

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté du Génie Electrique et d'Informatique

Département d'Electronique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Electronique

Option : Micro-électronique

Présenté par :

BOUDIA OUERDIA

Thème

**Etude de l'effet couronne sur le silicium
multicristallin**

Devant le jury d'examen :

Mr Belkaid	Mohamed Saïd	Professeur,	UMM Tizi-Ouzou	Président
Mr Megherbi	Mohammed	Maître de Conférences,	UMM Tizi-Ouzou	Rapporteur
Mr Ziani	Rezki	Maître de Conférences,	UMM Tizi-Ouzou	Examineur
Mr Laghrouche	Mourad	Maître de Conférences,	UMM Tizi-Ouzou	Examineur

Soutenue le : / / 2009

Remerciements

Je tiens à remercier Mr MEGHERBI Mohammed, maître de conférences à l'UMMTO, pour m'avoir proposé un sujet m'ayant permis de m'initier aux pratiques de la recherche scientifique. Il s'est toujours montré prêt à m'aider et ne m'a jamais privée de ses précieux conseils.

Le Professeur Mohamed Saïd BELKAID, doyen de la faculté de Génie Electrique et d'Informatique et Responsable du laboratoire de microélectronique appliquée, a accepté de présider le jury de soutenance, qu'il trouve ici mes remerciements les plus sincères.

Messieurs Rezki ZIANI et Mourad LAGHROUCHE Malgré leurs responsabilités de Chef de Département pour le premier et de Président de Comité Scientifique de Département pour le second, ont su trouver du temps à consacrer à l'examen de mon travail. Je les en remercie vivement.

Je présente aussi mes sincères remerciements au personnel et aux techniciens de la division caractérisation du CDTA, ma gratitude allant particulièrement à Mme BELAROUSSI.

Mme MEGHERBI m'a dispensé son aide dans la correction et la mise en forme du document qu'elle soit assurée de mes vifs remerciements

Mes remerciements vont également à mes chers parents qui m'ont toujours aidée et soutenue comme ils s'adressent aussi à tous mes proches.

J'exprime également mes sincères remerciements à tous mes collègues et amis qui m'ont aidé de différentes manières, en particulier Kahina et Loundja du laboratoire LATAGE.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à

Mes parents, ma mère et mon père que je ne remercierais jamais assez.

Mes frères et sœurs : ghania, nabila, lyes, said.

Ma grande mère que dieu, nous la garde.

Tous mes oncles et au petit ange Aya

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : propriétés du silicium multicristallin

I. 1. Introduction	3
I.2. Structure cristalline du Si	4
I.3. Fabrication du silicium	6
I.3.1. Le Silicium monocristallin	8
I.3.2. Le Silicium amorphe.....	8
I.3.3. Le silicium multicristallin	9
I.4. Fabrication du silicium multicristallin	10
I.4.1. Méthode de solidification directionnelle	11
I.4.2. La méthode HEM	11
I.4.2.1. Description du four HEM.....	11
I.4.2.2. Elaboration d'un lingot de silicium multicristallin dans un four HEM.....	12
I.6. Les propriétés du silicium multicristallin.....	14
I.6.1. Les propriétés électriques	14
I.6.1.1. Défaut dans le silicium multicristallin.....	14
I.6.1.1.a. Défaut intra-granulaires.....	15
I.6.1.1.b. Défaut inter-granulaires.....	15
I.6.1.2. La recombinaison et le piégeage des porteurs.....	16
I.6.2. les propriétés optiques	19
I.6.2.1. Constantes optiques et réflectivités	19
I.6.2.2. coefficient d'absorption	21
I.6.2.3. La réflectivité	21
I.7. Traitement de la surface du silicium.....	23
I.7.1. passivation des défauts cristallographiques.....	24
I.7.2. Elimination des impuretés métalliques	25
I.7.3. Texturisation	27
I.9. Application du silicium multicristallin	29

I.10. Oxydation du silicium.....	31
I.10.1. L'oxydation thermique	31
I.10.2. Méthodes de dépôt de SiO₂	32
I.10.2.1. pulvérisation cathodique	32
I.10.2.2. le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	33
I.10.2.3. La technique PECVD.....	34
I.10.3. Importance de l'oxydation	35

Chapitre II : Réacteur à plasma

II.1. Introduction	36
II.2. Définition d'un plasma.....	36
II.3. Grandeurs caractéristiques d'un plasma	37
II.3.1. Le libre parcours moyen	37
II.3.2. Longueur de Debye.....	37
II.3.3. La densité	38
II.3.4. Le degré d'ionisation.....	38
II.3.5. La température du plasma	38
II.3.6. La distribution d'énergie dans un plasma	39
II.4. Classification des plasmas.....	40
II.5. Mécanisme de formation et processus physique des décharge s électriques.....	41
II.5.1. Les collisions élastiques	42
II.5.2. Les collisions inélastiques	42
II.6. Théorie de Townsend	43
II.6.1.Processus d'avalanche.....	43
II.6.2. Loi de Paschen	46
II.6.3. La théorie des streamers	47
II.7. Caractéristiques courant–tension de la décharge électrique	50
II.8. Les décharges électriques à pression atmosphérique.....	52
II.8.1. Les décharges couronne	52

II.8.1.1. Principe et géométrie de la décharge.....	52
II.8.1.2. Type de décharge couronne	54
II.8.1.1.1. La décharge couronne positive.....	54
II.8.1.1.2. La décharge couronne négative.....	55
II.8.1.3. Le vent ionique.....	56
II.9. Interaction plasma –surface	58
II.9.1. Interaction des ions positifs avec la surface	59
II.9.2 Interaction ions négatifs et électrons /surface.....	60
II.9.3. Interaction des radicaux et neutres avec la surface	61
II.10. Inconvénient des décharges électriques	61
II.11. Les décharges a barrière diélectriques.....	62
II.12. Effet d’une décharge DBD sur le silicium	63
II.13. Application des décharges couronnes.....	67
II.13.1. Le nettoyage de surface.....	67
II.13.2. La gravure de surface	67
II.13.3. L’activation de surface.....	68
II.13.4. Les dépôts	68
II.14. Avantages des traitements plasma froids.....	68

Chapitre III : Tests et résultats expérimentaux

III.1. Introduction.....	69
III.2. Préparation et nettoyage de la surface du silicium.....	69
III.3. Montage expérimental.....	70
III.3.1. Cellule de décharge	70
III.3.2. Description du montage.....	70
III.3.3. expérience réalisée	70
III.3.4. La formation de la décharge couronne	71
III.3.5. Effet indésirable	72
III.4. Courant de décharge	73
III.5. Effet de la décharge couronne sur le silicium multicristallin	74

III.6. Microscope électronique à balayage	76
III.7. spectroscopie à dispersion d'énergie	82
III. 8. Conclusion	87
 Conclusion générale.....	 88
 Références bibliographiques.....	 90

Introduction générale

Le domaine des énergies renouvelables ne cesse de prendre de l'ampleur avec la raréfaction des combustibles fossiles mais surtout à cause des problèmes environnementaux rencontrés avec les produits dérivés du pétrole. L'énergie solaire apparaît donc comme un substitut idéal auquel une attention particulière est accordée de par le monde. La thématique développée dans le présent rapport se situe à la frontière de deux domaines scientifiques fortement imbriqués, la physique des semi-conducteurs et plus particulièrement le volet traitant du silicium d'une part et la physique des plasmas d'autre part. Ces deux domaines bien que paraissant très distincts, présentent une interconnexion très marquée due au fait les plasmas froids sont largement utilisés dans le traitement des surfaces.

L'industrie des semi-conducteur a connu une évolution rapide depuis l'apparition des premiers circuits intégrés, les avancées technologiques enregistrées chaque jour demeurent tributaires d'une maîtrise quasi parfaite de la qualité du matériau semi-conducteur que cela soit en termes de défauts ou d'impuretés chimiques.

De nos jours il est admis que de tous les semi-conducteurs massifs, le silicium multicristallin semble être le plus prometteur pour un usage comme matériau de base dans les technologies de la conversion photovoltaïque.

L'interaction de la lumière avec la surface du silicium est un phénomène intéressant pour la conversion de l'énergie solaire, toutefois les divers processus mis en jeu ne peuvent être rationnellement exploités sans faire appel à des traitements de la surface du silicium. Ces traitements sont effectués dans le but d'augmenter le rendement de conversion. Pour ce faire, il existe plusieurs techniques pour améliorer les propriétés électriques et morphologiques du silicium tel que la technique de dépôts PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition). Cette dernière est une technique qui se base sur les propriétés des plasmas froids.

En général, on ne rencontre pas de plasma à l'état naturel si ce n'est dans les foudres et les aurores boréales. Cependant, ces plasmas peuvent être générés au

laboratoire en transférant de l'énergie à un gaz plasmagène par l'action d'une décharge électrique.

Dans notre vie quotidienne, les plasmas ont de nombreuses applications dont les courantes sont les tubes à néons et certains écrans de télévisions. Mais aussi, nous les retrouvons dans de nombreux autres domaines tels que la stérilisation, la dépollution, la gravure, la découpe et aussi le dépôt de couches minces. Les dépôts assistés par plasmas nous confèrent des propriétés très intéressantes des couches déposées sur le substrat.

Le travail de ce mémoire se porte essentiellement sur l'interaction des plasmas froids et le silicium multi cristallin, pour cela nous avons structuré notre travail de la manière qui suit :

En premier lieu, on commence par une introduction générale qui va définir globalement notre travail.

Le premier chapitre sera consacré pour des généralités sur le matériau du silicium multi cristallin afin de bien étudier les propriétés de surface, les propriétés électriques et les techniques de traitement de ce matériau.

Dans la deuxième partie, nous allons décrire et expliquer la physique des plasmas froids et décharges électriques de type couronne ainsi que les différentes réactions des espèces constituant le plasma de décharge.

Le troisième chapitre se portera sur les investigations expérimentales que nous avons effectuées au laboratoire, les essais et les résultats que nous avons obtenus au cours de notre travail expérimental.

Enfin, on clôture notre travail par une conclusion générale où seront rassemblés nos différents résultats. On y donnera aussi les perspectives ouvertes par ce travail.

