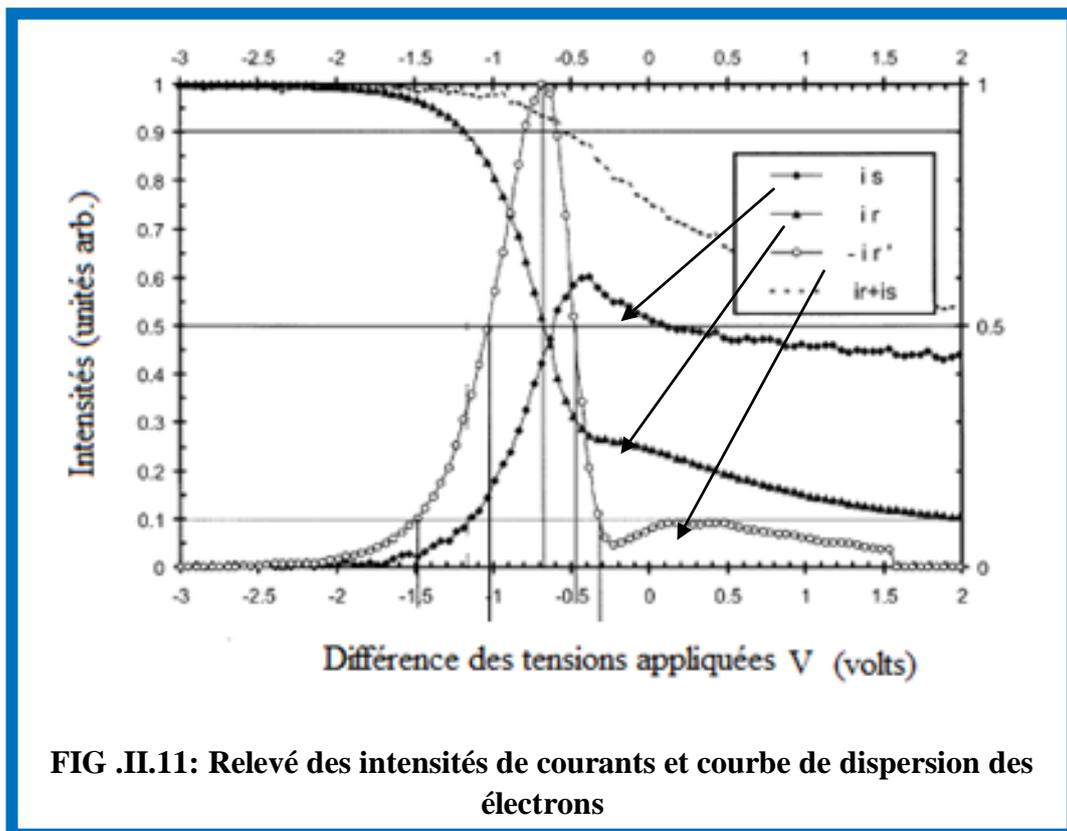
Ou :

$$E'_e = e(V - V_0) \quad (8)$$

C'est l'énergie cinétique effective des électrons à la surface pour une différence potentiels appliquées V .

Exemple :

Considérons le cas de la désorption d'ions négatifs H^- à partir de surfaces $Si(111)$ (1×1). Les résultats obtenus concernant les intensités des différents courants mesurés sont montrés par la figure ci-dessous (fig.II.11).



La courbe dérivée $-\frac{\partial i_r}{\partial V}$ fournit la distribution énergétique des électrons issus du filament (l'échelle des énergies croissantes est orientée dans ce cas de la droite vers la gauche). On obtient ainsi une distribution classique de Boltzmann dont le sommet correspond à l'énergie la plus probable; ce sommet correspond au potentiel de référence V_0 . Pour $V = V_0$, la plus grande partie du faisceau électronique atteint la surface de l'échantillon avec une *énergie cinétique nulle*. C'est pour cette raison que ce point (V_0) est pris pour origine des énergies des électrons à la surface.

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

Comment procéder pour faire les relevés des intensités de courant ?

Nous avons déjà expliqué cette procédure, mais nous pensons qu'il est utile d'en reparler en tenant compte des notations adoptées pour les différents courants et potentiels électriques.

Au départ, l'échantillon (ou sa surface) est portée à un potentiel $V_e < 0$ par rapport à la source d'électrons (ou le filament) qui elle est portée à un potentiel V_f ; le faisceau électronique est alors totalement réfléchi et son intensité, notée i_r , est égale à celle du faisceau incident i_0 . En réduisant progressivement le potentiel répulsif de l'échantillon, le courant i_r va diminuer et en même temps des électrons commencent à être capturés par ce dernier et le courant associé est noté i_s . Le courant i_r représente le courant d'électrons réfléchis ou réémis par l'échantillon et donc non captés par lui.

II.3. PRATIQUE DE LA TECHNIQUE ESD

II.3.1. PRINCIPE

Nous avons exposé plus haut, la théorie élémentaire des différents processus intervenant lors de l'interaction d'un faisceau électronique de faible énergie.

La désorption des ions négatifs devrait nécessiter moins d'énergie que la désorption des ions positifs parce que l'énergie nécessaire à la désorption d'un ion négatif correspond à l'énergie de liaison diminuée de l'affinité électronique de l'élément alors que l'énergie nécessaire pour désorber un ion positif correspond à l'énergie de liaison plus le potentiel d'ionisation souvent de l'ordre de la dizaine d'électronvolts.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à la désorption d'ions hydrogène négatifs à partir de surfaces monocristallines de silicium et à partir des surfaces internes du silicium poreux. Cette désorption d'ions H^- n'intervient en fait que dans le domaine des très faibles énergies électroniques (< 20 eV). C'est un processus résonant de type AED.

L'attachement électronique dissociatif (AED) conduit à la formation d'un ion négatif stable (H^-) par la rupture sélective d'une liaison chimique SiH. Cette réaction est initiée par l'attachement temporaire d'un électron à l'espèce SiH résultant en la formation d'un ion négatif transitoire $(SiH)^-*$, puis en la dissociation suivant un ion H^- et l'atome Si :



CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

II.3.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental ESD est en réalité un montage assez compliqué qui comporte une optique sensible.

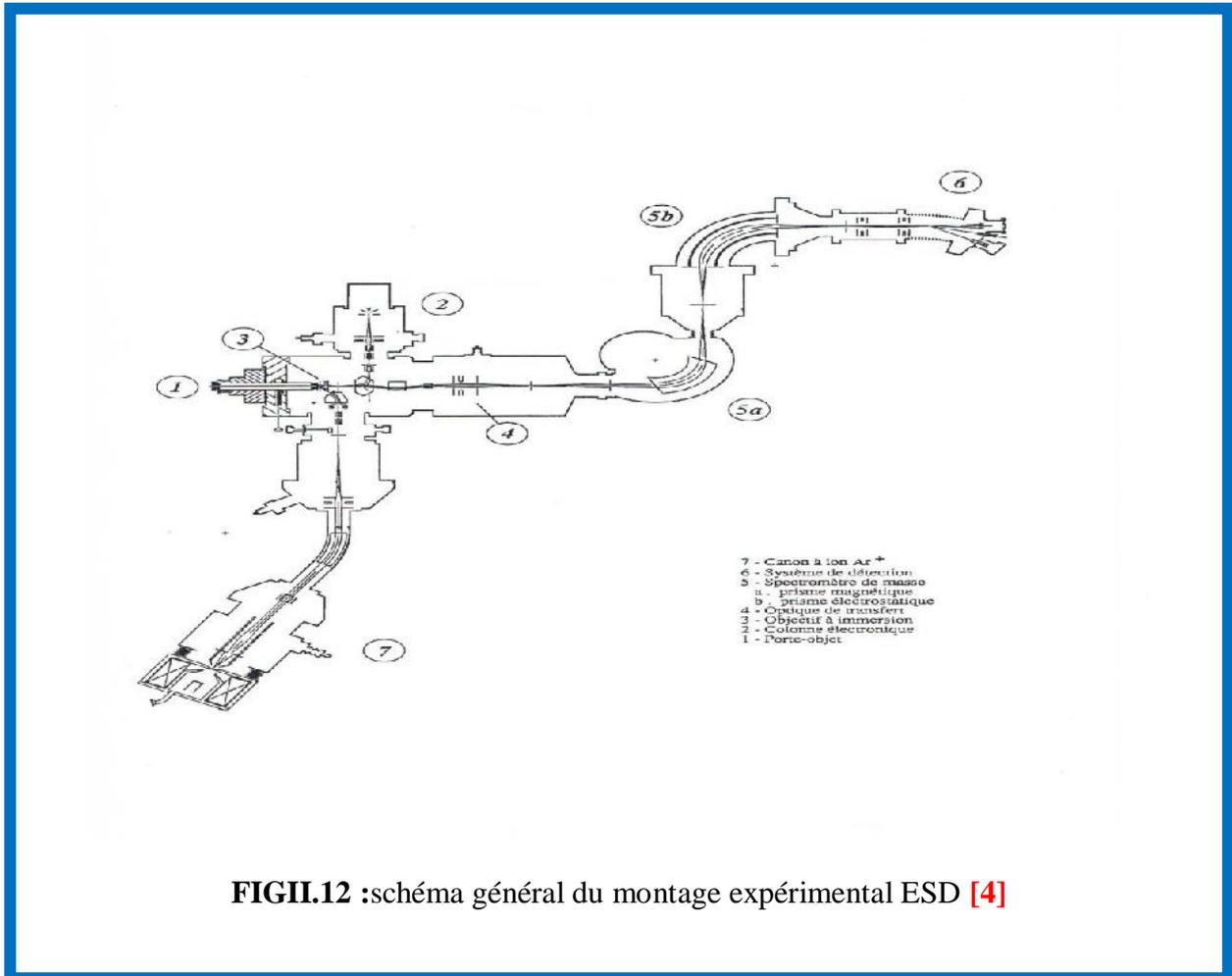


FIG.12 :schéma général du montage expérimental ESD [4]

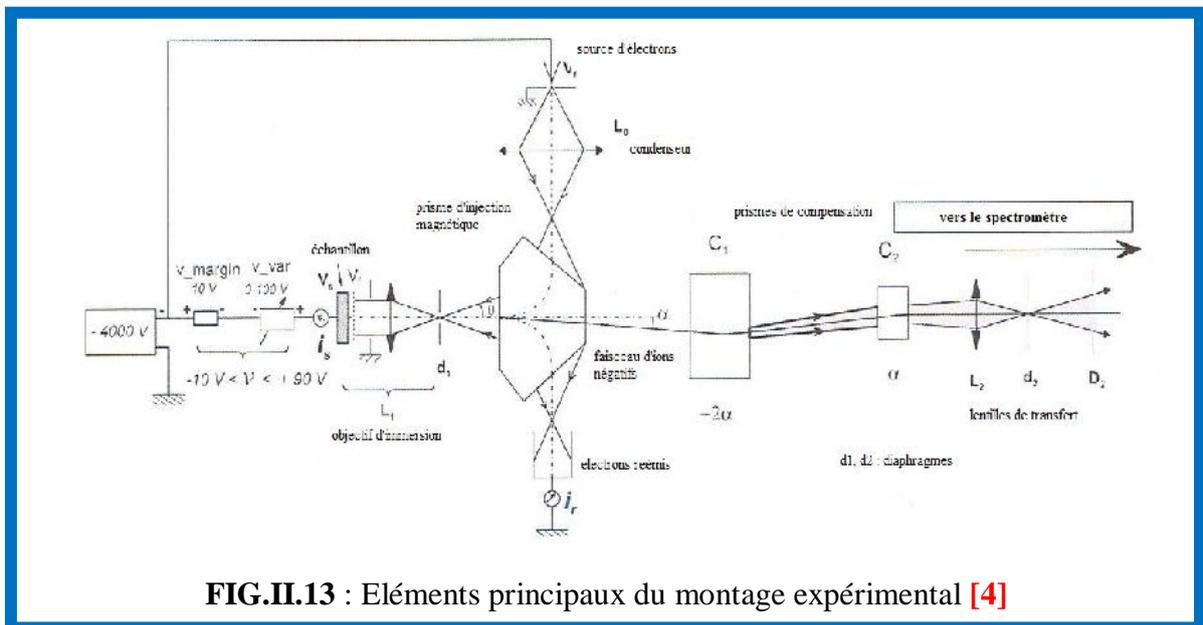


FIG.II.13 : Eléments principaux du montage expérimental [4]

