

COMPORTEMENT DE LA SURFACE DU SILICIUM DE TYPE N HYDROGENEE PAR PLASMA EN MILIEUX AQUEUX FLUORES

Reçu le 01/07/2001 – Accepté le 01/06/2004

Résumé

Ce travail traite de l'effet de l'hydrogène sur la jonction Silicium /milieux aqueux. Pour cela, l'étude a porté sur l'effet de l'hydrogène sur le courant à l'obscurité et sur le photocourant ainsi que sur le potentiel de bandes plates.

Pour confirmer le rôle de l'hydrogène, nous avons chargé le silicium de type *n* par plasma et nous avons étudié le comportement à l'obscurité et sous éclairage de la surface du silicium de type *n* hydrogéné par plasma.

Mots clés: Photocourant, Jonction, Milieux aqueux.

Abstract

This work deals with the effect of plasma hydrogenation on the photoelectrochemical properties of the Silicon/HF junction. In this way we have studied the evolution of the dark current and the flat band potential with plasma hydrogenation conditions.

The results were compared with those of non hydrogenated *n* type Silicon.

Keywords: Photocurrent, Junction, Aqueous media.

T. KERBACHE¹
B. BENHAOUA²
A. CHAR¹

¹Département de Physique
Faculté des Sciences
Université Mentouri
Constantine (Algérie)

²Département de Physique
Faculté des Sciences
Université M. Boudiaf
Biskra (Algérie)

Le comportement du silicium en milieux aqueux, bien qu'étudié depuis longtemps, présente toujours un certain nombre de points obscurs. Memming et Shwandt [1] ont suggéré un certain nombre de réactions chimiques et électrochimiques au terme desquelles l'espèce instable SiF₂ est transformée en H₂SiF₆ avec dégagement d'une molécule d'hydrogène. Morphologiquement et en milieu HF, on a montré que la réaction de dissolution du silicium est amorcée localement, amenant la formation d'un silicium de type poreux dont le mécanisme n'est pas encore éclairci [2]. Par ailleurs, Chazalviel *et al.* ont étudié l'intensité du courant en fonction du potentiel, en présence de différentes espèces fluorées et de certains cations métalliques à différentes concentrations [3]. Ils ont montré que les deux maximums J_2 et J_4 observés dans les courbes $I = f(V)$ sont reliés

directement à la concentration [HF₂⁻] à faible pH. Ces courants sont relativement affectés par la concentration en cations [4]. Par spectroscopie infrarouge *in situ*, ces mêmes auteurs ont montré la présence d'hydrogène et la non-existence du fluor sur la surface. Ceci démontre le rôle primordial de l'hydrogène dans la dissolution du silicium en milieu aqueux fluorés.

Dans la perspective de confirmer ce rôle, nous avons étudié le comportement à l'obscurité et sous éclairage de la surface du silicium de type *n* hydrogéné par plasma dans ces mêmes milieux aqueux fluorés. Les méthodes électrochimiques utilisés sont un moyen très puissant pour ce genre d'étude de surface.

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

L'électrode de travail est de 1 cm² de surface; elle est réalisée à partir de plaquettes monocristallines d'orientation (100), dopées à 4.10¹⁶ cm⁻³ en phosphore. Les mesures de courant $I = f(V)$ ont été effectuées selon un

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير الهيدروجين على تماس بين السليسيوم وحمض الفلبيور، كما درسنا تأثيره على التيار في الظلام وتحت الإضاءة. ولتوضيح دور الهيدروجين قمنا بتعبئة السليسيوم بواسطة البلازما.

الكلمات المفتاحية: التيار في الظلام، تماس، الهيدروجين، بلازما.

montage à trois électrodes (Fig.1) avec un potentiostat construit au laboratoire et piloté par ordinateur. Le montage à trois électrodes consiste en la mesure du courant entre l'électrode de travail (plaque de silicium) et une contre électrode de platine très stable chimiquement. La tension aux bornes de l'électrode de travail est mesurée par rapport au potentiel d'une électrode de référence au calomel saturée stable en milieu acide. Les mesures de capacité $C = f(V)$ ont été effectuées avec le même montage au moyen d'un analyseur de réponses spectrales Voltex TF2000.