Chapitre I

Propriétés du silicium multicristallin

I. 1. Introduction

Le silicium est l'un des éléments les plus abondants sur terre sous forme de silice. La figure I.1 représente un échantillon de silice à l'état de minéral naturel [5]. Ce matériau est à la base de l'industrie électronique moderne dans la majorité des dispositifs tels les diodes, les transistors, les circuits intégrés mais également les cellules photovoltaïques qui sont confectionnées dans une large proportion (85%) à partir de plaquettes de silicium [1]. Toutefois, bien que le matériau en tant que minéral soit largement disponible, la confection de plaquettes, étape indispensable à l'utilisation du matériau demeure une tâche difficile sur laquelle nous reviendrons. Les différents types de silicium élaborés pour les besoins de l'industrie microélectronique sont :

- le silicium monocristallin.
- le silicium multicristallin.
- le silicium polycristallin.
- le silicium amorphe.



Figure.I.1 : Représentation d'un échantillon de silice à l'etat minéral [5].

Le silicium offre de nombreux avantages parmi lesquels nous pouvons citer son abondance dont il a été déjà fait mention (20% de la croûte terrestre) [3], sa non toxicité, mais surtout ses propriétés semiconductrices lesquelles sont celles qui sont le

plus souvent mises en avant dans les dispositifs microélectroniques qui nous intéressent le plus ici. Le silicium présente un oxyde naturel de formule SiO_2 lequel trouve de nombreuses applications en microélectronique.

Enfin, le silicium présente le grand avantage de permettre une modification assez aisée de ses propriétés électriques par introduction dans sa matrice cristalline d'agents dopants dont les plus connus sont des atomes de bore (introduisant un dopage de type p) ou des atomes de phosphore (conduisant à un dopage de type n).

I.2. Structure cristalline du Silicium

La matière condensée peut prendre deux états solides différents, suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée : un état dit amorphe dans lequel la disposition des atomes est aléatoire, et un autre dit cristallisé, caractérisé par un arrangement périodique des atomes.

Une vue de coupe du réseau cristallin du Silicium permet d'observer sa périodicité (figure II.2). Le résultat est un ensemble ordonné des noyaux d'atomes et d'électrons liés entre eux par des forces principalement coulombiennes [4]. La figure ci-dessous représente une microphotographique STM (Scanning Tunneling Microscope) de la surface du silicium [5] :



Figure I.2 : Surface de Silicium (100) [5].

Le réseau cristallin du silicium est celui du diamant (figure I.3). Dans le cristal les atomes de silicium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées. La maille élémentaire est constituée de deux cubes à faces centrées, décalés l'un de l'autre du $1/4$ de la diagonale [1].

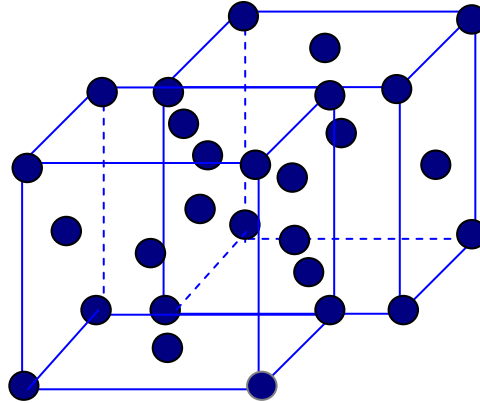


Figure I.3 : Réseau de silicium (structure blende) [1].

Le silicium est un semi-conducteur représentant une structure de bande d'énergie de type indirect (figure I.3) Ce qui signifie que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne coïncident pas dans l'espace des vecteurs d'onde k [5].

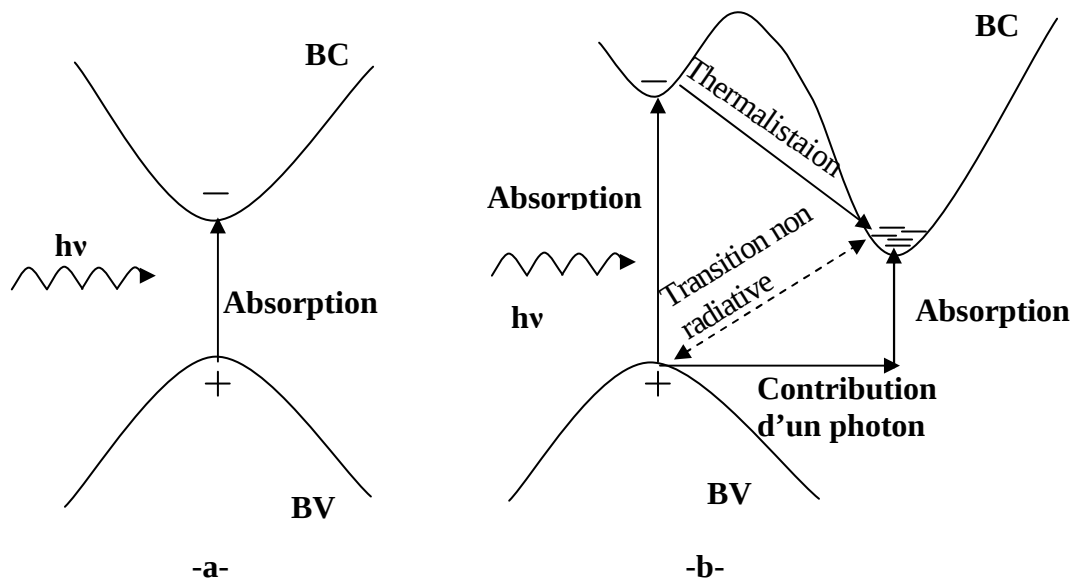
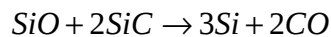
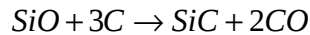
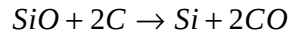


Figure I.4 : structure de bande d'énergie d'un semi-conducteur

a) gap direct, b) gap indirect [6, 5, 4].

I.3. Fabrication du silicium

Le silicium est obtenu par réduction de la silice, mélangée avec du carbone dans un four électrique porté à une température supérieure à 2000°C [1]. Les réactions chimiques qui mènent à l'obtention du silicium sont [2] :



Le silicium ainsi obtenu est de **grade métallurgique** pur à 98% [1]. Les deux pourcentages d'impuretés sont constitués par les concentrations de fer, d'aluminium et de carbure de silicium.

Le silicium métallurgique est purifié sous forme de gaz trichlorosilane ou silane. Après pyrolyse de ces derniers, le matériau obtenu est de qualité électronique, appelé **silicium polycristallin** ; il sert de produit de départ pour la croissance du silicium massif.

Les silicium monocristallin et multicristallin sont élaborés à partir du silicium polycristallin comme l'indique le diagramme suivant :

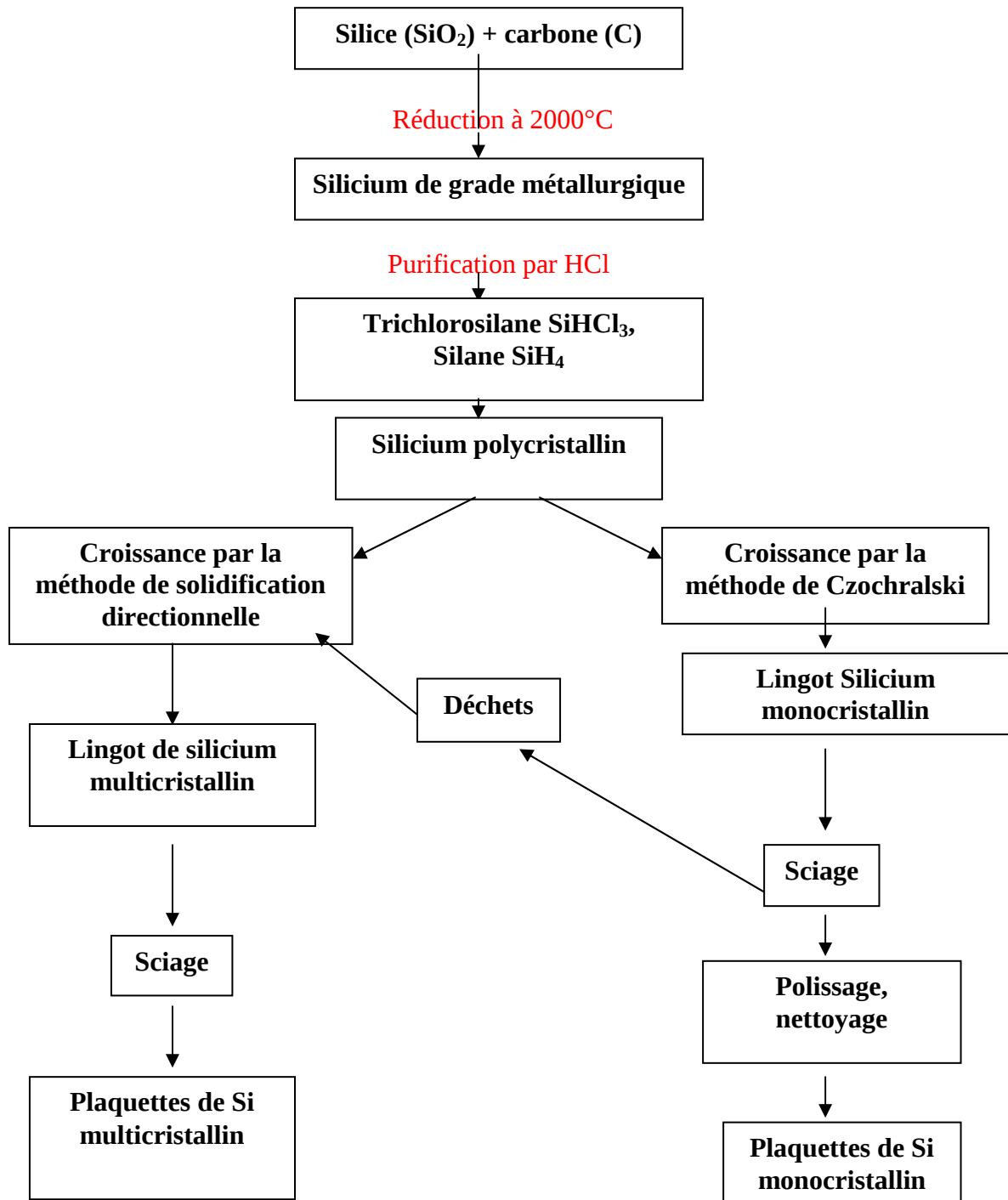


Figure I.5. Diagramme représentant les étapes de fabrication des siliciums monocristallin et multicristallin [1].