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

Comme le montre le schéma général de la figure II.10 le montage expérimental peut se décomposer en sept sous-ensembles :

1. Le **porte-objet** où est placé l'échantillon et qui est introduit dans l'enceinte principale par l'intermédiaire d'un sas facilitant son remplacement rapide. Une traversée isolante permet de relier l'échantillon à une tension négative élevée.
2. La **colonne électronique** : les électrons y sont émis par un filament de tungstène porté à une polarisation négative très voisine de celle de l'échantillon. Après la traversée d'un condensateur électrostatique, le faisceau électronique est défléchi par un prisme magnétique qui l'oriente perpendiculairement à la surface de l'échantillon (voir 2ème figure II.11 du montage).
3. L'**objectif à immersion** : dans cet élément optique, le faisceau d'électrons se trouve décéléré juste avant son arrivée sur la surface à étudier. Il bombarde cette surface sous incidence normale avec une densité quasi-constante, quelle que soit son énergie finale. Cette même optique est parcourue en sens inverse par les ions désorbés, collectés avec une efficacité invariable sur un champ géométrique bien défini.
4. L'optique de transfert : le prisme magnétique d'injection des électrons provoque une légère rotation des faisceaux d'ions. Pour rétablir l'orientation initiale de ces faisceaux, on utilise un double prisme magnétique de compensation. L'installation de cet élément en amont du spectromètre a nécessité l'introduction d'une lentille électrostatique de transfert.
5. Le **spectromètre de masse** : son rôle est d'identifier les ions désorbés suivant leur rapport m/q . Il est composé d'un prisme magnétique (5a) suivi d'un prisme électrostatique (5b). Cette association particulière de deux déviations à 90° en sens inverse accroît la dispersion en énergie tout en assurant une séparation totale en masse quelle que soit l'énergie des ions considérés.
6. Le **système de détection** : un système mécaniquement déformable dirige le faisceau d'ions isolés par le spectromètre
 - Sur un cylindre de Faraday ou sur un multiplicateur d'électrons pour les mesures d'intensité (par comptage d'impulsions),
 - Sur un amplificateur à galettes de microcanaux pour l'observation ioniques de la surface.

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

7. Enfin **un faisceau d'ions d'argon Ar⁺** peut être dirigé sur la surface étudiée sous une incidence de 45°. Ce faisceau d'ions provoque une pulvérisation de l'échantillon qui sert à éliminer les oxydes et impuretés superficielles.
8. **Le système de pompage** se compose d'un ensemble de prévidage (pompe mécanique + pompe moléculaire), d'un cryogénérateur (15 K) et d'une pompe à sublimation de titane. Le système peut atteindre 3×10^{-10} Torr et même 8×10^{-11} Torr après étuvage.

Le pompage du spectromètre est assuré par deux pompes ioniques.

Conclusion :

Nous avons présenté dans ce chapitre les différents phénomènes de dissociation des molécules, ainsi que le dispositif expérimental utilisé en ESD.

Ce chapitre représente une base scientifique pour bien comprendre le phénomène de la désorption des ions H⁻ provoqués par un bombardement électronique de faible énergie, à partir de silicium poreux.

CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD

Références bibliographiques

[1] H. MATHIEU et H. FANET, "Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques", 6ème édition, DUNOD, 2009.

[2] M.BERNHEIM, Surf. Sci. **602**, 3177(2008)

[3] M. BERTIN, Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay, 2007.

[4] T-D. WU, Thèse de doctorat, Paris XI Orsay, 1992.

**CHAPITRE III : RESULTATS
EXPERIMENTAUX**

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1. ECHANTILLONS ETUDIES

La présente étude porte sur l'analyse d'échantillons de silicium poreux par la technique ESD. Mais pour évaluer les résultats obtenus, nous les avons comparés à ceux obtenus par la même technique sur des substrats de silicium Si(100) simplement trempés dans une solution d'acide fluorhydrique (HF).

Les substrats utilisés pour préparer les échantillons Si(100)/HF et les échantillons de silicium poreux sont découpés dans une plaquette de silicium monocristallin d'orientation (100), de type P et de quelques Ω .cm de résistivité.

Ces substrats destinés au trempage dans HF ou à l'anodisation (électrolyse), subissent un nettoyage chimique préalable pour éliminer toutes sortes d'impuretés de surface.

Conditions de préparation des échantillons

Echantillons Si(100)/HF : le trempage se fait dans une solution HF diluée à 40% pendant 3 minutes.

Echantillons de silicium poreux : l'anodisation se fait dans une solution HF(50%)/C₂H₅OH (1:1) avec une densité de courant $J = 20 \text{ mA/cm}^2$. La durée de l'anodisation était de 20 minutes, pour obtenir une bonne porosité.

III.2. METHODES DE TRAITEMENT DES DONNEES EXPERIMENTALES

III.2.1. METHODES MATHEMATIQUES UTILISABLES

L'analyse numérique tient une place capitale dans la résolution de nombreux problèmes que l'on rencontre en physique mais également dans d'autres disciplines aussi variées que la biologie, l'économie, les sciences humaines et sociales, par exemple.

En ce qui nous concerne, nous devons à partir du tracé de la courbe expérimentale représentant le courant d'électrons réémis i_r en fonction de la différence des potentiels appliqués V , calculer la courbe $\left(-\frac{\partial i_r}{\partial V}\right)$ et la tracer.

Deux possibilités s'offraient à nous :

- Soit calculer directement la dérivée à partir des données expérimentales classées dans un fichier Excel en utilisant la définition de la dérivée $\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i}$,

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

- Soit trouver l'expression analytique de la fonction décrivant la courbe dérivée à partir de l'expression de la fonction de i_r , par une méthode d'interpolation.

Nous avons testé les deux méthodes qui donnent des résultats identiques avec une bonne précision, mais nous avons opté pour la méthode d'interpolation de Lagrange et le calcul s'est fait en utilisant Matlab.

Approximation polynomiale des fonctions numériques par la méthode d'interpolation de Lagrange

Les fonctions les plus faciles à évaluer numériquement sont les fonctions polynômes. Il est donc important d'utiliser des fonctions polynomiales comme outil d'approximation des données numériques. Dans ce cadre, l'un des outils de base est la méthode d'interpolation de Lagrange. Il existe bien entendu d'autres méthodes telles que l'interpolation de Newton; cette dernière méthode ne diffère de l'interpolation lagrangienne que par la façon dont le polynôme est calculé, le polynôme d'interpolation qui en résulte est le même. Pour cette raison on parle aussi plutôt de la *forme de Newton* du polynôme de Lagrange.

Au début, il faut montrer l'existence et l'unicité du polynôme d'interpolation.

Soit $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ une fonction continue. On se donne $n + 1$ points x_0, x_1, \dots, x_n dans $[a, b]$, deux à deux distincts, non nécessairement rangés par ordre croissant.

Un tel polynôme sera appelé polynôme d'interpolation (de Lagrange) de f aux points x_0, x_1, \dots, x_n .

Les polynômes de Lagrange associés à ces points sont les polynômes définis par :

$$l_i(x) = \prod_{j=0, j \neq i}^n \frac{x - x_j}{x_i - x_j} = \frac{x - x_0}{x_i - x_0} \dots \times \frac{x - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \times \frac{x - x_{i+1}}{x_i - x_{i+1}} \dots \times \frac{x - x_n}{x_i - x_n}$$

Avec $0 \leq i \leq n$.

Il est clair que

$$l_i(x) = \mathbf{0} \text{ pour } i \neq j \text{ et } \mathbf{1} \text{ pour } i = j$$

Donc existe-t-il un polynôme \mathbf{P} ou $\mathbf{P}_n \in \mathbb{R}$ tel que pour tout $i = 0, 1, \dots, n$?

$$P(x) = \sum_{i=0}^n f(x_i) l_i(x)$$

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

donc on construit P_n de tel façon que $P_n(x_i) = f(x_i)$

il reste à montrer l'unicité, supposons que ils existe 2 polynômes P et Q , de tel sorte que P et Q passent par tous les points de collocation, posons maintenant $H = P - Q$, le polynome H est de degré au plus n , d'autre part H s'annule dans $n+1$ points donc :

$H(x_i) = P_n(x_i) - Q_n(x_i)$ donc H est le polynôme nul donc P_n unique. [1]

III.2.2. REPRESENTATION DES COURANTS EN FONCTION DE LA DIFFERENCE DE POTENTIEL APPLIQUEE

Nous avons déjà donné une représentation des différents courants mesurés lors d'une expérience ESD (figure II.11 page 51), à savoir le courant direct i_s , le courant i_r de réémission, leur somme $(i_s + i_r)$ ainsi que le courant dérivé $\left(-\frac{\partial i_r}{\partial V}\right)$, en fonction de V . Sur cette figure, les intensités i_s , i_r et $(i_s + i_r)$ sont normalisées par rapport à la valeur maximale de i_r (qui est en fait l'intensité incidente i_0); elles sont donc représentées suivant l'axe des ordonnées en unités arbitraires. De même, $\left(-\frac{\partial i_r}{\partial V}\right)$ est normalisée par rapport à son maximum. Par convention, le courant i_s est compté positivement; alors i_r est forcément négatif : on prend donc les valeurs absolues de i_r .

La courbe $\left(-\frac{\partial i_r}{\partial V}\right) = f(V)$ est intéressante puisqu'elle permet la détermination du potentiel de référence V_0 (abscisse du sommet ou pic de cette courbe), qui permet de remonter à l'énergie des électrons à la surface et à la différence entre les travaux de sortie de la surface étudiée W_e et du filament W_f . Cette courbe est la courbe de dispersion en énergie des électrons issus du filament; à ce titre on détermine ses autres caractéristiques qui sont sa largeur à mi-hauteur (FWHM) et sa largeur de base donnée par l'intersection de la courbe avec l'axe $y = 0,1$.

III.3. ETUDE DE SURFACES SI(100) HYDROGENEES PAR TREMPAGE DANS HF

III.3.1. CAPTURE D'ELECTRONS DE TRES FAIBLE ENERGIE

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats obtenus pour des électrons qui interagissent avec les liaisons Si-H à la surface, ces électrons véhiculant une énergie qui n'excède pas 1 eV. Cela est dû au fait que la tension appliquée entre échantillon et filament ($V = V_e - V_f$) est comprise dans une plage réduite : entre - 3 V et + 2 V. En d'autres termes, nous nous intéressons au cas où les processus de désorption des ions H^- peuvent être négligés.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

La figure ci-dessous représente les intensités des courants i_s et $|i_r|$ et de la dérivée $\left(-\frac{\partial i_r}{\partial V}\right)$ en fonction de la différence entre les potentiels appliqués à l'échantillon et au filament (ou source d'électrons) : $V = V_e - V_f$, pour un échantillon fraîchement préparé.