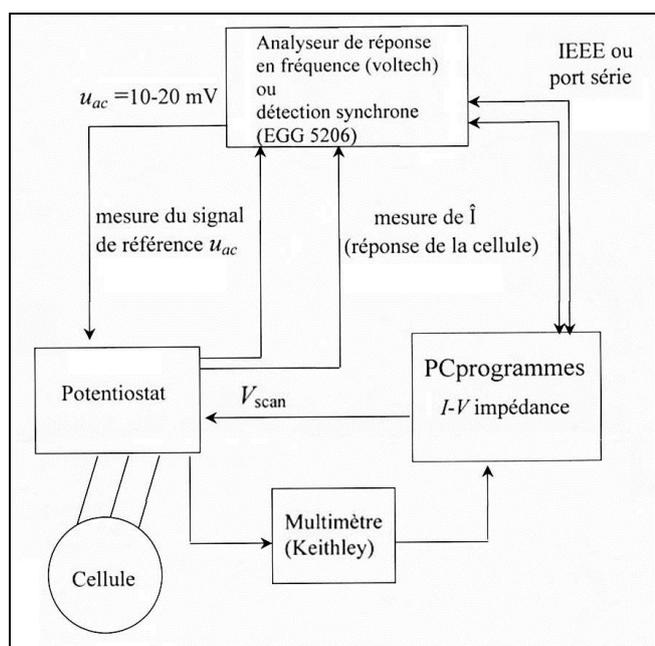


Figure 1: Montage utilisé pour les mesures électrochimiques courant-potentiel et impédances.

Le décapage chimique est effectué dans une solution de $\text{HNO}_3, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{HF}$ dans les proportions 10:3:1 pendant 4 mn, puis rinçage à l'eau distillée; le contact ohmique est réalisé à l'arrière à l'aide de bille d'indium.

La cellule utilisée, en téflon résistant au HF, est représentée sur la figure 2.

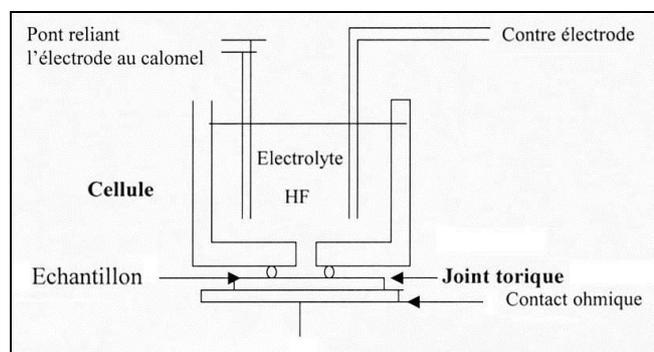


Figure 2: Schéma de la cellule utilisée.

L'hydrogénation de la surface des échantillons est effectuée sous plasma d'hydrogène à la température de 393 K, sous flux d'hydrogène à 1 mB, et une puissance de 20 watts pour trois périodes (15 mn, 30 mn 60 mn). Le

plasma d'hydrogène est produit dans une enceinte vidée de l'oxygène entre une cathode et une anode sous polarisation en radiofréquence.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

La figure 3 représente les courbes $I = f(V)$ à l'obscurité pour le silicium non hydrogéné et le matériau hydrogéné par plasma pendant 30 et 60 mn. Pour le silicium non hydrogéné, on observe un faible courant anodique résultant de l'injection d'électrons dans la bande de conduction. Ce type de comportement est observé aussi bien en milieux fluorés [5] que dans NaOH [6]. Pour les échantillons hydrogénés, on observe une nette augmentation du courant anodique ainsi qu'un déplacement du potentiel à courant nul (VOC) vers des potentiels plus négatifs en comparaison avec l'échantillon non hydrogéné. Notons que l'augmentation du courant anodique et le déplacement de VOC sont d'autant plus importants que le temps d'hydrogénation est plus grand.

Par ailleurs, nous observons un pic de courant proche de VOC dans le cas du silicium hydrogéné. Ce pic n'apparaît pas dans le cas des échantillons non hydrogénés.

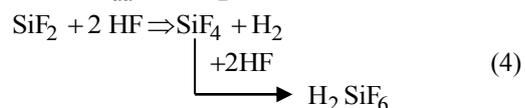
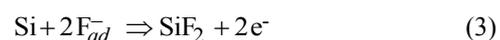
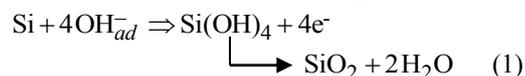
Afin de lier l'augmentation du courant anodique à la présence d'hydrogène, nous avons effectué les mêmes mesures à l'obscurité après décapage de l'épaisseur de diffusion de l'hydrogène ou exodiffusion de celui-ci à 723K, pendant 180mn.