I.3.1. Le Silicium monocristallin

Le silicium monocristallin est une matière première d'une très grande pureté, il est constitué d'un seul grain monocristallin [3]. Il comporte peu de défauts recombinaisons et permet d'obtenir les meilleurs rendements. Cependant, son élaboration est très coûteuse, ce qui constitue un frein à son développement industriel pour les applications photovoltaïques [6, 7]. Ce monocristal peut être obtenu par la méthode de tirage CZOCHRALSKI (**Figure I.6**) ou par fusion de zone [1, 3]. La technologie monocristalline, plus chère, utilise des barres pures de silicium également employées dans la fabrication des puces électroniques

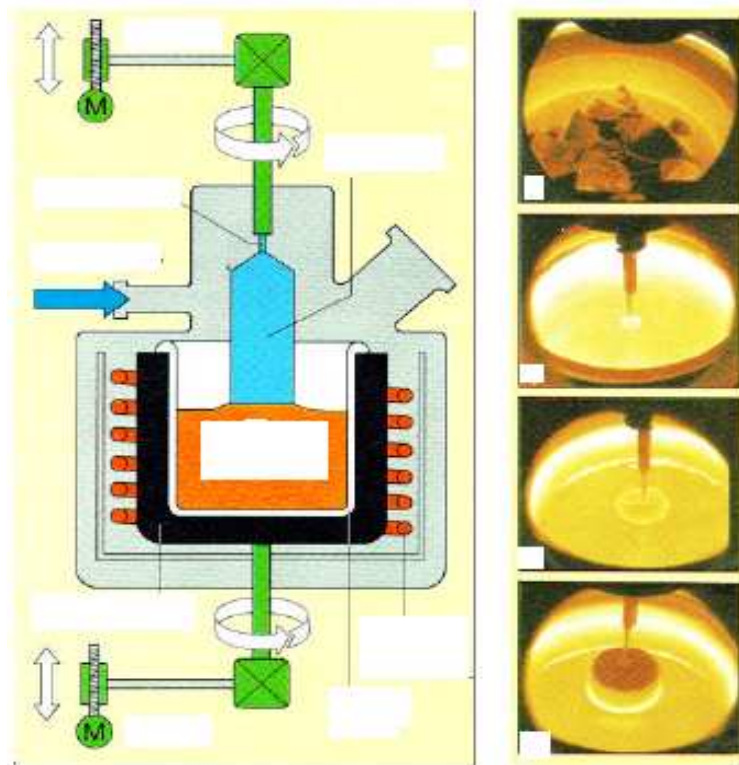


Figure I.6 : dispositif expérimental de la méthode Czochralski [1].

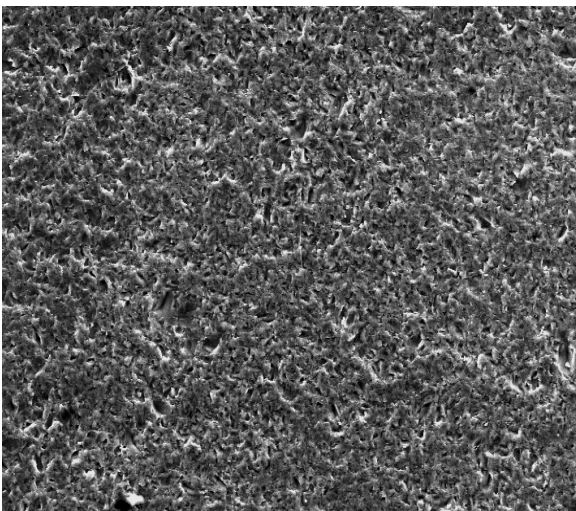
I.3.2. Le Silicium amorphe

Le Silicium amorphe est un matériau obtenu de façon simple, par dépôt en phase vapeur sur des substrats économiques tels le verre, le quartz ou l'aluminium. La décomposition en phase vapeur du silane SiH_4 à basse température (200 à 400°C)

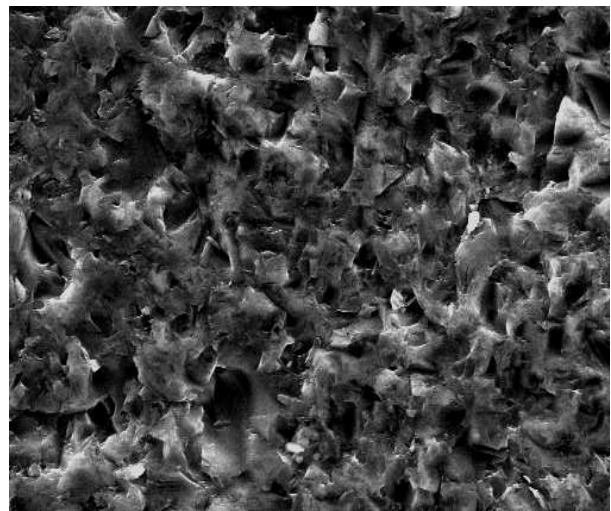
permet de déposer du silicium amorphe hydrogène avec une vitesse avoisinant la dizaine de nanomètres par minute [3]. Cependant, le silicium amorphe a une très grande densité de défauts (liaisons pendantes, état d'interface, structure multicristallin) ce qui limite ces applications (conversion photovoltaïque).

I.3.3. Le silicium multicristallin

Le silicium multicristallin est composé de monocristaux (grains) qui ont une taille de l'ordre du millimètre voire plus [1, 3] chaque grain a une taille et une orientation cristallographique différente de celle de son voisin. Les monocristaux sont séparés les uns des autres par des zones perturbées appelées joints de grains.



-a-



-b-

Figure I.7 : images MEB de la surface d'une plaquette de Silicium multicristallin, agrandissement à 100 µm (a) et à 20µm (b) [17].

La qualité du silicium multicristallin est moins bonne par rapport à celle du monocristallin à cause de la présence des joints de grains qui introduisent des zones fortement recombinautes. Ces joints sont constitués par les surfaces adjacentes de grains d'orientations cristallographiques différentes (Figure I.8) et contiennent beaucoup de liaisons pendantes qui ont pour effet de réduire la durée de vie des porteurs [7].



Figure I.8 : photo d'un substrat de silicium multicristallin [7].

I.4. Fabrication du silicium multicristallin

Les techniques de production du silicium multicristallin sont beaucoup plus simples et donc bien onéreuses à mettre en œuvre.

La différence entre les techniques de fabrication du Si multicristallin apparaît dans le résultat de la structure du matériau obtenu [1]. Ces matériaux se différencient par :

- le diamètre des grains.
- la densité des dislocations.
- les différentes impuretés présentes dans le matériau.

Parmi les différents procédés de fabrication de silicium multicristallin, nous allons prendre l'exemple de POLIX de PHOTOWATT [14]. Cette technique est basée sur la méthode HEM (Heat Trensfer Method). Le lingot est obtenu par cristallisation orientée dans un creuset fixe en graphite soumis à un écoulement de chaleur unidirectionnelle [1,6].

En Algérie, le silicium multicristallin est mis au point par l'UDTS (Unité de Développement de la Technologie du Silicium) par le procédé HEM.

I.4.1. Méthode de solidification directionnelle

La méthode de solidification directionnelle est parmi les techniques qui permettent la croissance du silicium multicristallin en assurant la formation d'une structure colonnaire avec de gros cristaux, qui limitent les effets néfastes des joints de grains. Ceci est basé sur la création d'un gradient de température à l'intérieur d'un four où se trouve un creuset qui contient un bain de feedstock (silicium polycristallin + chutes de silicium monocristallin).

I.4.2. La méthode HEM

I.4.2.1. Description du four HEM

Le four HEM (figure I.8) est composé d'une grande enceinte à l'intérieur de laquelle se trouvent des résistances chauffantes en graphite et un porte-creuset qui est en contact avec une couche isolante pouvant effectuer un déplacement vers le bas. Les arrivées des gaz et les canalisations du vide sont branchées sur l'enceinte. Le four est lié à des systèmes de refroidissement et de contrôle de la température et de pression. Pour pouvoir contrôler les différentes étapes de la croissance, tout le dispositif est relié à un système de contrôle automatique [17].

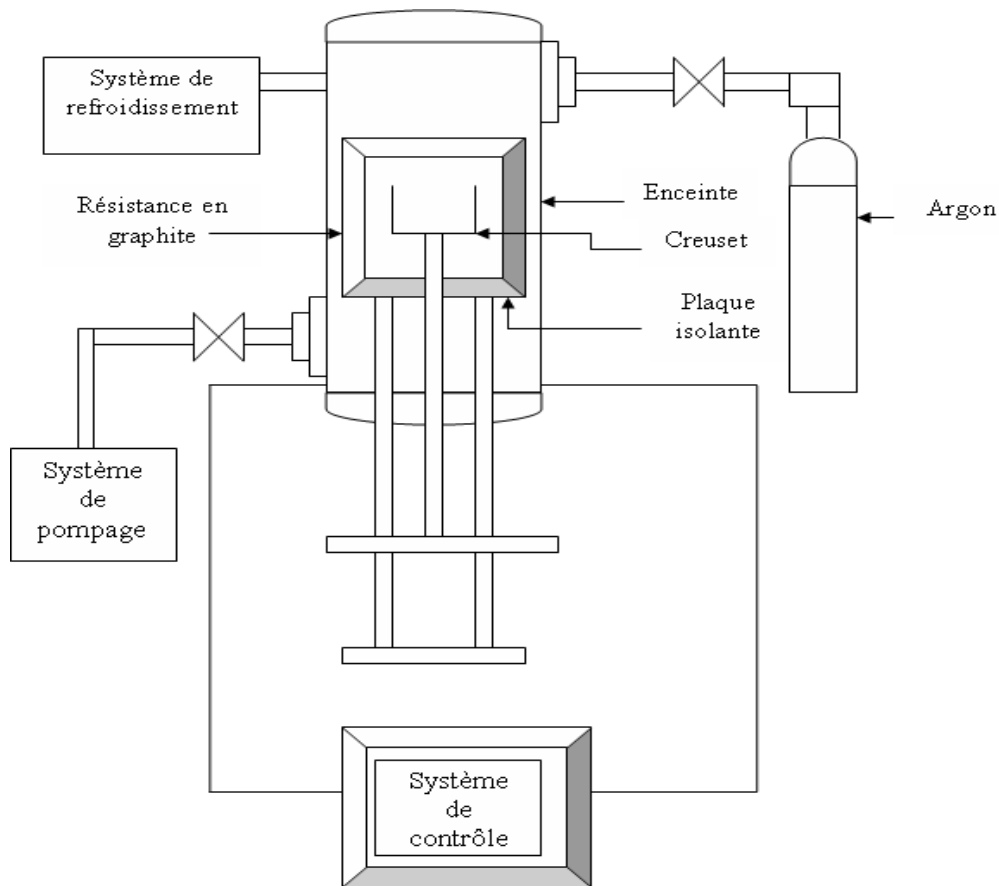


Figure I.9 : description du four HEM [1].