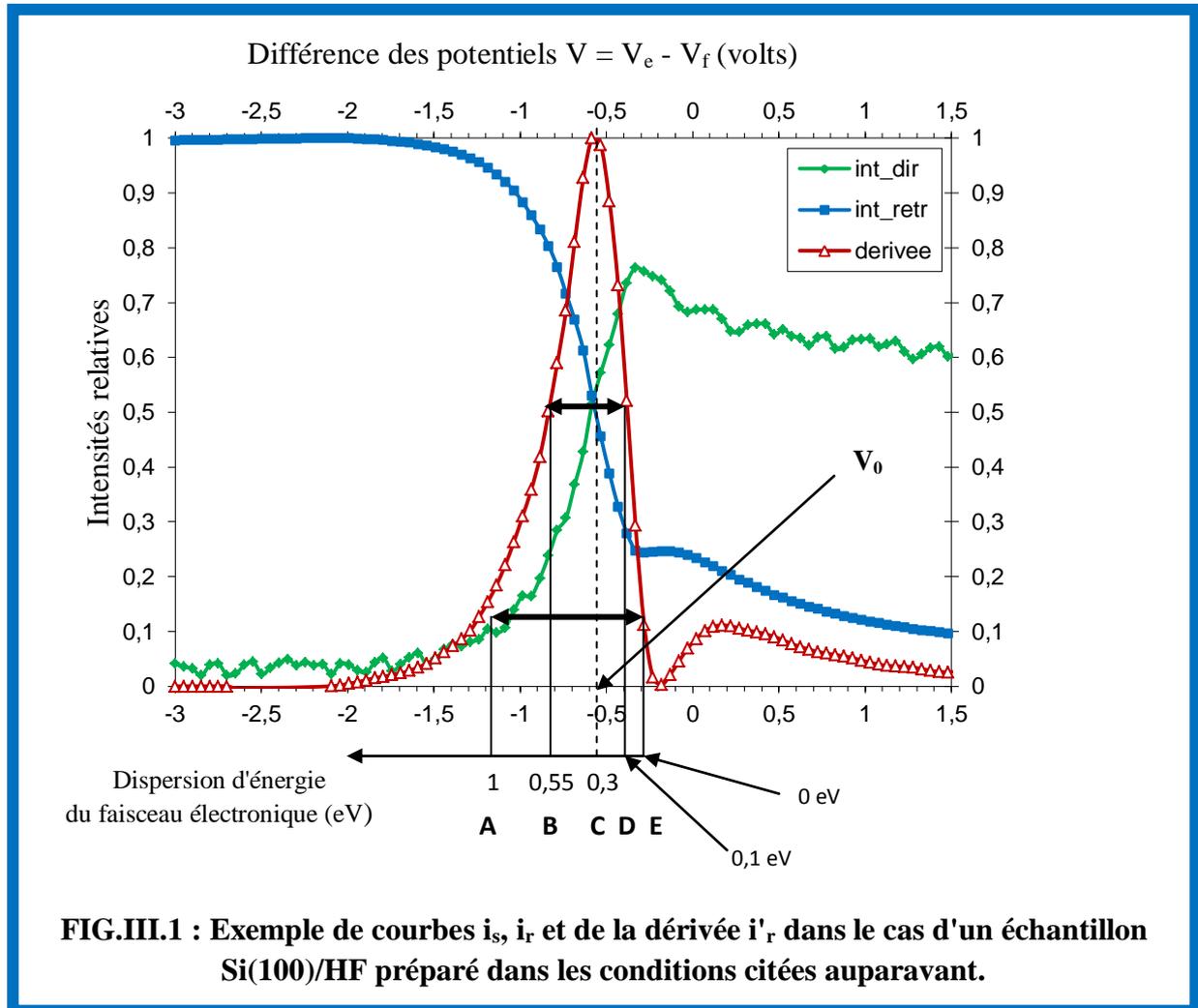


FIG.III.1 : Exemple de courbes i_s , i_r et de la dérivée i_r' dans le cas d'un échantillon Si(100)/HF préparé dans les conditions citées auparavant.

Principales caractéristiques de la courbe dérivée

Comme nous travaillons dans la gamme (- 3 V à + 2 V), l'énergie des électrons n'est pas suffisante pour provoquer une désorption significative des ions H^- . Nous verrons plus loin qu'en élargissant cette plage de tensions électriques, on arrive à détecter les ions désorbés.

Pour évaluer la dérivée qui représente la courbe de dispersion d'énergie des électrons émis par le filament, on prend comme origine des énergies le point E qui correspond à $V_E = -0,280$ V, avec l'axe des énergies tourné vers la gauche.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les points A, B, C et D correspondent aux tensions respectives : - 1,288 V; -0,835 V; -0,583 V et -0,381 V.

Les énergies correspondantes sont : $E_A \approx 1,0$ eV; $E_B \approx 0,55$ eV; $E_C \approx 0,30$ eV et $E_D \approx 0,10$ eV.

Ces caractéristiques sont les suivantes :

- Potentiel de référence : $V_0 \approx -0,583$ V (point C). Cette valeur de V_0 correspond à celle de l'échantillon fraîchement préparé; on associe cette valeur à une valeur de la **dose électronique cumulée nulle** ($q = 0$)
- Largeur à mi-hauteur : $\text{FWHM} = E_B - E_D = 0,45$ eV
- Largeur de base : $\Delta = E_A - E_E = 0,72$ eV.

Détermination des valeurs de l'énergie des électrons à la surface de l'échantillon

Comme déjà mentionné, pour $V = V_0$, la plus grande partie du faisceau électronique atteint la surface de l'échantillon avec une énergie cinétique nulle. En raison de la dispersion énergétique du faisceau incident, une partie importante de ce faisceau interagit avec cette surface avec une énergie cinétique significative :

$$0 \leq E_c \leq 0,7 \text{ eV}$$

La valeur nulle de E_c correspond au point C [où $E_c = e(|V| - |V_0|) = 0$ eV] et la valeur 0,7 eV correspond au point A [où $E_c = e(|V| - |V_0|) = e|V| - e|V_0| = e(1,288 \text{ V} - 0,280 \text{ V}) - e(0,583 \text{ V} - 0,280 \text{ V}) = 1,008 \text{ eV} - 0,303 \text{ eV} = 0,705 \text{ eV} \approx 0,7 \text{ eV}$].

Evolution du potentiel de référence V_0

Le tableau suivant résume les valeurs obtenues pour V_0 après plusieurs relevés successifs de **même durée** pour une surface Si(100)/HF.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

N° relevé	V ₀ (volts) <i>(valeurs arrondies)</i>
0	-0,58
1	-0,73
2	-0,78
3	-0,84
4	-0,84
5	-0,93
6	-0,93
7	-0,93

Tableau.III.1 : la variation de V₀

Nous remarquons tout d'abord que ce potentiel de référence V₀ est négatif. A fur et à mesure que la dose électronique (ou la quantité d'électricité) reçue augmente, V₀ se décale vers les tensions plus négatives, ou encore sa valeur absolue augmente.

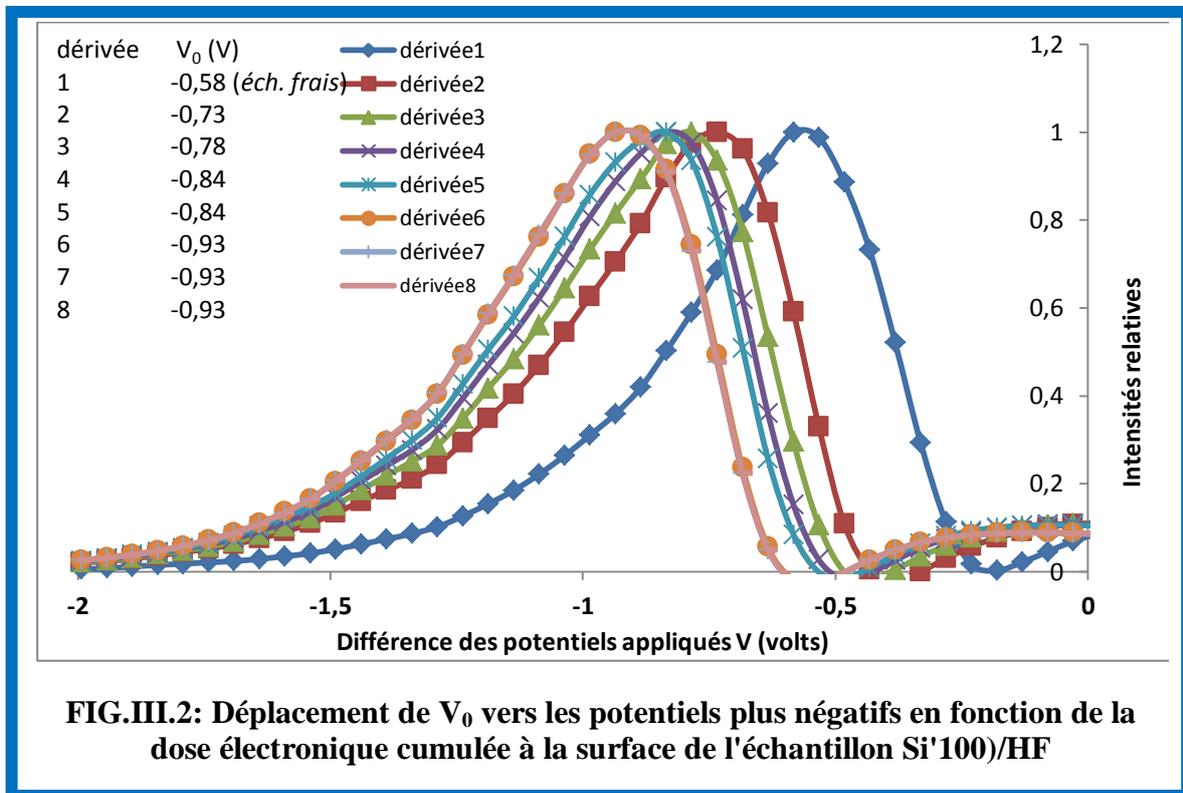


FIG.III.2: Déplacement de V₀ vers les potentiels plus négatifs en fonction de la dose électronique cumulée à la surface de l'échantillon Si'100)/HF

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Si q_0 est la dose électronique initiale reçue (relevé n°1), la dose cumulée au fil du temps est $(q_0 + q_1)$, $(q_0 + q_1 + q_2)$, etc., sachant que les intervalles de mesure sont les mêmes comme mentionné plus haut. La figure III.4 montre l'évolution de V_0 en fonction de la dose électronique reçue.

III.3.2. VARIATION DU TAUX DE DESORPTION

Pour provoquer une désorption d'ions H^- consistante, il faut élargir la plage des différences de potentiel appliquées $V = V_e - V_f$.

La procédure consiste, juste après le relevé des intensités i_s et i_r (plage de V : - 3 V à + 2 V) qui permet de déterminer V_0 (comme vu plus haut), à augmenter cette plage de mesures pour enregistrer tout le signal délivré par le spectromètre de masse (comptage des ions H^- par seconde). On trace alors ce signal en fonction de l'énergie des électrons incidents qui est déterminée en tenant compte de V_0 comme indiqué plus haut (voir paragraphe : *Détermination des valeurs de l'énergie des électrons à la surface de l'échantillon*).

La figure ci-dessous montre la variation du signal d'ions H^- détectés (coups par seconde) en fonction de l'énergie des électrons incidents. Cette figure exhibe quatre courbes chacune correspondant à une dose électronique ou quantité d'électricité cumulée à la surface, après chaque mesure. L'axe des abscisses est gradué en unités d'énergie incidente des électrons conformément au potentiel de référence V_0 qui définit l'origine de cette énergie (V_0 varie à chaque mesure). En fait, les mesures du signal H^- ont porté sur 13 doses électroniques cumulées mais nous n'avons représenté que 4 parmi les 13 courbes disponibles, pour plus de clarté.

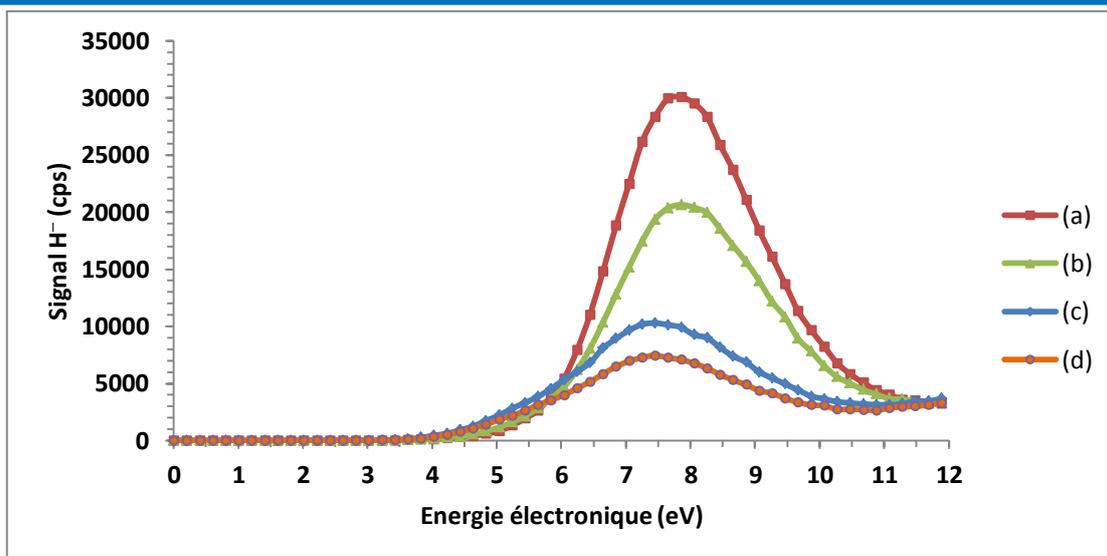


FIG.III.3 : variation qualitative du signal H^- en fonction de l'énergie des électrons incidents pour quatre valeurs de la dose électronique ou quantité d'électricité q cumulée après chaque mesure :

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

La courbe (a) est celle enregistrée au début de l'expérience et correspond à une première dose $q = 0,21 \mu\text{C}$. Dans ce cas, l'axe des énergies est gradué en fonction de $V_0 = -0,58 \text{ V}$. Il en est de même pour les autres courbes (b), (c) et (d) où à chaque fois on tient compte de la valeur correspondante de V_0 . La courbe (a) montre un pic de résonance vers $E_R \approx 7,85 \text{ eV}$, avec un seuil de désorption estimé à environ $E_{\text{seuil}} \approx 5,7 \text{ eV}$. Ce seuil de désorption est défini comme l'énergie électronique pour laquelle le signal H^- atteint 10% de sa valeur maximale. La largeur à mi-hauteur FWHM mesurée est de l'ordre de $2,7 \text{ eV}$. Elle représente la dispersion d'énergie du spectre de désorption, et elle n'a rien à voir avec la dispersion du faisceau électronique (FWHM = $0,45 \text{ eV}$) déduite de la figure .III.1

Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques des 13 relevés effectués.