La figure 4 présente les courbes $I = f(V)$ à l'obscurité pour le silicium non hydrogéné, pour le silicium hydrogéné pendant 15 mn et pour le silicium hydrogéné et décapé. Dans le cas du silicium décapé, on observe le retour du courant anodique et la valeur de VOC vers ceux du silicium non hydrogéné.

La figure 5 représente les droites de Mott-Shottky pour le silicium non hydrogéné et pour le silicium hydrogéné pendant 15, 30 et 60 mn. Il apparaît que le potentiel de bandes plates se décale vers des valeurs plus négatives et ce décalage est d'autant plus important que le temps d'hydrogénation est plus grand.

DISCUSSION

Pour expliquer le comportement du silicium en milieux aqueux fluorés, Memming et Shwabdt ont proposé une série de quatre réactions qui ont lieu simultanément. Ces réactions sont les suivantes dans le cas du silicium de type n :



où $(\text{OH}^-)_{ads}$ et $(\text{F}^-)_{ads}$ sont des ions adsorbés, e représente l'électron. Les réactions (1) et (2) sont des réactions d'oxydation et de dissolution directe du silicium avec transfert de charge (réaction électrochimique). Les réactions

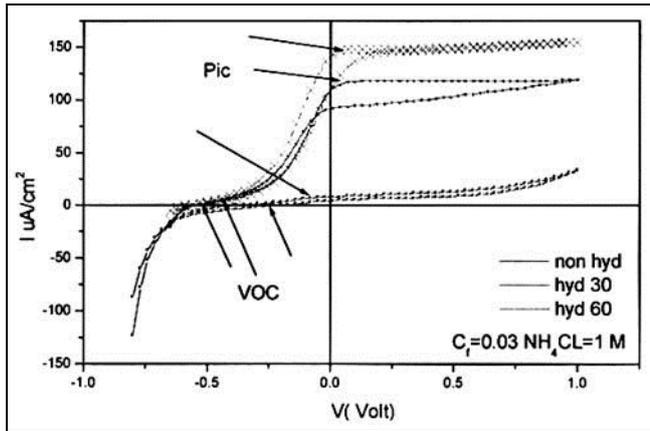


Figure 3: Courbe I=f(V) à l'obscurité pour Si non hydrogéné et hydrogéné pendant 30 et 60 mn.

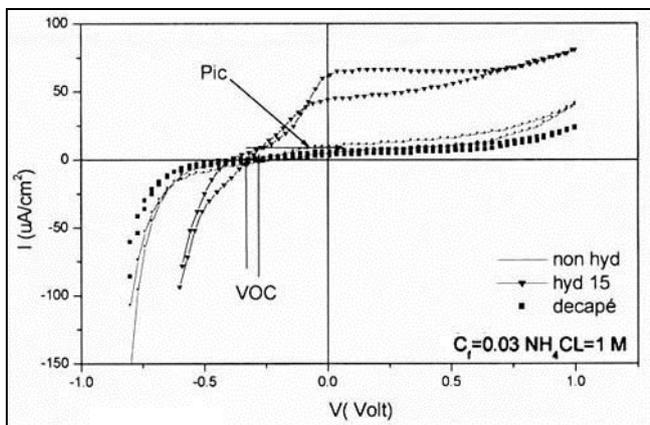


Figure 4: Courbe I=f(V) à l'obscurité pour Si non hydrogéné, hydrogéné pendant 15mn et hydrogéné et décapé dans une solution chimique.

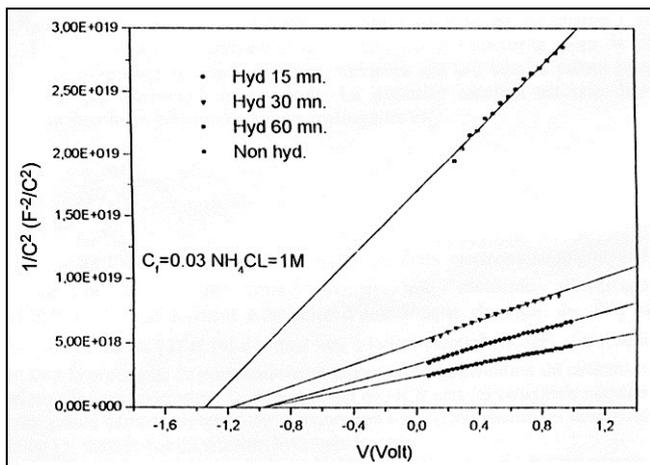
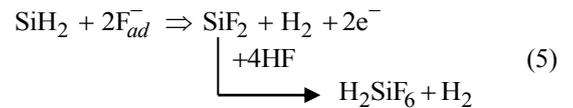


Figure 5: Courbe représentant les droites de Mott-Shottky pour Si non hydrogéné et hydrogéné pendant 15, 30 et 60mn.