I.4.2.2. Elaboration d'un lingot de silicium multicristallin dans un four HEM

La préparation d'un lingot multicristallin de silicium nécessite les étapes suivantes :

1. Préparation du creuset :

Le creuset a une forme parallélépipédique de dimensions $(44 \times 44) \times 44 \text{ cm}^3$. Il est rincé avec de l'acétone puis avec de l'eau désionisée, ensuite séché et chauffé à une température de 100°C . A cette température une couche de Si_3N_4 appelée couche de revêtement est pulvérisée à l'intérieur du creuset pour empêcher la diffusion entre le creuset et le lingot pendant la croissance. La dernière étape de la préparation consiste à faire un recuit du creuset à une température de 1100°C .

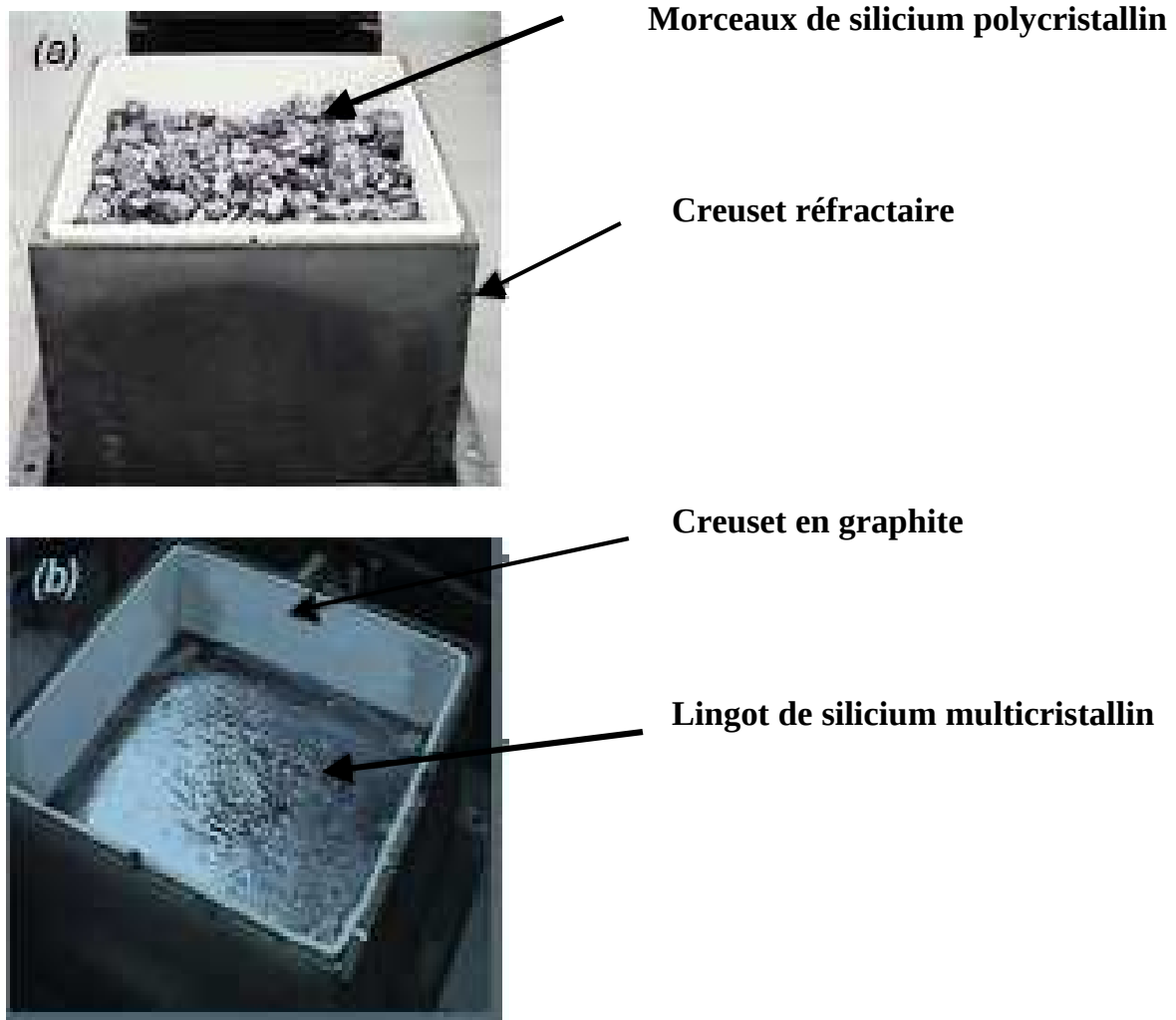


Figure I.9 : Représentation de la forme du creuset [7]

2. Chargement du creuset :

Le creuset est chargé par le feedstock (Si polycristallin + chutes de lingot de silicium monocristallin), la partie inférieure est remplie par 40 kg de feedstock de petites tailles et la partie supérieure par 40 kg de feedstock de grandes tailles afin de ne pas endommager la couche de Si_3N_4 .

Des paillettes de SiB (siliciure de bore) de résistivité bien choisie sont déposées sur le feedstock. Ceci permettra le dopage du silicium obtenu, au bore.

3. Chauffage du four :

Après avoir introduit le creuset à l'intérieur du four, l'enceinte sera vidée jusqu'à atteindre une pression de $1.33 \cdot 10^{-2}$ mbar (vide primaire) puis chauffée à une température de 1575°C [1].

4. Fusion du silicium :

La température est diminuée pour injecter de l'argon à l'intérieur de l'enceinte qui empêche le détachement de la couche Si_3N_4 du creuset. L'enceinte est ensuite surchauffée jusqu'à 1500°C (température de surfusion du silicium), puis la température est stabilisée à 1420°C (température de fusion de silicium) [6].

5. Croissance du lingot :

Un gradient de température est créé par le mouvement de la plaquette isolante vers le bas. Le silicium liquide est solidifié de manière contrôlée en descendant lentement le creuset vers le bas. Par ce procédé une interface plane solide - liquide se déplace du bas vers le haut du creuset (croissance directionnelle). Ce mouvement permet d'avoir une croissance colonnaire de gros grains et la ségrégation des impuretés métalliques vers la couche supérieure du lingot.

6. Recuit du lingot :

A la fin de la croissance, le lingot subit un recuit à une température de 1175°C sous vide. Le lingot tiré du four sera coupé en plaquettes de 0.35 mm d'épaisseur.

I.6. Les propriétés du silicium multicristallin

I.6.1. Les propriétés électriques

I.6.1.1. Défaut dans le silicium multicristallin

On peut différencier deux types de défauts dans le silicium multicristallin : les défauts intra-granulaires, similaires à ceux rencontrés dans le silicium monocristallin et les défauts inter-granulaires.

I.6.1.1.a. Défaut intra-granulaires

Le plus important de ces défauts vient des impuretés, telles que le Carbone ou l'Oxygène, introduites essentiellement pendant la croissance du lingot du silicium multicristallin [7, 14]. Leur influence sur les propriétés du silicium est cependant faible, bien qu'elles existent en concentrations élevées. Elles peuvent toutefois devenir électriquement actives en s'associant avec d'autres défauts. Si ces impuretés sont des métaux de transitions, des niveaux d'énergie sont introduits dans la bande interdite du semiconducteur, constituant des centres recombinants.

Lors de l'élaboration et des différents traitements du matériau, les contraintes thermiques vont entraîner des dislocations dans le réseau cristallin. Elles peuvent également survenir par l'introduction d'impuretés avec un fort gradient de concentration ou par précipitation de certaines d'entre elles, résultant en une variation de volume. Elles sont énergétiquement favorables leur occupation par des impuretés et deviennent alors fortement recombinantes : on parle de dislocation décorée.

I.6.1.1.b. Défaut inter-granulaires

Ces défauts correspondent aux joints de grains et sont une source importante de recombinaisons dans le volume du matériau. Leur quantité dépend de la taille des grains, qui peut varier d'une méthode de production à l'autre et qui est fonction de leur localisation au sein d'un même lingot : les grains périphériques sont en général plus petits que ceux situés au centre car ils sont soumis à plus de contrainte thermique. La géométrie des joints de grains est difficile à décrire et leur comportement est compliqué par la ségrégation d'impuretés qui y est favorisée (on parle également de défauts décorée). On associe aux joints de grains une vitesse de recombinaison de surface S (souvent autour de 10^4 cm.s^{-1} pour le silicium multicristallin, qui permet d'estimer la probabilité de recombinaison des porteurs. Pour éviter d'importantes pertes, la taille des grains doit être d'au moins quelques millimètres, ce qui également

favorise l'extension des grains de la face avant vers la face arrière de la cellule favorisant la diffusion des porteurs [7].

I.6.1.2. La recombinaison et le piégeage des porteurs

La recombinaison et le piégeage des porteurs minoritaires existent de façon considérable dans le silicium multicristallin. Ces deux phénomènes sont dus à la présence des impuretés métalliques et aux défauts cristallographiques comme les dislocations et les joints de grains.

I.6.1.2.a. Le piégeage des porteurs minoritaires dans le silicium multicristallin :

Les pièges sont des états situés dans la bande interdite qui piègent temporairement les porteurs minoritaires. Ces pièges sont dus aux défauts cristallographiques du matériau, à la taille des grains, à la densité des dislocations et aux impuretés métalliques

I.6.1.2.b. La recombinaison dans le silicium multicristallin

La recombinaison correspond au mécanisme conduisant à la perte des porteurs de charge, autrement dit, c'est la durée de vie des porteurs minoritaires. L'interprétation de la durée de vie n'est pas simple car il existe différents mécanismes de recombinaison intervenant simultanément en volume et en surface d'un échantillon.