Dose q (μC)	Energie du pic de désorption E_R (eV)	FWHM (eV)	Seuil de désorption (eV)
0,21	7,85	2,69	5,69
0,635	7,85	2,84	5,40
1,06	7,85	2,91	5,19
1,5	7,85	3,04	5,01
1,93	7,65	3,06	4,85
2,36	7,45	3,22	4,65
2,79	7,65	3,27	4,57
3,2	7,45	3,36	4,49
3,64	7,65	3,38	4,50
4,06	7,65	3,41	4,44
4,48	7,45	3,51	4,37
4,89	7,65	3,52	4,44
5,3	7,45	3,54	4,42

Tableau.III.2 : les caractéristiques de courbe de la désorption (Si(100))

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.3.3. INFLUENCE DE LA DOSE ELECTRONIQUE CUMULEE

Nous allons maintenant voir, sur des graphes expérimentaux, comment varient le potentiel de référence, l'énergie et l'intensité du pic de désorption, la largeur à mi-hauteur FWHM et le seuil de désorption E_{seuil} en fonction de la dose électronique cumulée q .

La figure .III.4 Représente la variation de la valeur absolue de V_0 avec q . On y remarque que à mesure que la dose électronique cumulée augmente, $|V_0|$ se déplace vers des potentiels plus importants.

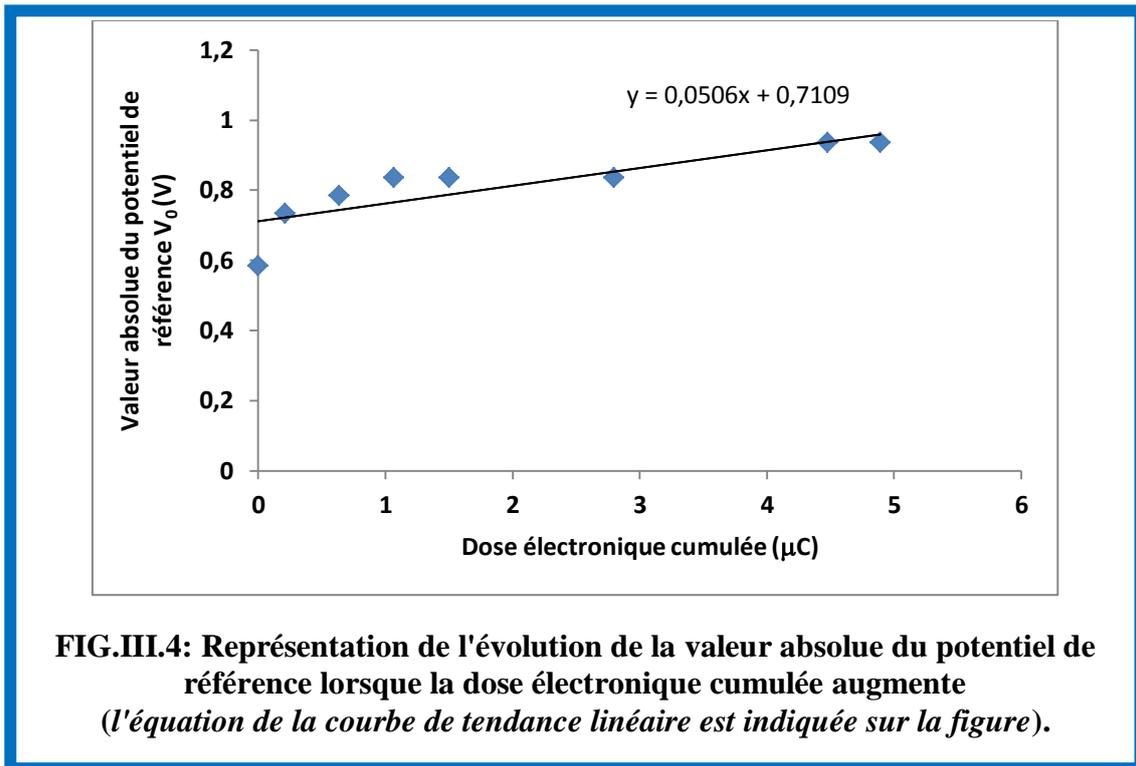


FIG.III.4: Représentation de l'évolution de la valeur absolue du potentiel de référence lorsque la dose électronique cumulée augmente (l'équation de la courbe de tendance linéaire est indiquée sur la figure).

On voit sur cette figure que $|V_0|$ évolue de façon monotone et tend vers une valeur stable proche de 1 volt pour des doses q élevées. On constate également que $|V_0|$ augmente de façon linéaire avec la dose électronique reçue par la surface de l'échantillon. Ce résultat signifie que le travail de sortie de l'échantillon (ou de sa surface) varie avec V_0 . Nous essayerons d'expliquer ce phénomène physique plus loin.

La figure.III.5 ci-dessous représente la variation de l'intensité du maximum de désorption (intensité du pic de résonance) en fonction de la dose électronique cumulée à la surface.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

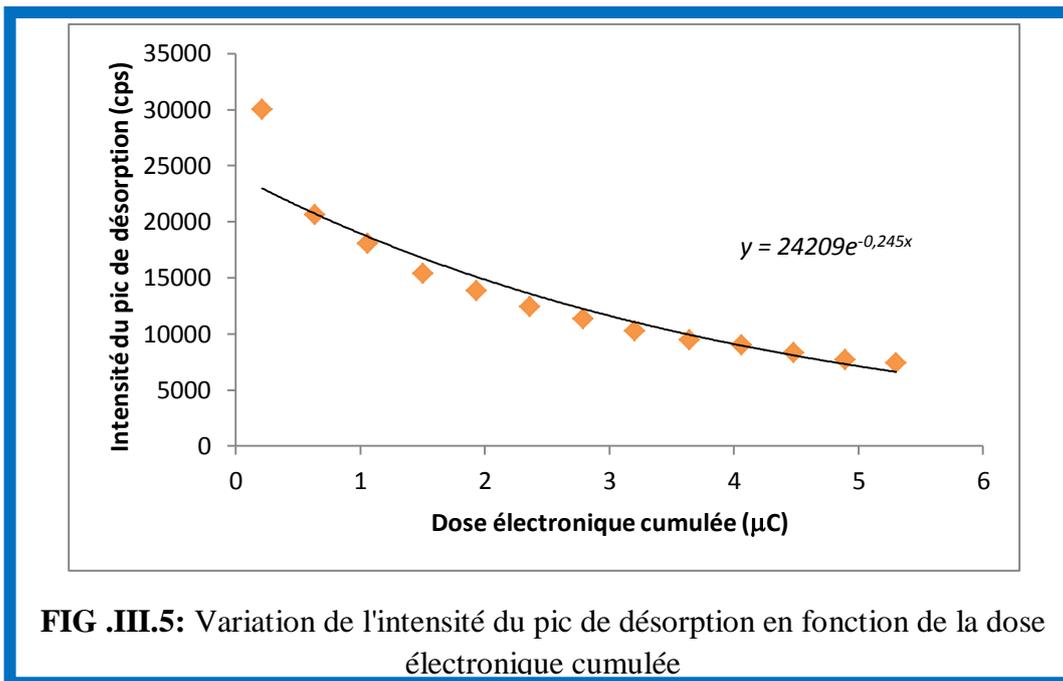


FIG .III.5: Variation de l'intensité du pic de désorption en fonction de la dose électronique cumulée

On observe sur cette figure que, à mesure que la dose électronique qui atteint la surface Si(100) hydrogénée devient importante, le pic de désorption diminue plus rapidement que V_0 (la décroissance semble de tendance exponentielle : l'équation de la courbe de tendance est indiquée sur la figure, si l'on excepte le premier point).

Cette figure suivante que l'énergie du pic de désorption varie entre 7,45 et 7,85 eV. Elle est stable durant les premières mesures (7,85 eV) puis elle évolue autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 7,58 eV.

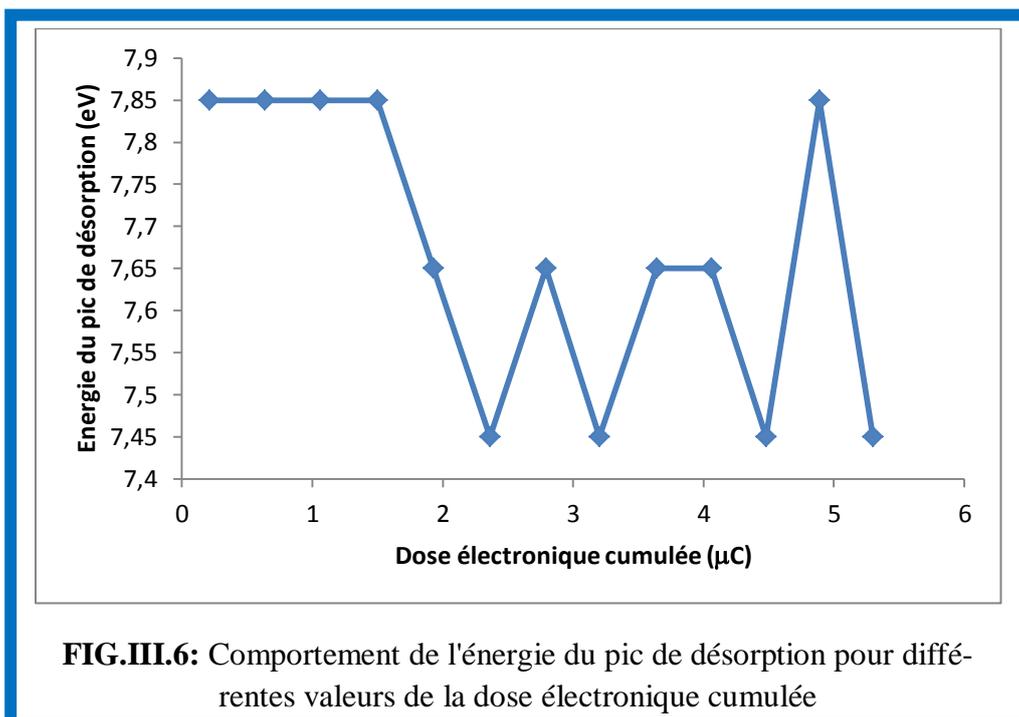
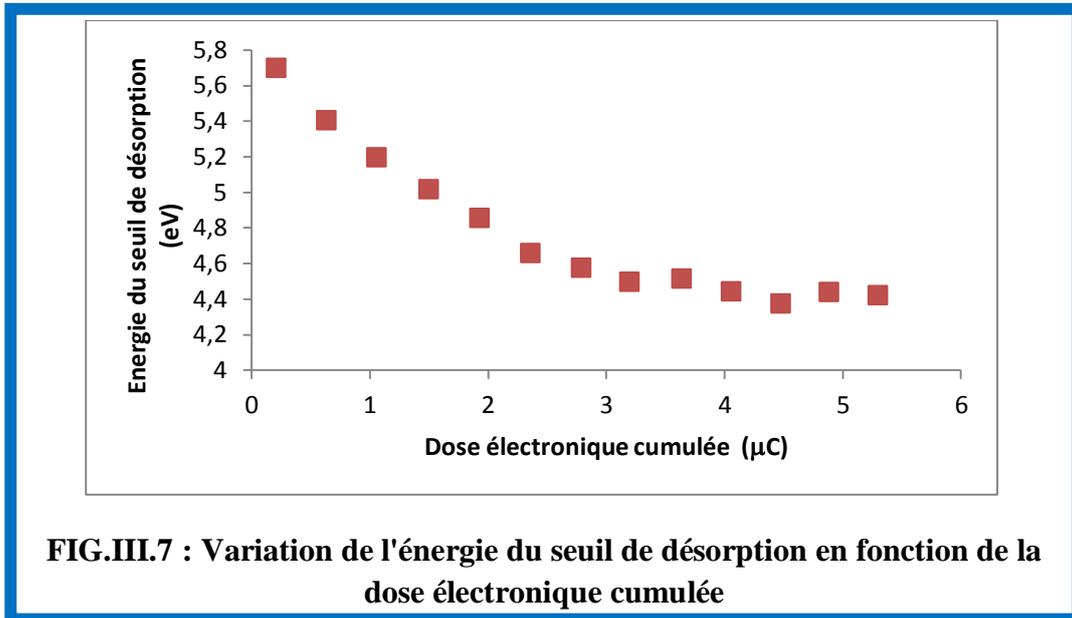


FIG.III.6: Comportement de l'énergie du pic de désorption pour différentes valeurs de la dose électronique cumulée

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

La figure ci-après représente la variation de l'énergie du seuil de désorption en fonction de q .