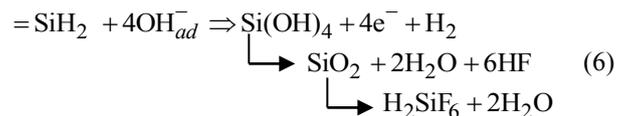
(2) et (4) sont des réactions de dissolution directe de l'oxyde et la dissolution directe du silicium par HF sans transfert de charge (réaction chimique). Pour expliquer l'augmentation du courant à l'obscurité pour le silicium hydrogéné, nous proposons les deux réactions suivantes qui ont lieu en même temps que celles proposées par Memming

et Shwandt. La première réaction est une dissolution électrochimique directe du silicium lié à deux hydrogènes et s'écrit :



où F_{ads}^- représente l'ion fluor adsorbé. On voit que deux électrons supplémentaires sont injectés dans la bande de conduction et une molécule d'hydrogène est générée. H_2SiF_6 et H_2 se forment à la suite d'une attaque chimique de SiF_2 par HF comme dans les réactions (2) et (4), donnant lieu à la formation de H_2SiF_6 . La réaction (5) a lieu durant tout le processus de polarisation, entraînant une augmentation du courant anodique dans le cas du silicium hydrogéné. Le déplacement de OCP vers les potentiels négatifs pour la surface hydrogénée, comparativement au silicium non hydrogéné, résulte du démarrage plus tôt de la réaction (5) dans le cas du silicium hydrogéné.

Une autre réaction (6), similaire aux réactions (3) et (4) peut aussi être proposée pour la surface hydrogénée. Cette réaction est la suivante :



Nous favorisons l'existence de la réaction (5) pour rejoindre Rappich *et al.* (6) qui ont observé une augmentation du courant à l'obscurité quand la concentration des ions F^- augmente. Par ailleurs, dans le silicium de type n, Madou *et al.* ont montré l'existence d'une couche d'oxyde dans une solution non fluorée, couche d'oxyde qui n'apparaît pas dans une solution avec $[\text{F}^-] = 1\text{M}$.

Pour expliquer le déplacement du potentiel de bandes plates vers les zones plus négatives, il faut revenir aux différentes espèces d'hydrogène introduites par le plasma. Entre autres espèces, les deux espèces diffusant dans le silicium sous plasma sont H^- et H^+ . L'espèce favorisée dans sa diffusion par les champs électriques est l'espèce H^- . L'introduction de cette charge négative explique le déplacement du potentiel de bandes plates observé [7, 8].

CONCLUSION

Dans ce travail, nous expliquons l'augmentation du courant anodique et le déplacement de VOC vers des valeurs plus négatives pour la surface hydrogénée, comparativement à la surface non hydrogénée, par l'introduction d'une nouvelle réaction électrochimique de dissolution directe du silicium lié à deux atomes d'hydrogène. Le déplacement du potentiel de bandes plates vers des valeurs plus négatives est expliqué par la diffusion de H^- , favorisée par le champ électrique de la jonction.

REFERENCES

- [1]- Memming R. and Schwandt R., *Surf. Sci.*, (1966), p. 109.
[2]- Turner D.R., *J. Electrochem. Soc.*, n°105, (1958), p.402.
[3]- Allongue P., Costa-Kieling V., Gericher H., *J. Electrochem. Soc.*, n°140 (1993), p.1018.
[4]- Chazalviel J.N., Etman M. and Ozanam F., *J. Electroanal. Chem.*, n°297 (1991), pp.533-540.
[5]- Greicher H. and Lubke M., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, N°91, (1987), p.394.
[6]- Allong P., Costa-Kieling V. and Greicher H., *J. Electrochem. Soc.*, n°4, (1993), p.140.
[7]- Rappich J. and Lewernz J., *J. Electrochem. Soc.*, n°4, (1995), p.142.
[8]- Chari A., Thèse de Doctorat Orsay, Paris XI (1988). □