- La recombinaison dans le volume

La recombinaison des porteurs libres dans le cristal peut être induite par les impuretés métalliques et par les défauts cristallographiques. La durée de vie diminue avec l'augmentation de la concentration des impuretés métalliques. Leur concentration est faible au centre du lingot et élevée dans les parties supérieure et inférieure ; ceci est causé par la contamination du creuset et la ségrégation (déplacement des impuretés avec la croissance du lingot) des impuretés durant la croissance du lingot [2].

Recombinaison radiative : ce mécanisme correspond à l'annihilation d'une paire électron trou avec émission d'un photon d'énergie (figure I.10) proche de celle du gap du matériau (processus inverse de la photogénération). Le taux de

recombinaison radiative au sein du silicium est faible en raison de la nature indirecte de son gap [7].

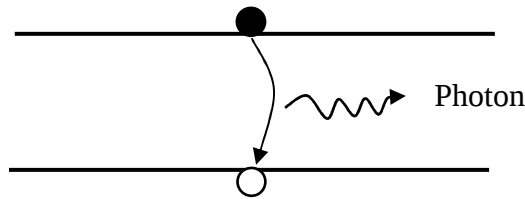


Figure I.10 : mécanisme de recombinaison radiative [7].

Recombinaison Auger : la recombinaison de type Auger est décrite comme un mécanisme à trois entités (figure I.11) l'excès d'énergie issu de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence peut être transféré à une troisième particule libre, électron ou trou. Ces charges sont considérées comme des particules quasi libres, n'interagissant pas entre elles [7].

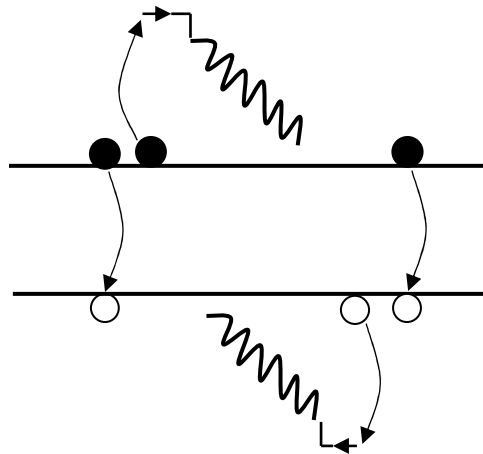


Figure I.11 : mécanisme de recombinaison Auger [7].

Recombinaison SRH (Schokley, Read, Hall): ce mécanisme est explicité par Schokley, Read et Hall. Les recombinaisons SRH sont liées à la présence d'impuretés ou de défauts (dislocations, lacunes.....) au sein de la structure cristalline du silicium. Cela induit la présence de niveaux d'énergie discrets dans le gap du matériau, ces niveaux appelés pièges facilitent la recombinaison des porteurs par un mécanisme en deux étapes. Un électron de la bande de conduction va d'abord se relaxer sur un niveau d'énergie intermédiaire lié à un défaut. Une deuxième relaxation va lui permettre de se

recombinaison avec un trou de la bande de valence. C'est sur ce type de recombinaison que la passivation par hydrogène ou le gettering pourront avoir effet neutralisant ces pièges [7].

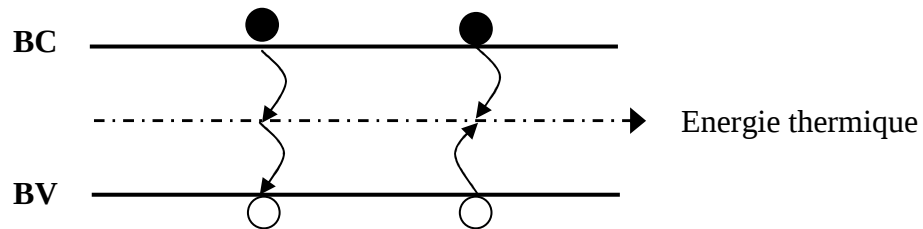


Figure I.12 : mécanisme de recombinaison SRH [7].

- La recombinaison en surface

Il faut également considérer les recombinaisons en surface dont le mécanisme est illustré par la figure I.13 [7]. La surface représente une forte discontinuité de la structure cristalline du silicium, l'interruption brutale de la périodicité du cristal entraîne de nombreux défauts structuraux introduisant dans le gap du silicium des niveaux énergétiques qui vont assister les phénomènes de recombinaisons. Ces défauts sont principalement des liaisons pendantes, c'est-à-dire des atomes de silicium au quels il manque une liaison covalente et qui ne sont donc pas dans une configuration électronique stable [7].

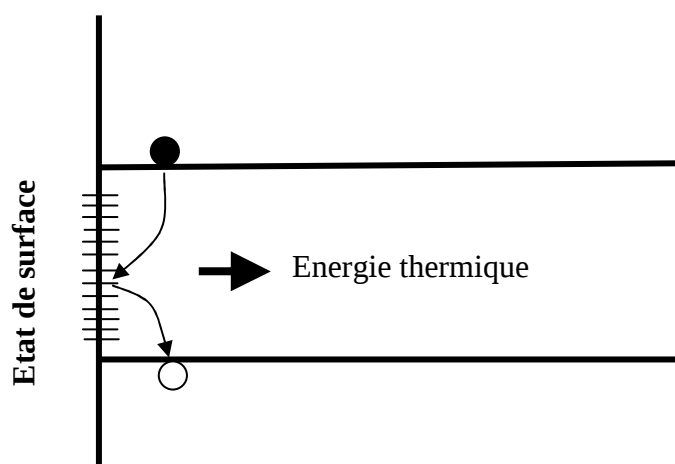


Figure I.13. Mécanisme de recombinaison de surface [7].

La recombinaison en surface peut être obtenue par l'expression de la durée de vie effective en fonction de l'épaisseur de la plaquette [7]

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{volume}} + \frac{2S}{W} \quad (I.1)$$

τ_{eff} : durée de vie effective des porteurs minoritaires.

τ_{Volume} : durée de vie des porteurs minoritaires dans le volume.

S : vitesse de recombinaison en surface.

W : l'épaisseur de la plaquette.

D'autres propriétés électriques du silicium sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

Propriétés à 300°K		silicium
Largeur de bande interdite E_g (eV)		1,12
Concentration d'atome (/cm ³)		$5 \cdot 10^{22}$
Concentration intrinsèques (/cm ³)		$1,45 \cdot 10^{10}$
Mobilité intrinsèque (cm ² /V.s)	μ_n	1350
	μ_p	480
Constantes diélectriques relatives ϵ_r		11,7
Champ de claquage V/m		$-30 \cdot 10^6$

Tableau I.1 : Propriétés électriques du silicium multicristallin [4].

I.6.2. les propriétés optiques

I.6.2.1. Constantes optiques et réflectivités

Les propriétés optiques de tout milieu peuvent être décrites par l'indice optique complexe N [7] :

$$N = n + iK \quad (I.1)$$

Où, n est l'indice de réfraction qui représente le rapport entre la vitesse c de propagation de la lumière dans le vide et la vitesse v dans le milieu étudié ($n = c/v$).

K , est le coefficient d'extinction et traduit l'absorption du rayonnement par le matériau. Il est lié au coefficient d'absorption α pour chaque longueur d'onde λ par la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (\text{I.2})$$

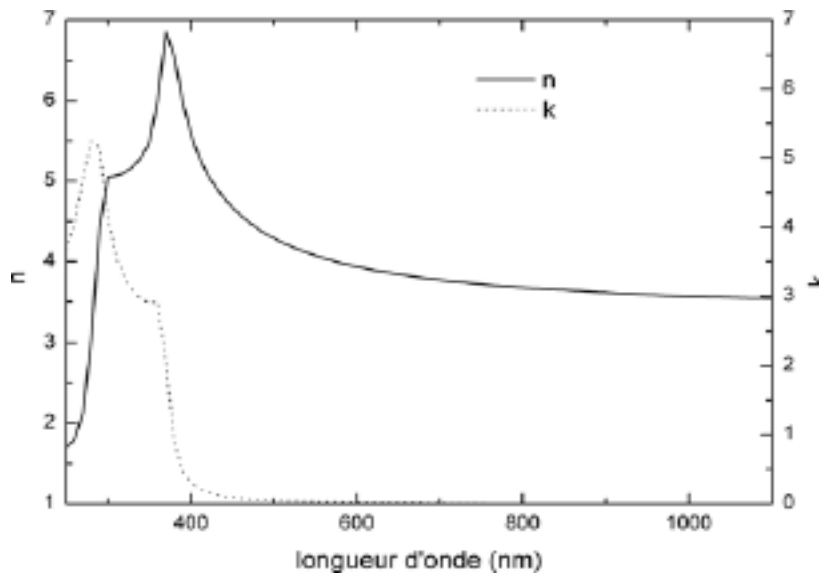


Figure I.14. Indice de réfraction n et coefficient d'extinction du silicium [7]

Dans le cas du silicium, le coefficient d'extinction devient négligeable pour des longueurs d'ondes supérieures à 400 nm.