On constate en examinant ce comportement du seuil de désorption, qu'il se décale vers les énergies plus faibles à mesure que q augmente. Ce déplacement ne semble pas suivre une décroissance exponentielle.

III.4. Etude du silicium poreux

III.4.1. CAPTURE D'ELECTRONS DE TRES FAIBLE ENERGIE

Nous avons adopté la même démarche adoptée pour l'étude des surfaces Si(100) hydrogénées pour nous permettre de comparer, ultérieurement, les résultats obtenus dans ce cas avec ceux obtenus pour le silicium poreux.

La figure ci-dessous est un exemple de représentation des intensités des courants i_s et $|i_i|$ et de la dérivée $\left(-\frac{\partial i_r}{\partial V}\right)$ en fonction de la différence entre les potentiels appliqués à l'échantillon et au filament: $V = V_e - V_f$. Nous travaillons là également dans une faible gamme de tensions appliquées (- 3 V à + 4 V) et dans ces conditions, l'énergie des électrons (< 1 eV) n'est pas suffisante pour provoquer de désorption significative des ions H^- .

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

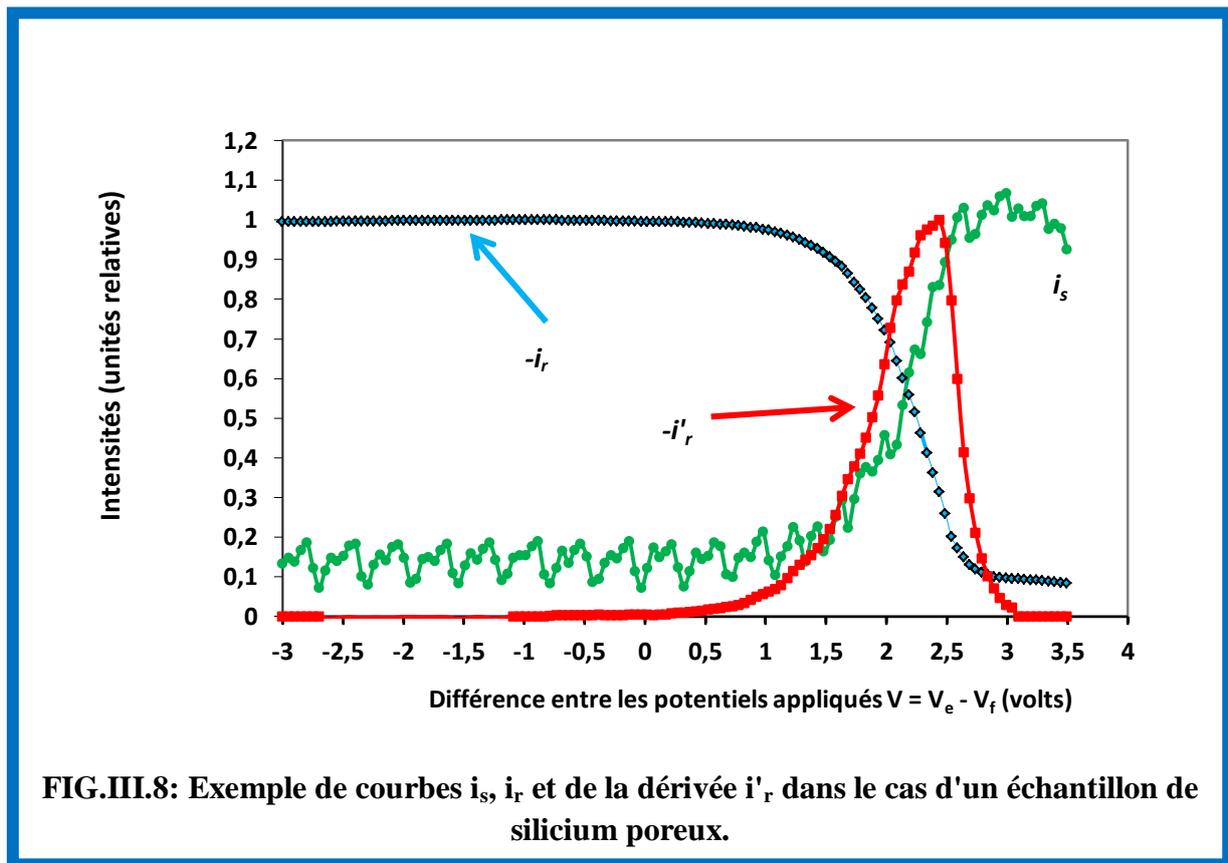


FIG.III.8: Exemple de courbes i_s , i_r et de la dérivée i'_r dans le cas d'un échantillon de silicium poreux.

Principales caractéristiques de la courbe dérivée

On détermine comme dans le cas des surfaces Si(100) hydrogénées et en suivant la même procédure, les caractéristiques de la courbe dérivée ($-i'_r$) qui représente la dispersion d'énergie des électrons incidents

Ces caractéristiques sont les suivantes :

- Potentiel de référence : $V_0 \approx + 2,44$ V
- Largeur à mi-hauteur : $\text{FWHM} = 0,73$ eV
- Largeur de base : $\Delta = E_A - E_E = 1,61$ eV.

Détermination des valeurs de l'énergie des électrons à la surface de l'échantillon

Comme déjà mentionné, pour $V = V_0$, la plus grande partie du faisceau électronique atteint la surface de l'échantillon avec une énergie cinétique nulle. En raison de la dispersion énergé-

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

tique du faisceau incident, une partie importante de ce faisceau interagit avec cette surface avec une énergie cinétique significative :

$$0 \leq E_c \leq 1,23 \text{ eV}$$

Evolution du potentiel de référence V_0

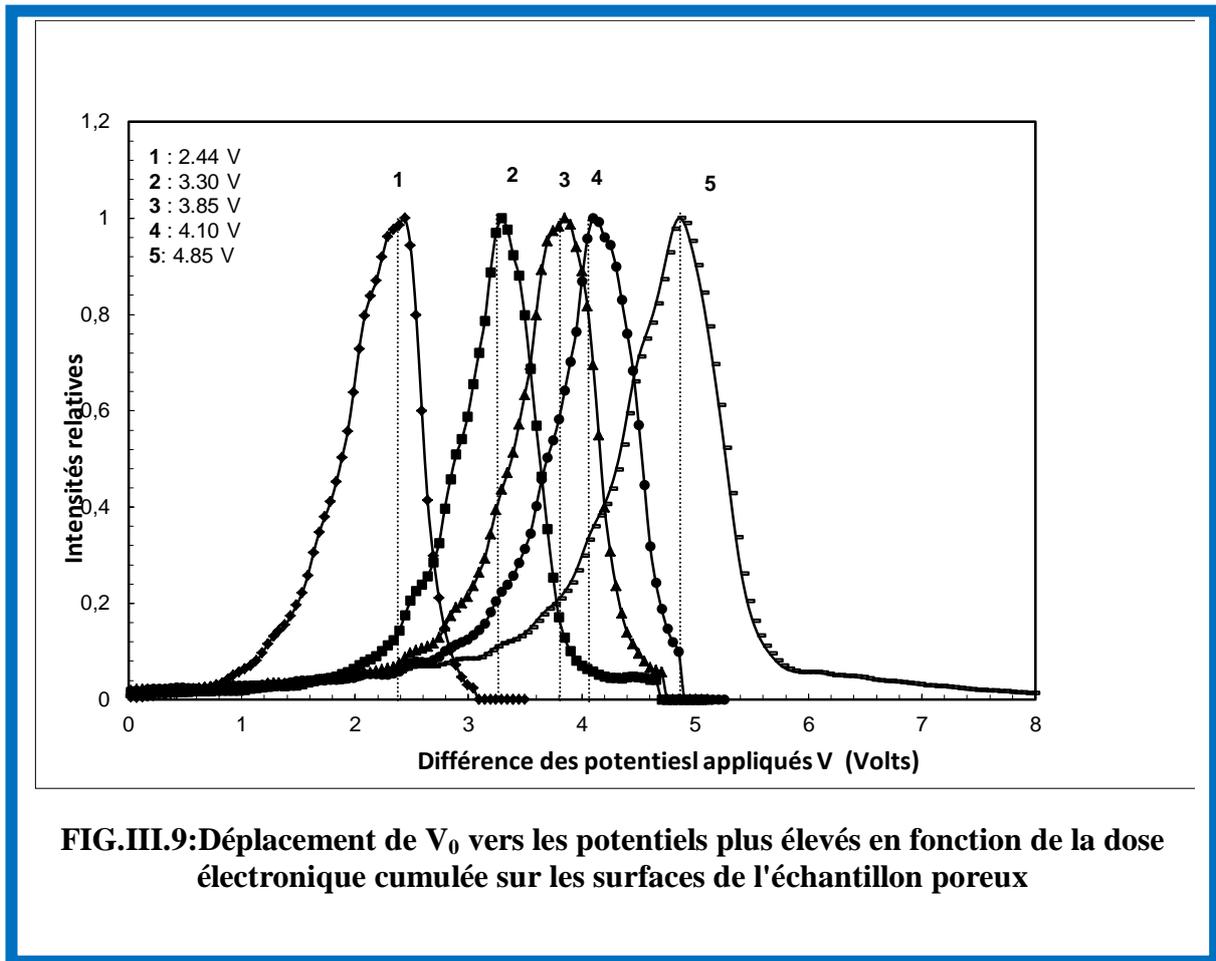
Le tableau suivant résume les valeurs obtenues pour V_0 après plusieurs relevés successifs de **même durée**, pour le silicium poreux.