Le silicium est un semiconducteur qui présente une conductivité électrique lorsqu'il est soumis à une illumination. Les photons qui ont une énergie supérieure au gap du matériau, excitent les électrons de la bande de valence et passent à la bande de conduction. Ce phénomène est appelé photogénération

I.6.2.2. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption est une valeur intrinsèque du matériau, il est défini comme étant la variation du flux de photons « F » dans un semiconducteur en fonction de la distance parcourue, il est défini par l'équation [1]:

$$\alpha = \frac{1}{dx} \frac{dF}{F} \quad (\text{I.3})$$

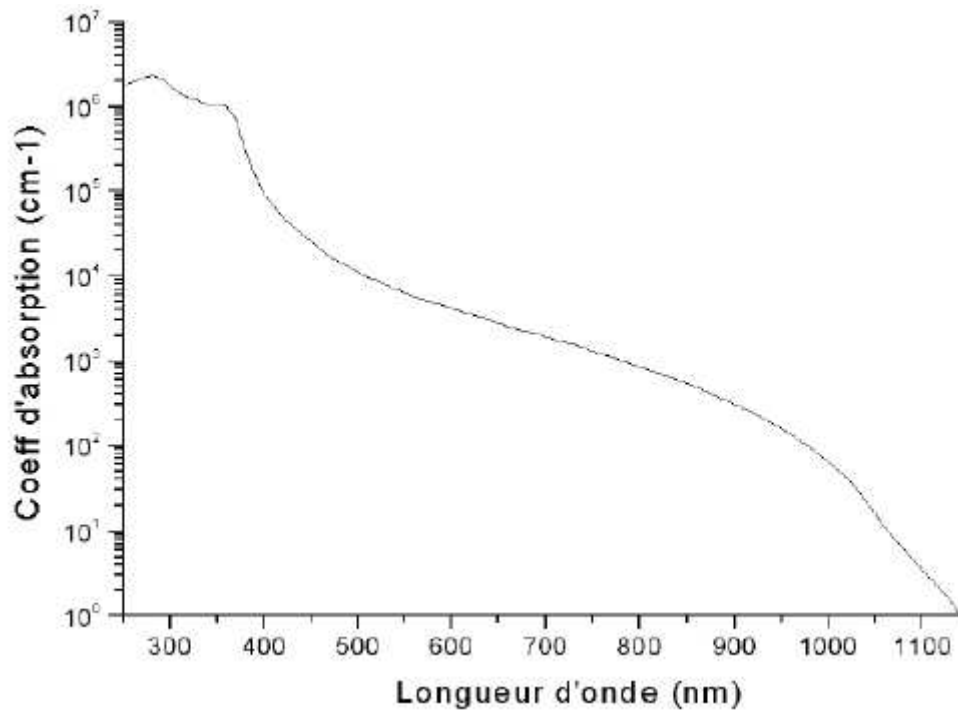


Figure I.13. Variation du coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde [15].

I.6.2.3. La réflectivité

Lorsqu'un rayonnement arrive sur une interface constituée de deux matériaux différents d'indices de réfraction n_1 et n_2 différents, une partie du flux est absorbée par le matériau et l'autre sera réfléchi.

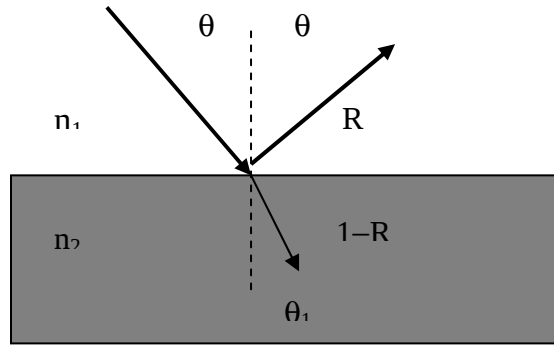


Figure I.18. Illustration des phénomènes de réflexion et de réfraction à l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction n_1 et n_2 .

Si on considère une interface air ($n_1 = 1$)- silicium ($n_2 = 4,29$) pour des longueurs d'ondes correspondant au maximum du rayonnement solaire ($\lambda = 500 \text{ nm}$) [1, 7], alors l'intensité du rayonnement réfléchi est traduite par le coefficient de réflexion qui peut s'écrire comme suit [7] :

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (\text{I.4})$$

La réflectivité du silicium sera de 39% [7].

D'autres propriétés du silicium sont représentées dans les tableaux ci-dessous

Propriétés	Silicium
Densité (g/cm³)	2.328
Structure	Diamant
Constante diélectrique	11,9
N_c (cm⁻³)	2,8 .10¹⁹
N_v (cm⁻³)	1,04. 10¹⁹
Affinité d'électrons	4,05
Energie de gap à 300°K (eV)	1,12
Concentration intrinsèque des porteurs (cm⁻³)	1,45 .10¹⁰
Durée de vie des minoritaires (s)	2,5 .10⁻³
Mobilité des électrons (cm².V⁻¹.S⁻¹)	1500
Mobilité des trous (cm².V⁻¹.S⁻¹)	450
Indice de réfraction	3.44

Tableau I.1 : Propriétés physiques du silicium multicristallin [4].

I.7. Traitement de la surface du silicium

L'étape de sciage des plaquettes de silicium entraîne des dommages en profondeur à leur surface. Les différents traitements de surface permettent de les passiver efficacement, tels que l'oxydation et le dépôt de nitrure (SiN). De plus une étape de texturisation peut se faire à l'aide d'un traitement chimique [7,16].

I.7.1. passivation des défauts cristallographiques

L'élaboration du silicium multicristallin conduit à obtenir un matériau caractérisé par la présence de défauts cristallographiques comme les joints de grains et les dislocations (figure I.15).

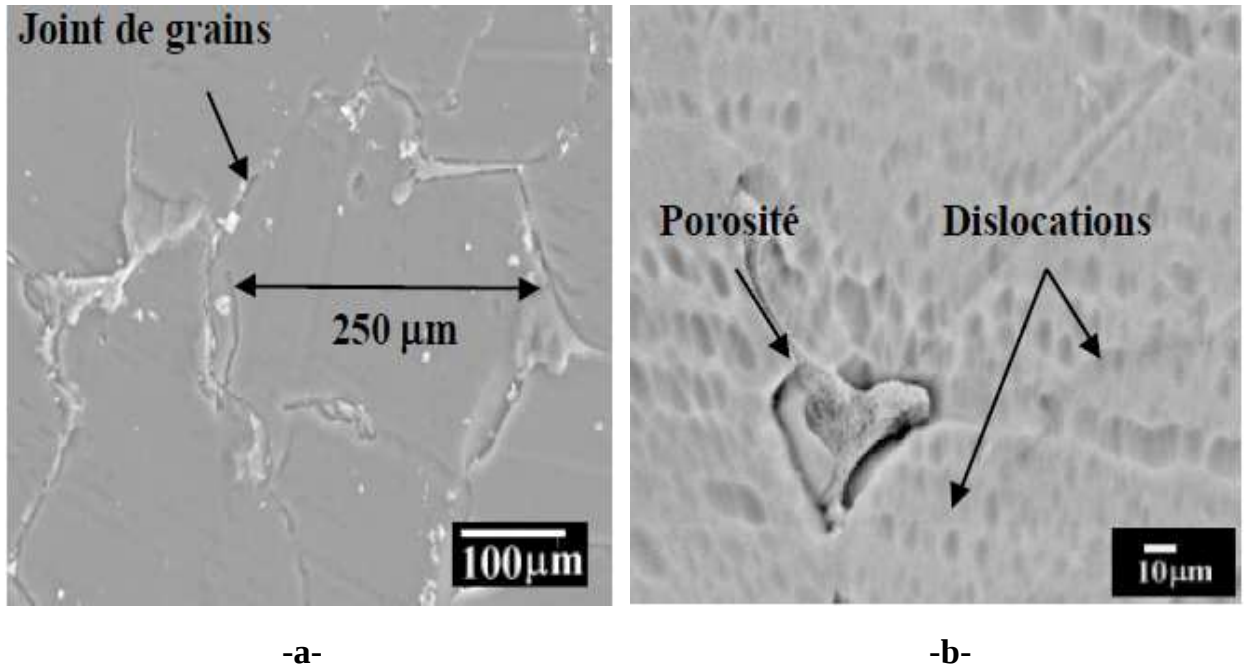


Figure I.15 : la taille des grains et de la largeur des joints de grains (a) et les dislocations présentes dans les grains de silicium (b) [16].

La figure ci-dessus, représente les propriétés de surface du matériau de silicium. On peut observé que la taille des grains est de l'ordre de 200 μm avec une structure de joints de grains très complexe dans laquelle se concentre un nombre important de défauts. Ces défauts cristallographiques sont à l'origine de la dégradation des propriétés électroniques du matériau.

L'analyse à plus fort grossissement de la surface des grains de silicium, révèle la présence de dislocation séparées l'une de l'autre par une distance comprise entre 1 μm et 10 μm [16].

Ces défauts de structure peuvent être atténués par un processus de passivation par hydrogénation.

La passivation est un processus qui consiste à diffuser de l'hydrogène créé dans un plasma à l'intérieur du matériau pour saturer les centres de recombinaison. L'hydrogène est un élément électriquement très réactif et peut former des complexes avec quasiment tous les défauts et impuretés du silicium [16]. Il existe plusieurs techniques développées pour la passivation de surface et de volume par hydrogénation. Les plus connues sont, le recuit dans une atmosphère riche en hydrogène, l'implantation ionique, l'hydrogénation par plasma et le dépôt d'une couche de nitrure de silicium hydrogéné $\text{SiN}_x\text{-H}$ suivi d'un recuit.

La plupart s'accordent à dire que le $\text{SiN}_x\text{-H}$ conjugué à un traitement à haute température est très efficace pour neutraliser les défauts situés en profondeur dans le silicium. Le traitement thermique peut libérer l'hydrogène de ses liaisons Si-H et N-H, celui-ci peut ensuite diffuser à l'intérieur du silicium et interagir avec les impuretés et défauts cristallographiques. Cela a pour conséquence, un changement dans le niveau d'énergie associé au piège, l'entraînant en dehors de la bande interdite du semi conducteur (l'inverse correspond à l'activation du défaut) [16].

I.7.2. Elimination des impuretés métalliques

Les impuretés métalliques existantes au sein du silicium, dont l'activité électrique constituent la deuxième principale source de recombinaison des porteurs de charge, à l'origine de dégradation des propriétés de transport du matériau. Ces centres de recombinaison sont généralement réduits par extraction des impuretés par effet getter.

L'effet getter est un phénomène qui permet la purification de la plaquette du silicium multicristallin des impuretés, il consiste à extraire les impuretés des régions actives du matériau (zones où les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires doivent être élevées) et à les transférer pour qu'elles soient piégées dans zones inactives. Celles-ci sont soit des défauts cristallographiques étendus, soit des lacunes ou encore des régions de solubilité élevée qui peuvent ensuite être éliminées par attaque chimique [1, 16]. Cet effet est obtenu aux hautes températures ($600^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$) par la diffusion de phosphore ou d'aluminium pendant une durée allant d'une à trois heures [8].

Le mécanisme de l'effet getter, schématisé par la figure I.16 s'effectue en trois étapes :

- la première étape consiste à extraire et dissoudre les impuretés dans une solution solide pour les rendre plus mobiles.
- une deuxième étape qui consiste à transporter les impuretés par diffusion vers les sites de piégeage.
- la dernière étape consistant à capturer et à désactiver les impuretés dans les régions getter.