N° relevé	V_0 (volts)
1	2,44
2	3,30
3	3,85
4	4,10
5	4,45
6	4,50
7	4,80
8	4,8

Tableau .III.3 : la variation de V_0

Nous remarquons tout d'abord que les valeurs du potentiel de référence V_0 sont toutes positives alors que celles relatives aux surfaces Si(100)/HF étaient négatives et plus faibles. Au fur et à mesure que la dose électronique (ou la quantité d'électricité) reçue augmente, V_0 augmente. Si q'_0 est la dose électronique initiale reçue, la dose cumulée au fil du temps est ($q'_0 + q'_1$), ($q'_0 + q'_1 + q'_2$), etc., sachant que les intervalles de mesure sont les mêmes. La figure III.11 montre l'évolution de V_0 paramétré par la dose électronique reçue.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX



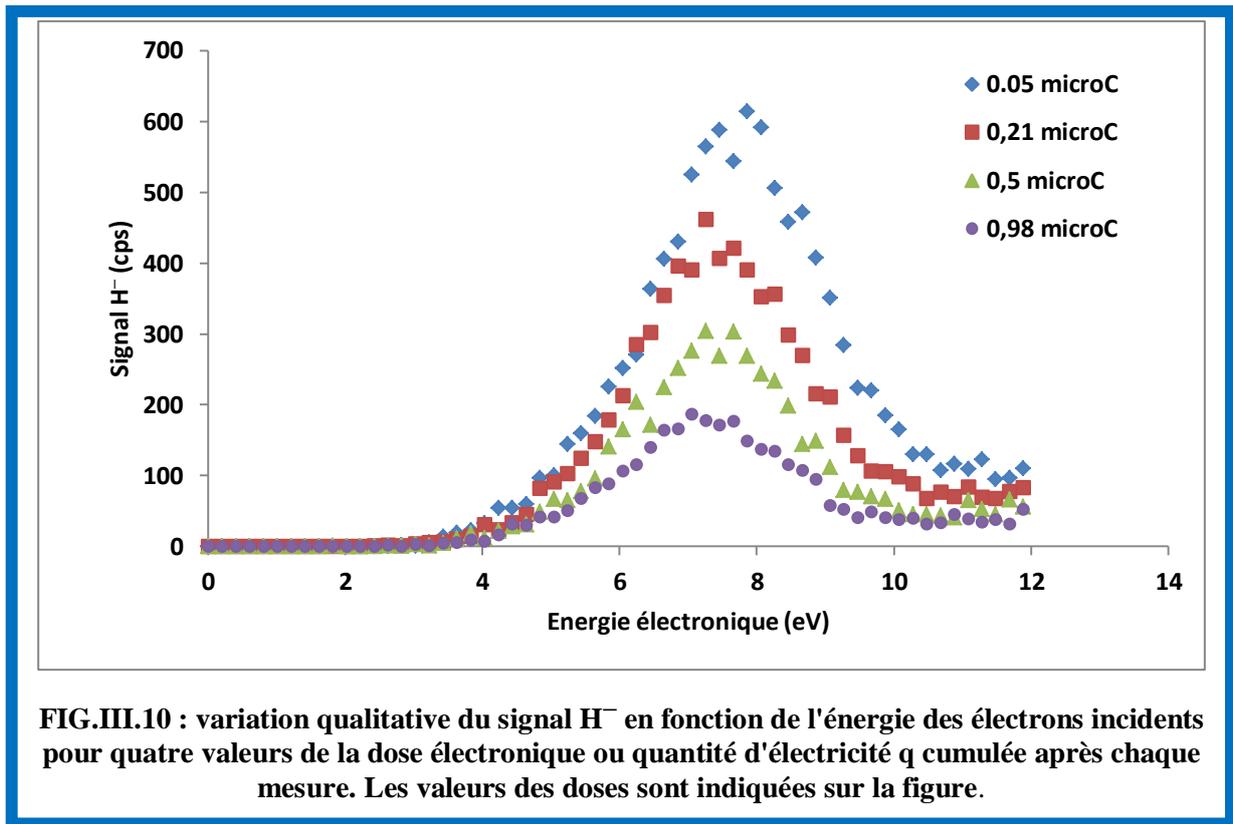
III.4.2. VARIATION DU TAUX DE DESORPTION

Comme auparavant, si on veut provoquer une désorption d'ions H⁻ importante, il faut élargir la plage des différences de potentiel appliqués $V = V_e - V_f$.

La même procédure est utilisée comme dans le cas des surfaces Si(100)/HF : on trace le signal des ions H⁻ en fonction de l'énergie des électrons incidents qui est déterminée en tenant compte de V_0 comme indiqué plus haut (voir paragraphe : *Détermination des valeurs de l'énergie des électrons à la surface de l'échantillon*).

La figure ci-dessous montre la variation du signal d'ions H⁻ détectés (coups par seconde) en fonction de l'énergie des électrons incidents, pour quatre valeurs de la dose électronique cumulée.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX



La première courbe est celle enregistrée au début de l'expérience (sur un échantillon fraîchement préparé) et correspond à une première dose $q = 0,05 \mu\text{C}$. Dans ce cas, l'axe des énergies est gradué en fonction de $V_0 = +2,44 \text{ V}$. Il en est de même pour les autres courbes correspondant aux doses indiquées sur la figure, où à chaque fois on tient compte de la valeur correspondante de V_0 . La courbe ($0,05 \mu\text{C}$) montre un pic de résonance vers $E_R \approx 7,85 \text{ eV}$, avec un seuil de désorption estimé à environ $E_{\text{seuil}} \approx 4,65 \text{ eV}$. Ce seuil de désorption est défini comme l'énergie électronique pour laquelle le signal H^- atteint 10% de sa valeur maximale. La largeur à mi-hauteur FWHM mesurée est de l'ordre de $2,88 \text{ eV}$. Elle représente la dispersion d'énergie du spectre de désorption, et elle n'a rien à voir avec la dispersion du faisceau électronique (FWHM = $0,73 \text{ eV}$) déduite de la figure.III.8

Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques des 7 relevés effectués.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dose q (μC)	Energie du pic de désorption E_R (eV)	FWHM (eV)	Seuil de désorption (eV)
0,05	7,85	2,88	4,65
0,21	7,25	2,72	4,68
0,35	7,25	2,58	4,65
0,5	7,25	2,79	4,68
0,67	7,45	2,70	4,30
0,83	7,45	3,10	4,45
0,98	7,05	2,96	4,25

Tableau.III.4 : les caractéristiques de courbe de la désorption(Si poreux)

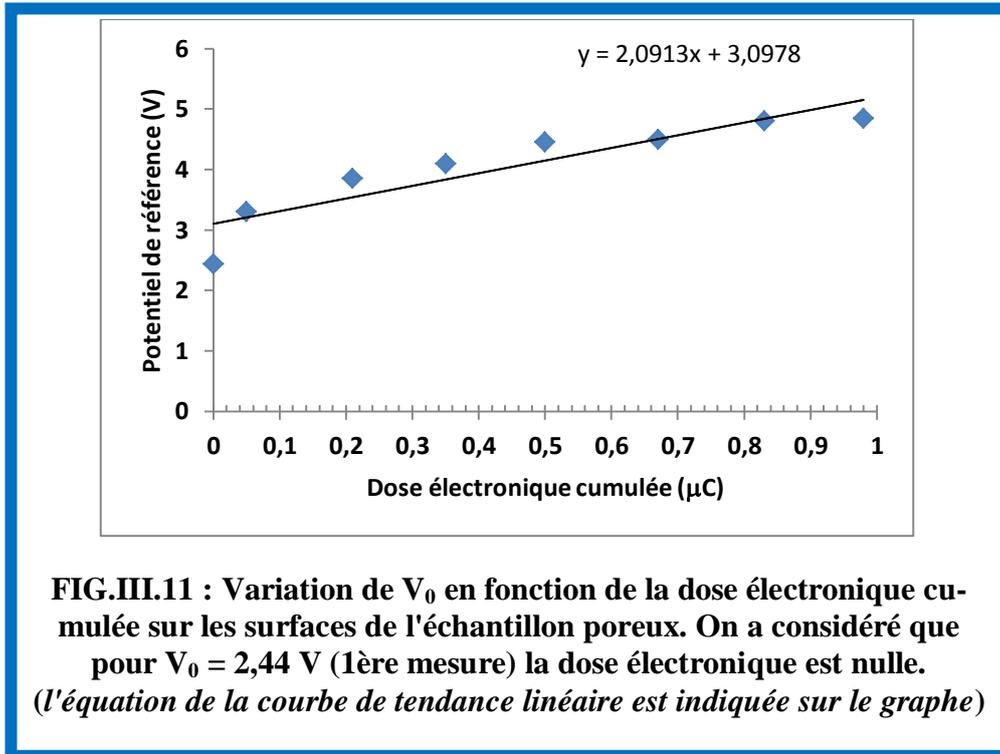
En comparant les valeurs consignées dans ce tableau avec celles relatives à Si(100)/HF , on note ce qui suit :

- Les doses cumulées sont plus faibles dans le cas du silicium poreux;
- Les énergies du pic de résonance (pic de désorption) sont comparables;
- Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des spectres de désorption varient entre env. 2,7 et 3,5 eV pour Si(100)/HF et entre 2,7 et 3 eV environ pour le silicium poreux; ces deux plages sont presque identiques;
- Les seuils de désorption varient entre 4,4 et 5,7 eV environ pour Si(100)/HF et 4,2 et 4,7 eV environ pour le silicium poreux; là également on a des seuils qui ne sont pas très différents.

III.4.3. INFLUENCE DE LA DOSE ELECTRONIQUE CUMULEE

Nous allons maintenant voir plus en détail comment varient le potentiel de référence, l'énergie et l'intensité du pic de désorption, la largeur à mi-hauteur FWHM et le seuil de désorption E_{seuil} en fonction de la dose électronique cumulée q, dans le cas du silicium poreux. La figure .III.11 représente la variation de V_0 avec q. On y remarque que, à mesure que la dose électronique cumulée augmente, V_0 se déplace vers les potentiels positifs (comme le montre d'ailleurs la figure.III.9 Il passe de 2,44 V à une valeur proche de 5 V et se stabilise.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX



On y constate que cette grandeur augmente de façon quasi-linéaire avec la dose électronique q . Ce résultat signifie aussi que le travail de sortie de l'échantillon poreux varie avec V_0 , suite aux modifications structurales induites par le faisceau électronique incident. Une grande différence doit être relevée : les doses électroniques cumulées sur les surfaces Si(100)/HF sont beaucoup plus importantes que celles cumulées sur les surfaces de silicium poreux; nous en verrons la raison dans la discussion de ces résultats.

Comparé au même graphe tracé pour les surfaces Si(100)/HF, on voit que V_0 augmente beaucoup plus rapidement que $|V_0|$ (pour Si(100)/HF): le rapport des pentes des courbes de tendance linéaires ($\sim 2,09/0,051$) est de l'ordre de 40, malgré que les doses électroniques cumulées soient plus faibles dans le cas du silicium poreux (voir fig.III.9) Ce résultat peut signifier des modifications structurales beaucoup plus importantes causées par les impacts électroniques.

Nous avons voulu aussi examiner l'évolution du maximum de désorption (intensité maximale du signal H-) en fonction de la dose électronique cumulée; la figure ci-dessous représente cette évolution.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

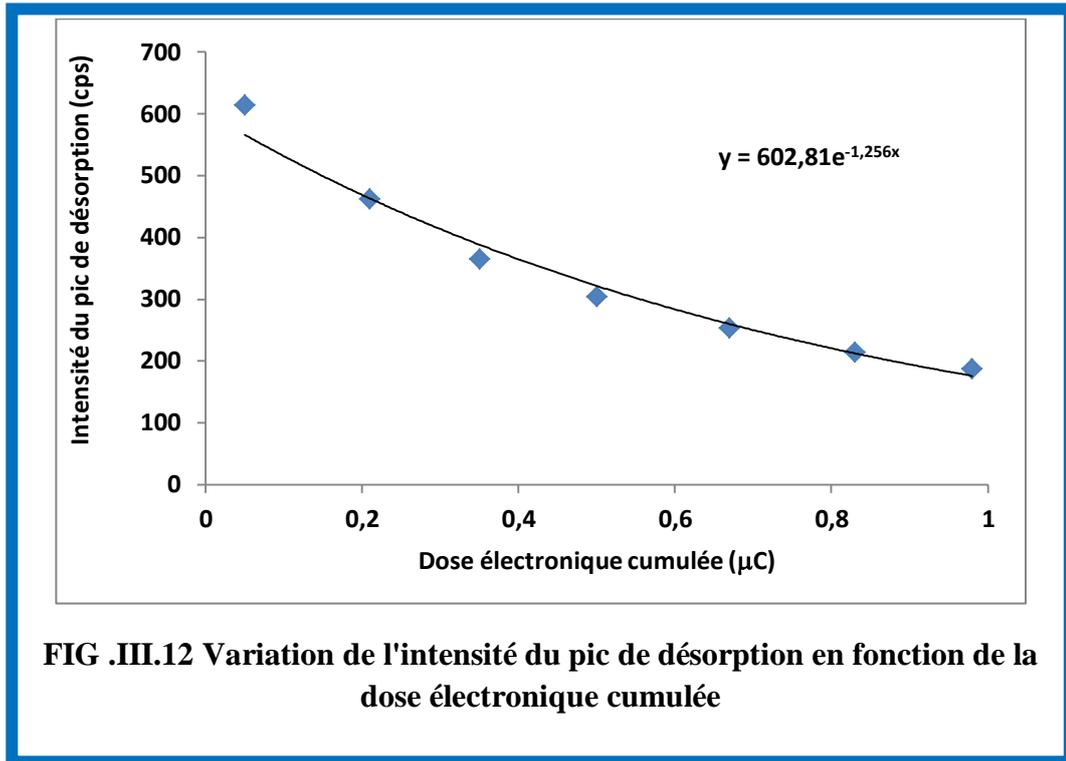


FIG .III.12 Variation de l'intensité du pic de désorption en fonction de la dose électronique cumulée

Ce comportement exponentiel décroissant est plus rapide que celui observé dans le cas des surfaces Si(100)/HF : en effet, on voit que l'argument de l'exponentielle de la figure ci-dessus est 5 fois plus grand que celui relatif à Si(100)/HF.