Ces trois étapes nécessitent la présence de site de piégeage dans le matériau et une diffusion rapide des impuretés vers ces sites. Il est nécessaire que les impuretés ne puissent pas être libérés à la température de traitement, pour que le processus du gettering soit efficace.

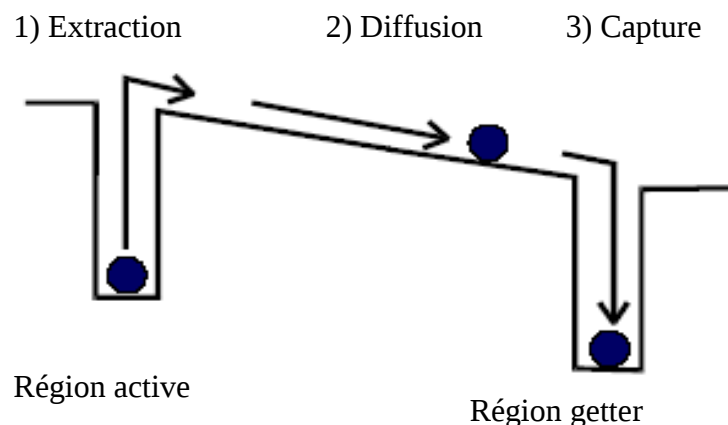


Figure I.16 : Principales étapes du processus getter [8].

L'effet getter, par la diffusion du phosphore, a un effet bénéfique pour les plaquettes de silicium multicristallin qui consiste en l'augmentation de la durée de vie des porteurs minoritaires. Cette augmentation est due à l'extraction des impuretés métalliques. A l'inverse de cet avantage, l'effet getter présente un effet néfaste pour le silicium multicristallin qui consiste en l'exposition de ces plaquettes à des températures élevées pendant un temps getter, d'où la dégradation thermique de ces dernières.

Pour les plaquettes à faible résistivité, l'oxydation aux hautes températures cause l'augmentation de la densité des dislocations. La figure ci-dessous montre une image qui illustre bien cet effet. Par conséquent la recombinaison des porteurs minoritaires augmente.

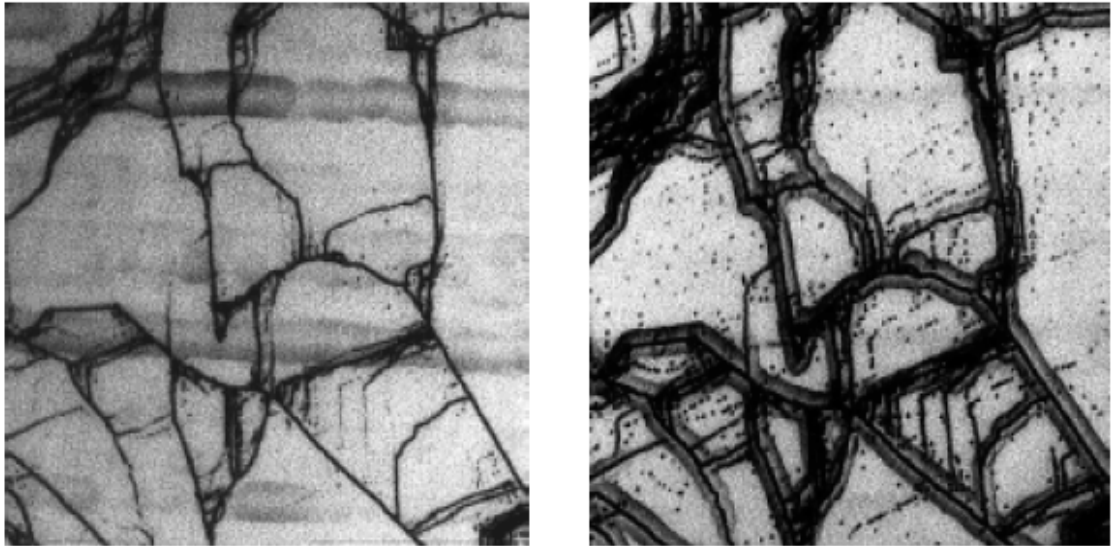


Figure I.17 : Images optiques d'une plaquette de silicium multicristallin de résistivité $0.2 \Omega\text{cm}$ avant oxydation (image de gauche) et après 30 minutes d'oxydation à une température de 1050°C (image de droite) [1].

La recombinaison au niveau de la surface est réduite par une couche passivante comme SiO_2 et SiN_4 . Ces couches jouent aussi le rôle d'antireflet dans les cellules solaires [1].

I.7.3. Texturisation

La présence d'une seule orientation cristallographique dans le silicium monocristallin permet d'avoir une uniformité de la texturisation de la surface, donc de réduire les pertes optiques.

Toute rugosité de la surface réduit la réflectivité en favorisant les chances pour la lumière pour se réfléchir sur le matériau. L'opération de texturisation vise à

développer en surface un relief micrométrique (5-10 μm) [7], permettant des réflexions multiples (figure I.18).

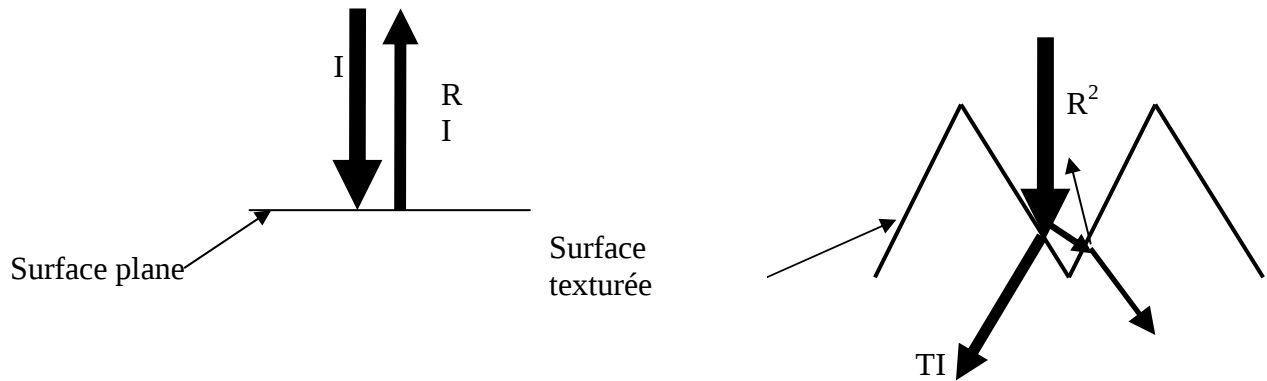


Figure I.18 : Illustration des phénomènes de réflexions sur une surface plane et texturée [7].

Un rayon arrivant en incidence normale par rapport au plan de la surface est réfléchi sur la surface d'une pyramide adjacente, diminuant ainsi le coefficient de réflexion de R à R^2 .

Parmi les différentes méthodes de texturisation, les attaques chimiques sont les plus utilisées :

La texturisation basique qui se fait à l'aide d'une solution de soude (NaOH) ou de potasse (KOH), va entraîner la formation de pyramides tétragones à la surface de silicium (figure I.19). Ces pyramides piègent les photons et permettent de diminuer la réflectivité. Cependant, cette texturisation est fortement anisotrope, la gravure des plans (100) étant plus rapide que celle des plans (110). Les plans orientés $\langle 110 \rangle$ forment, après texturisation, des canaux alignés en forme de «V». Cet effet est représenté sur la figure I.19 -b-. Les autres orientations cristallographiques ne donnent pas une bonne texturisation qui permet le piégeage de la lumière.



-a-



-b-

Figure I.19 : Structures obtenues par texturisation NaOH des grains d'orientation.

$\langle 110 \rangle$ - a- et $\langle 100 \rangle$ -b- [1].

Dans une surface de silicium multicristallin, il n'y a que 10% à 15% de grains qui ont une orientation $\langle 100 \rangle$; 35% à 40% ont une orientation $\langle 110 \rangle$ [6]. Les autres grains présentent des orientations qui ne conduisent pas à une bonne texturisation après traitement alcalin.

La texturisation acide présente l'avantage d'attaquer la surface de façon isotropique par l'acide ; acétique (CH_3COOH), fluorhydrique (HF) et nitrique (HNO_3).

Le premier permet d'augmenter la mouillabilité de surface et le deuxième décape l'oxyde formé par le dernier. Cette combinaison permet d'obtenir une surface de silicium multicristallin poreuse et homogène, indépendamment de l'orientation cristallographique, et donc une réflectivité plus faible. Les vitesses d'attaque varient selon les proportions des différents acides et sont accélérées par la présence de défauts en surface (dislocations) [7].

I.9. Application du silicium multicristallin

Aujourd'hui, plus de 99 % des équipements photovoltaïques utilise le silicium comme matériau de base [3].

La technologie photovoltaïque s'est concentrée essentiellement sur la fabrication des cellules solaires au silicium monocristallin. Le coût de la croissance de ce

monocristal est élevé, ceci explique le prix élevé des cellules photovoltaïques au silicium monocristallin.

La production de l'électricité solaire à grande échelle nécessite la réduction des prix des cellules photovoltaïques. Ceci a poussé les différentes compagnies de production à élaborer des cellules solaires à base d'un matériau moins cher et pouvant donner naissance à un rendement de conversion convenable.

Le silicium multicristallin réalisé par une technologie moins chère peut répondre à ces critères. En effet, des cellules solaires avec ce type de silicium sont fabriquées en laboratoire et présentent un rendement de conversion photovoltaïque de l'ordre de 12 à 13 % [1, 6, 4]. Les cellules au silicium monocristallin donnent des rendements de 16 à 17 %. Ceci est dû au fait que le silicium multicristallin contienne plus d'impuretés que le monocristallin. La présence de ces impuretés et des joints de grains du multicristal facilitent la recombinaison des porteurs photogénérés. Toutefois le compromis rendement économique / rendement physique sera favorable à l'utilisation du silicium multicristallin en énergie solaire.