Sur la figure suivante, nous avons représenté les fluctuations de l'énergie du pic de désorption en fonction toujours de la dose électronique. On remarque alors que :

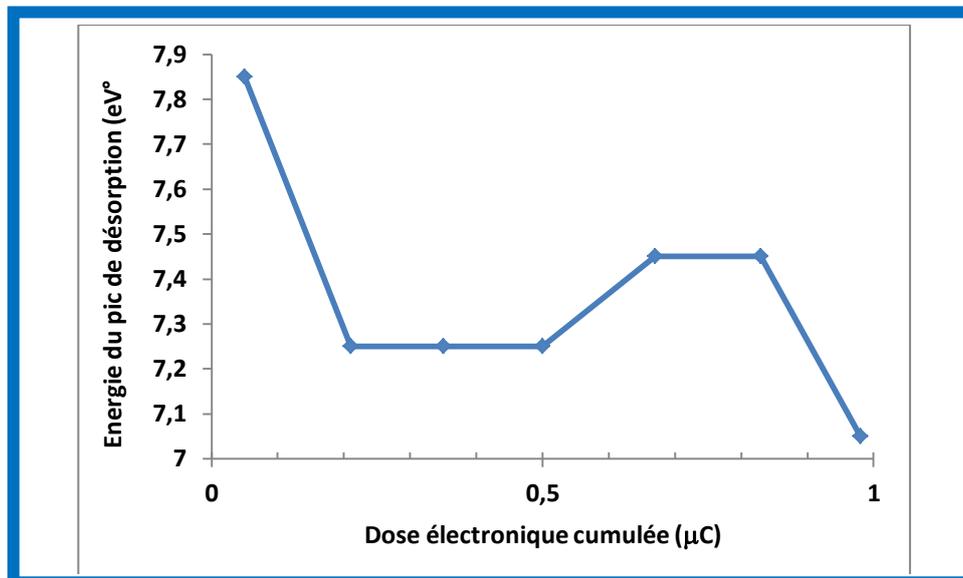


FIG.III.13 : la variation de l'énergie du pic de désorption en fonction de la dose électronique cumulée

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ces fluctuations de l'énergie en fonction de la dose électronique cumulée sont différentes de celles observées pour la surface Si(100)/HF. Le rapport $\Delta E/\Delta q$, où ΔE est l'écart entre la valeur maximale de l'énergie du pic de désorption et sa valeur minimale et où est la différence entre les doses maximales et minimale, vaut d'après la figure ci-dessus : $(\Delta E/\Delta q)_{\text{Si poreux}} = 0,86$ eV/ μC . Ce même rapport est $(\Delta E/\Delta q)_{\text{Si(100)}} = 0,078$ eV/ μC pour la surface Si(100)/HF. Ce qui signifie que la position du pic de résonance n'est pas très affectée dans ce dernier cas, comparé au même type de pic du silicium poreux.

Donnons maintenant la représentation de la variation de l'énergie du seuil de désorption pour le silicium poreux en fonction de q . C'est ce que montre la figure ci-après.

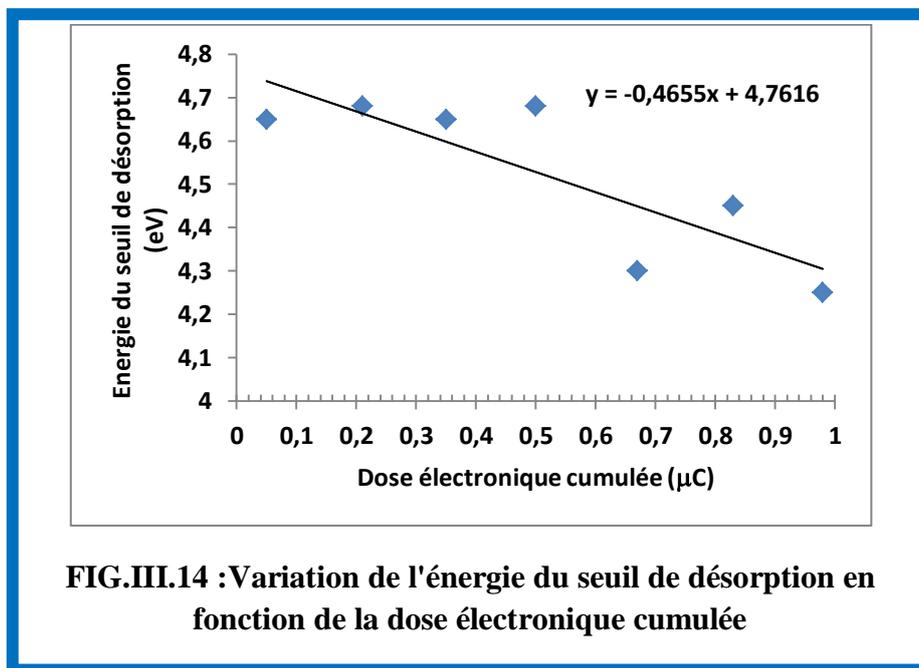


FIG.III.14 : Variation de l'énergie du seuil de désorption en fonction de la dose électronique cumulée

Contrairement au comportement plus monotone de l'énergie du seuil de désorption dans le cas Si(100)/HF, la variation de cette même grandeur caractéristique est plus chaotique concernant Si poreux. Même si la courbe représentative n'est pas franchement linéaire, cette énergie du seuil diminue plus rapidement dans le cas Si poreux. Le rapport défini plus haut $(\Delta E_{\text{seuil}}/\Delta q)_{\text{Si poreux}} = 0,46$ eV/ μC , et $(\Delta E_{\text{seuil}}/\Delta q)_{\text{Si(100)}} = 0,26$ eV/ μC . Nous observons que la tendance est la même quand on compare les variations de l'énergie du pic de désorption ou celles de l'énergie du seuil de désorption.

III.5. Discussion

Rappelons tout d'abord que le potentiel V_0 est relié aux travaux de sortie de l'échantillon (ou de sa surface W_e) et du filament (ou source d'électrons W_f) par l'expression : $eV_0 = W_e - W_f$.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le travail de sortie du filament W_f étant fixé, toute variation de V_0 implique nécessairement une variation de W_e . Par définition, W_e est la séparation entre le niveau de Fermi E_F^e et le niveau du vide E_{NV}^e de l'échantillon. Par conséquent, la variation de V_0 signifie un déplacement de E_F^e .

Cas de la surface Si(100)/HF :

Dans ce cas $V_0 < 0 \implies W_f > W_e$ et $W_e = W_f - e|V_0|$. Donc lorsque $|V_0|$ augmente, le travail de sortie de l'échantillon diminue, et le niveau de Fermi monte dans l'échelle des énergies et s'éloigne un peu plus de la bande de valence de Si. Cela est le résultat de la dose électronique reçue à la surface qui est de plus en plus importante lorsque $|V_0|$ augmente (voir fig.III.10).

Cas du silicium poreux :

Dans ce cas $V_0 > 0 \implies W_f < W_e$ et $W_e = W_f + eV_0$. Le potentiel de référence V_0 dans ce matériau augmente sur une gamme de tensions plus grandes (V_0 varie entre 2,44 eV et 4,85 eV, soit dans l'intervalle $\Delta V_0 = 2,41$ eV, contre $\Delta V_0 = 0,35$ eV pour Si(100)/HF)). En théorie, l'augmentation de V_0 devrait provoquer un abaissement de E_F^e , puisque W_e augmente lorsque la dose électronique est plus importante.

La figure ci-dessous montre la variation de W_e en fonction de $|eV_0|$ pour les deux types d'échantillons, en supposant que $W_f = 4$ eV (valeur commune à beaucoup de métaux).

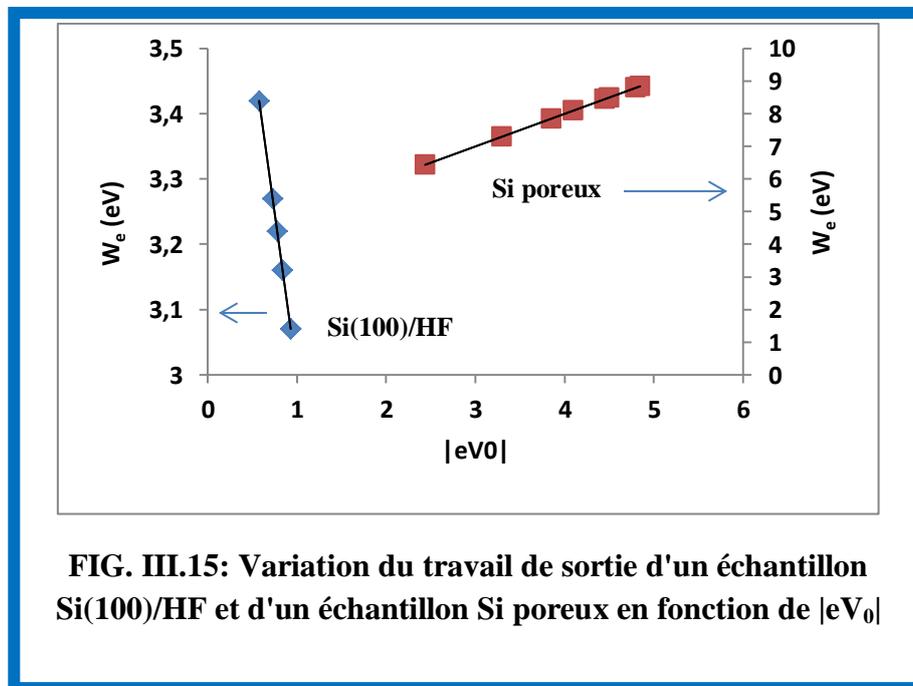


FIG. III.15: Variation du travail de sortie d'un échantillon Si(100)/HF et d'un échantillon Si poreux en fonction de $|eV_0|$

Dans le silicium cristallin de type p, on sait que l'hydrogène agit en qualité de donneur qui piège les porteurs majoritaires (trous) et conduit à la formation de paires neutres $(B^- - H^+)^0$ [3],

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

par attraction coulombienne entre les deux ions. De ce fait, les impuretés acceptrices (de bore) perdent ainsi leur activité électrique. Dans cette configuration, l'atome d'hydrogène H est inséré entre l'atome B et un atome Si suivant la direction (111) (voir fig. III.16). Ce processus induit une diminution de la concentration des trous et le matériau devient *plus résistif*.

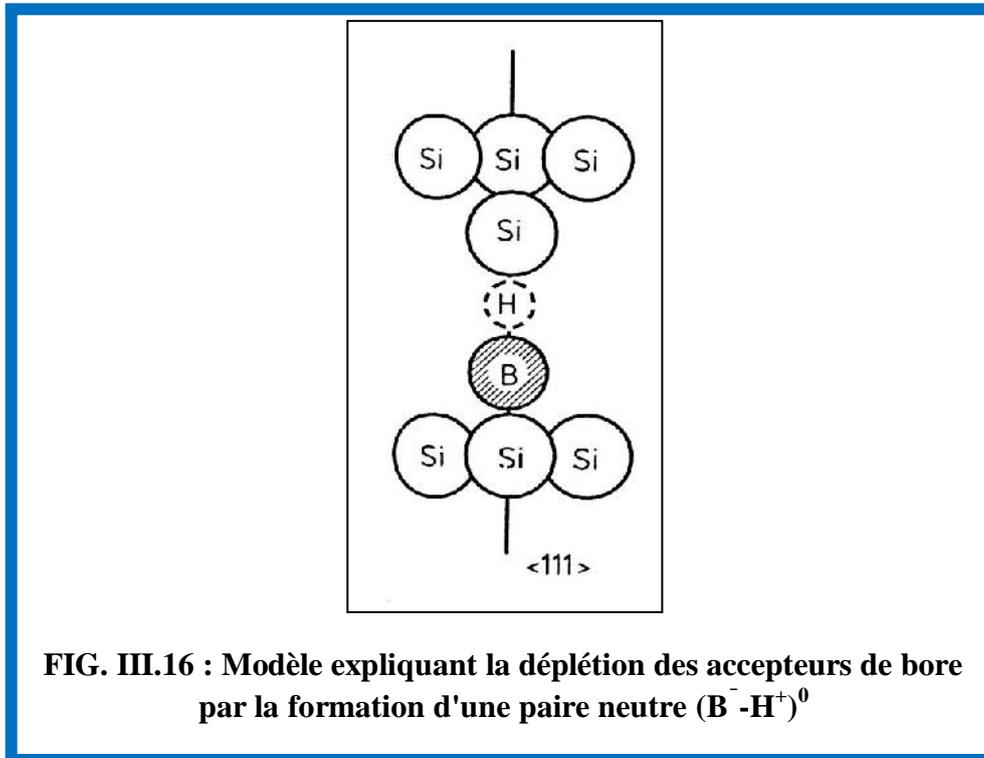


FIG. III.16 : Modèle expliquant la déplétion des accepteurs de bore par la formation d'une paire neutre $(B^- - H^+)^0$

Cette théorie, valable pour les substrats Si(111) de type p, peut être appliquée au silicium poreux fabriqué à partir de substrats p, sachant que la dissolution anodique de Si dans HF conduit à l'apparition de nombreuses surfaces (111).

Que se passe-t-il maintenant lorsque des électrons de faible énergie arrivent sur les surfaces internes de Si poreux ?

L'interaction d'un électron incident avec une paire $(B^- - H^+)^0$ se déroule suivant un processus à deux temps : premièrement, un transfert de charge a lieu entre l'ion B^- et l'ion H^+ ; en second lieu une désorption d'hydrogène se produit (sous forme de H_2 et/ou d'ions H^-). Dans ce cas, il y a réactivation des atomes dopants de bore (qui vont s'ioniser) et le matériau devient *plus conducteur (de type p)*, ce qui signifie que son niveau de Fermi E_F^e s'abaisse et se rapproche de la bande valence. Donc, cette théorie permet d'expliquer l'évolution du niveau de Fermi du silicium poreux avec la dose électronique cumulée.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Si on compare les taux de désorption (signaux H^- ESD) de Si(100)/HF et de Si poreux (FIG.III.3 et FIG.III.10) on constate que le nombre d'ions H^- désorbés dans ce dernier cas est beaucoup plus faible que pour la surface cristalline hydrogénée Si(100).

Quelles en sont les raisons ?

Contrairement à une surface Si cristalline hydrogénée, dans le silicium poreux l'hydrogène se lie à un atome Si et peut former trois types de structures SiH, SiH₂ et SiH₃ comme le révèle des mesures dans l'infrarouge [2]. Dans ce matériau, la concentration d'hydrogène lié sous la forme Si=H₂ est beaucoup plus importante que celle de l'hydrogène lié sous forme Si-H ou Si≡H₃. On peut penser que les électrons incidents produisent des ions H^- qui proviennent principalement des structures SiH₂ puisque, en plus de leur abondance, l'énergie de la liaison Si-H y est beaucoup plus faible [2]. Le faible signal H^- ESD du silicium poreux peut vouloir dire que l'hydrogène quitte le matériau sous forme de H₂ plutôt que sous forme de H^- , mais peut aussi signifier que l'échantillon devenu de nature isolante accumule les charges négatives (électrons) sur ses surfaces, ce qui réduit la probabilité de désorption des ions H^- , et c'est cette hypothèse qui nous semble la plus probable. En effet, cette accumulation de charges négatives augmente le potentiel négatif de surface empêchant de plus en plus l'interaction des électrons incidents avec les liaisons Si-H et diminuant le signal H^- ESD.

Pourquoi V_0 varie sur une plus large gamme de tensions ?

Comme rapporté plus haut, les bombardements électroniques répétés provoquent cette variation de V_0 . Nous avons attribué cette variation à la diffusion d'espèces chimiques sur les surfaces de Si poreux; ces espèces peuvent être des atomes de fluor ou d'oxygène qui résultent des réactions chimiques lors de l'électrolyse et de l'oxydation. En particulier, il peut s'agir d'atomes de fluor et d'oxygène qui migrent vers ces surfaces et s'y fixent sous forme d'ions F^- et O^- (en raison de leur grande affinité électronique). Ces ions modifient sensiblement la composition chimique et l'état électrique des surfaces internes de Si poreux et donnent des valeurs plus importantes de V_0 .

Pour quelles raisons l'énergie du pic de résonance (pic de désorption) et le seuil de désorption diminuent-ils ?

En comparaison avec les résultats des études faites sur des surfaces cristallines de silicium hydrogénées [4], la diminution de l'énergie du pic de résonance (FIG.III.10) et du seuil de désorption (FIG. III.10) est compatible avec la réduction de l'influence de la force image par la surface quasi-isolante de Si poreux.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Qu'est ce que la force image ?

Prenons l'exemple d'un électron émis par la surface d'un matériau. Cet électron induit une charge $+e$ à la surface de ce matériau, et il en résulte une force d'attraction qui tente de retenir cet électron. Cet effet s'appelle l'effet Schottky. On montre que la force exercée par le matériau sur l'électron émis à la distance d de la surface de ce dernier est la même que celle qu'exercerait une charge $+e$ située à la distance $-d$ dans le matériau. Cette charge est appelée *charge image*, la force qui en résulte est la *force image* et le potentiel dont dérive cette force est le *potentiel image*. La force image est donnée par :

$$F_{im} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{(2d)^2}$$

L'énergie potentielle de l'électron extarité du matériau ne passe donc pas brutalement à une valeur nulle, mais évolue progressivement vers une énergie potentielle nulle à mesure qu'il s'éloigne du matériau; cette énergie potentielle est donnée par :

$$W(d) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 d}$$

De la même manière, un ion H^- désorbé à la distance d est soumis à une force image F_{im} , dont l'expression est donnée plus haut, et son énergie potentielle n'est pas nulle à la sortie de l'échantillon. Seulement, la surface de Si poreux retient moins les ions H^- que ne le font les surfaces Si cristallines hydrogénées, comme dans notre cas la surface Si(100)/HF, à cause de son caractère isolant qui accumule beaucoup de charges négatives.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Conclusion

L'étude que nous avons présentée avait trait à l'interaction d'un faisceau électronique de faible énergie avec un échantillon de silicium poreux. Ce matériau a été élaboré par électrolyse dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) en utilisant un substrat de silicium (100) dopé au bore.

Afin d'évaluer les résultats obtenus, nous les avons comparés avec ceux obtenus sur un échantillon de silicium cristallin de type p(100) (dopé au bore) hydrogéné par trempage dans une solution de HF à 40%.

Ces résultats montrent que la réaction de Si poreux vis-à-vis de l'interaction avec les électrons incidents diffère totalement de celle de Si(100)/HF avec ces mêmes électrons de faible (énergie < 12 eV).

Dans les deux matériaux, les électrons incidents de faible énergie induisent une désorption d'ions H^- selon un processus résonant de type AED (attachement électronique dissociatif) dans la zone de Franck-Condon.

Les résultats ont confirmé le caractère isolant du silicium poreux à cause de l'annihilation du rôle des accepteurs de bore. Cependant, on assiste à une augmentation de la concentration des trous "libres" dans le matériau à mesure qu'il est bombardé par les électrons incidents. Ce phénomène est révélé par l'augmentation de V_0 . Ce potentiel de référence varie sur une gamme de tensions plus large comparée à celle de Si(100)/HF; nous pensons que cet effet est causé par la modification de la composition chimique et de l'état électrique de la surface. L'évolution du potentiel de surface qui devient de plus en plus négatif, en raison du caractère isolant du matériau, empêche de plus en plus les électrons d'interagir avec les liaisons Si-H et explique pourquoi le signal H^- ESD diminue.

De plus, la diminution de l'énergie du pic de résonance et du pic de désorption confirment le caractère isolant du silicium poreux.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Référence bibliographiques :

- [1] S. JEAN-PIERRE, analyse numérique et équations différentiels, EDP Science, 2006.
- [2] N. HADJ-ZOUBIR, Thèse de doctorat "Contribution à l'étude de la localisation et de la stabilité de l'hydrogène dans le silicium amorphe et le silicium poreux", Université de Nancy 1, (1995)
- [3] J.I. PANKOVE et al., Appl. Phys. Lett. **46**, 421 (1985).
- [4] M. BERNHEIM, Surf. Sci. **602**, 3177(2008).

TABLE DES MATIERES

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	2
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	4
Chapitre I :Généralités sur le matériau.....	6
I.1. Introduction.....	7
I.2. Généralités sur le silicium :.....	7
I.2.1. La structure de bandes d'énergie du silicium cristallin	9
I.2.2. LA RECOMBINAISON ELECTRON-TROU DANS LE SILICIUM CRISTALLIN	10
I.3. Le silicium poreux	12
I.3.1. METHODES DE PREPARATION DE SILICIUM POREUX.....	13
I.3.2. MORPHOLOGIE ET TAILLE DES PORES	15
I.3.3. Réactions chimiques mises en jeu.....	17
I.3.4. QUELQUES PROPRIETES DU SILICIUM POREUX	20
I.3.4.1. LA PHOTOLUMINESCENCE DU SILICIUM POREUX	20
I.3.4.2. L'ELECTROLUMINESCENCE.....	21
I.4. MODELES THEORIQUES AVANCES POUR EXPLIQUER LA LUMINESCENCE DU SILICIUM POREUX	23
I.5. APPLICATIONS DU SILICIUM POREUX.....	24
I.5.1. DANS LA TECHNOLOGIE SOI.....	24
I.5.2. DOMAINE DE L'OPTOELECTRONIQUE.....	25
I.5.3. LES CAPTEURS ET LES BIOCAPTEURS	25
Conclusion	26
Références bibliographiques.....	27
CHAPITRE II : LA TECHNIQUE ESD	30
II.1. Introduction.....	31
II.2. CONCEPTS THEORIQUES.....	32
II.2.1. LE PRINCIPE DE FRANCK-CONDON.....	33
II.2.2. PROCESSUS D'INTERACTION ENTRE L'ELECTRON ET UNE MOLECULE.....	41
II.2.3. BILAN ENERGETIQUE	46
II.3. PRATIQUE DE LA TECHNIQUE ESD	52
II.3.1. PRINCIPE	52
II.3.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	53

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Conclusion :	55
Références bibliographiques.....	56
CHAPITRE III : RESULTATS.....	57
EXPERIMENTAUX	57
III.1. ECHANTILLONS ETUDIES.....	58
III.2. METHODES DE TRAITEMENT DES DONNEES EXPERIMENTALES.....	58
III.2.1. METHODES MATHEMATiques UTILISABLES	58
<i>Approximation polynomiale des fonctions numériques par la méthode d'interpolation de lagrange.....</i>	59
III.2.2. REPRESENTATION DES COURANTS EN FONCTION DE LA DIFFERENCE DE POTENTIEL APPLIQUEE.....	60
III.3. ETUDE DE SURFACES SI(100) HYDROGENEES PAR TREMPAGE DANS HF	60
III.3.1. CAPTURE D'ELECTRONS DE TRES FAIBLE ENERGIE	60
III.3.2. VARIATION DU TAUX DE DESORPTION	64
III.3.3. INFLUENCE DE LA DOSE ELECTRONIQUE CUMULEE.....	66
III.4. Etude du silicium poreux	68
III.4.1. CAPTURE D'ELECTRONS DE TRES FAIBLE ENERGIE	68
III.4.2. VARIATION DU TAUX DE DESORPTION	71
III.4.3. INFLUENCE DE LA DOSE ELECTRONIQUE CUMULEE.....	73
III.5. Discussion	76
Conclusion	81
Référence bibliographiques :.....	82