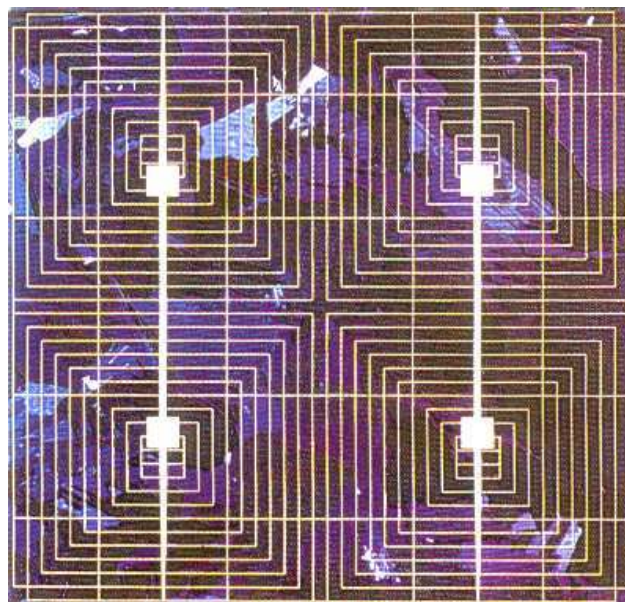


Figure I.21 : cellule photovoltaïque au silicium multicristallin [17].

Le choix du matériau de base pour une cellule solaire est un paramètre important qui détermine le rendement de conversion photovoltaïque [6]. Cela en se basant sur ses propriétés électriques, optiques et cristallographiques.

I.10. Oxydation du silicium

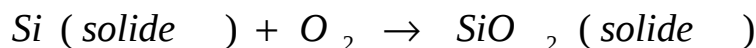
La surface du silicium est une surface qui s'oxyde facilement à l'air libre. Cependant, pour obtenir des couches d'oxyde de silicium dont les propriétés sont orientées vers l'optoélectronique, il existe plusieurs façons d'oxyder le silicium :

- Oxydation thermique sèche et humide)
- Oxydation anodique (par voie électrochimique)
- Oxydation plasma, à l'aide d'un plasma d'oxygène.

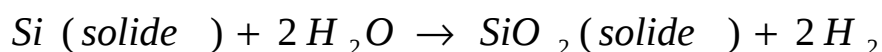
I.10.1. L'oxydation thermique :

L'oxydation thermique du silicium peut se faire sous flux d'oxygène pur (oxydation sèche) ou d'oxygène chargé de vapeur d'eau (oxydation humide) à des températures généralement comprises entre 900 °C et 1200 °C. Les réactions chimiques qui ont lieu dans les deux cas sont respectivement décrites par les équations suivantes [10].

- **Oxydation sèche**



- **Oxydation humide**



La croissance de l'oxyde avec de l'oxygène (oxydation sèche) donne une croissance plus lente de l'oxyde qui lui confère de bonnes propriétés électroniques (peu de défauts électriquement actifs).

La croissance avec de l'eau (oxydation humide), donne une croissance plus rapide mais plus de défauts électriques. Cette méthode donc sera préférée pour réaliser des oxydes épais (isolation, masquage....) [10,11].

La couche de silicium initiale réagit avec l'élément oxydant pour former le SiO_2 ; on va ainsi consommer du silicium. L'interface Si / SiO_2 va donc se retrouver au dessous de la surface initiale [11].

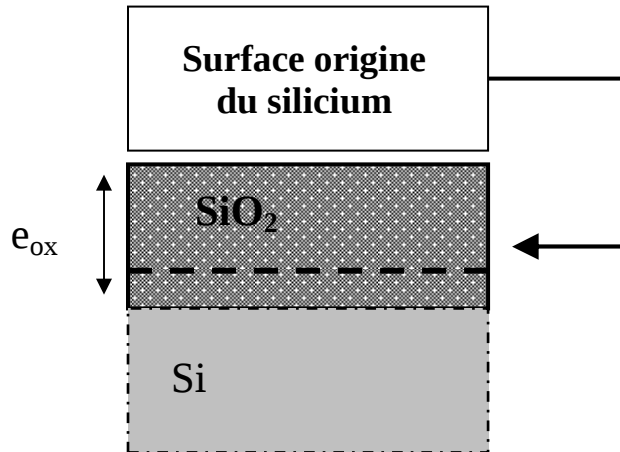


Figure I.20 : principe de l'oxydation du silicium [11].

I.10.2. Méthodes de dépôt de SiO_2

Les opérations d'oxydation s'effectuent en général dans des fours dans lesquels on fait circuler de l'oxygène sec ou humide, ou de la vapeur d'eau.

Plusieurs techniques de dépôt sont possibles industriellement :

- évaporation thermique
- pulvérisation cathodique
- dépôt en phase vapeur CVD
- dépôt à basse pression LPCVD
- dépôt assisté par plasma PECVD

I.10.2.1. pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des ions, à arracher les ions de la cible et les envoyer se déposer sur le substrat.

La figure ci-dessous montre de façon simplifiée le principe de cette technique. Les ions d'argon créés par l'excitation haute tension arrachent de la cible les composés à déposer sur la surface des substrats.

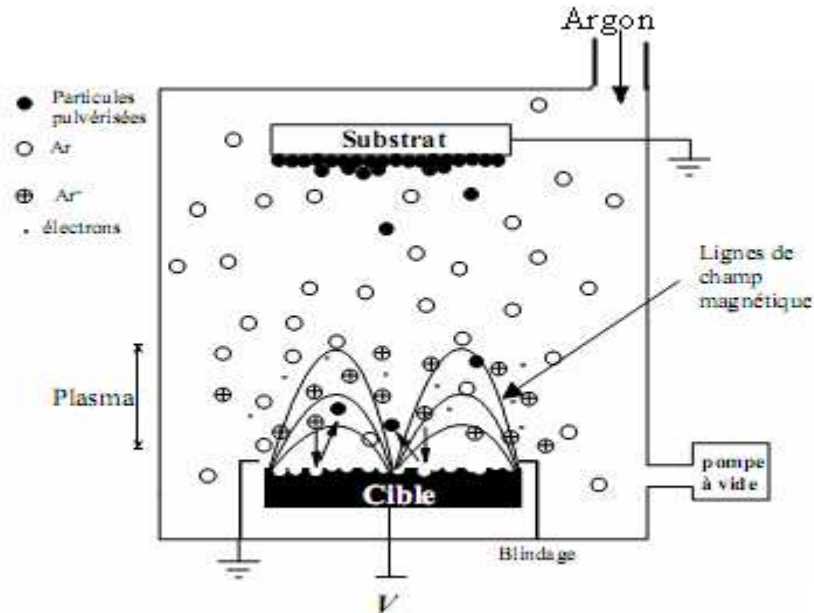


Figure I.22 : Principe de la pulvérisation cathodique [2].

I.10.2.2. le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique CVD s'effectue en général dans un four dans lequel on introduit les espèces réactants. Suivant les valeurs de la pression de dépôt on modifie la qualité des couches déposées (propriétés structurale et électrique) [11].

Les procédés CVD consistent à déposer de la matière sur un substrat à partir d'une phase gazeuse. Pour cela, les molécules de gaz doivent être dissociées. On distingue différents modes d'activation de la dissociation : chaleur, lumière, plasma.

De manière générale, les principaux processus ayant lieu dans le procédé de dépôt en phase vapeur peuvent être schématisés comme illustré sur la figure I.23.

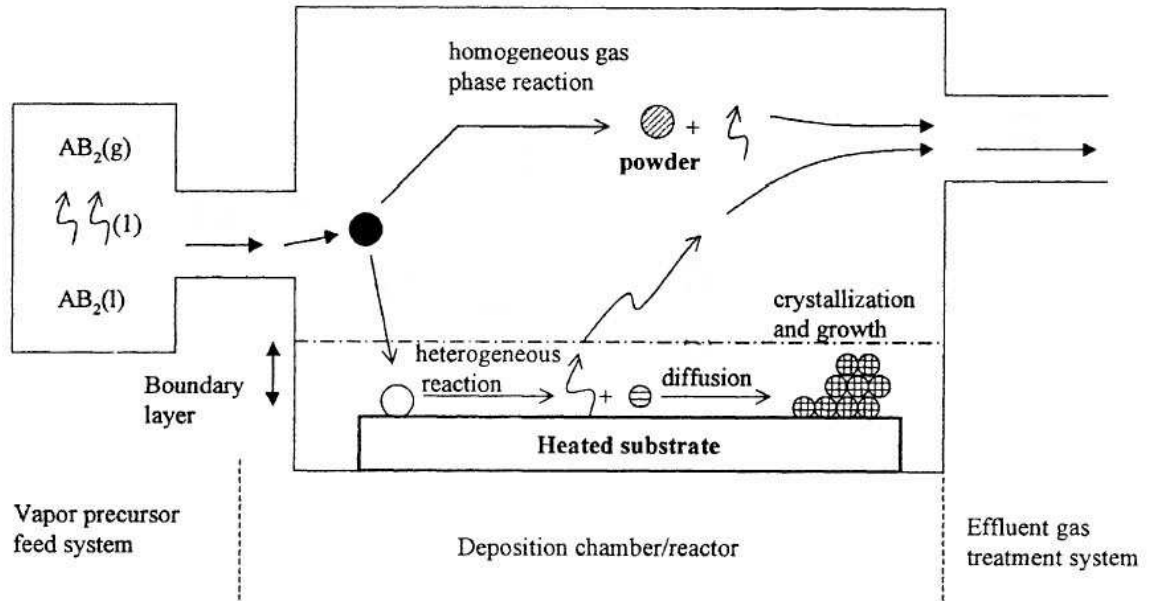


Figure I.23 : schématisation des étapes clés durant un processus CVD [18].

I.10.2.3. La technique PECVD

La PECVD est une technique de dépôt assisté par plasma. Cette technique s'effectue dans une enceinte sous vide dans laquelle un plasma est généré, en appliquant un champ électrique variable à un mélange gazeux contenant une ou plusieurs espèces condensables. Le substrat est mis en contact avec le plasma. Lorsqu'un matériau est en contact avec un plasma froid contenant une ou plusieurs espèces condensables, un film se forme à sa surface par l'intermédiaire de réactions entre les espèces présentes dans le plasma et à la surface. Les molécules de la phase gazeuse forment un film qui recouvre le substrat. Le dépôt est donc le siège d'une compétition entre différents phénomènes (création de radicaux et passivation) qui peut mener à des régimes de croissance distincts, variables selon les paramètres plasma [19].

La figure ci-dessous représente schématiquement les différents processus possibles.

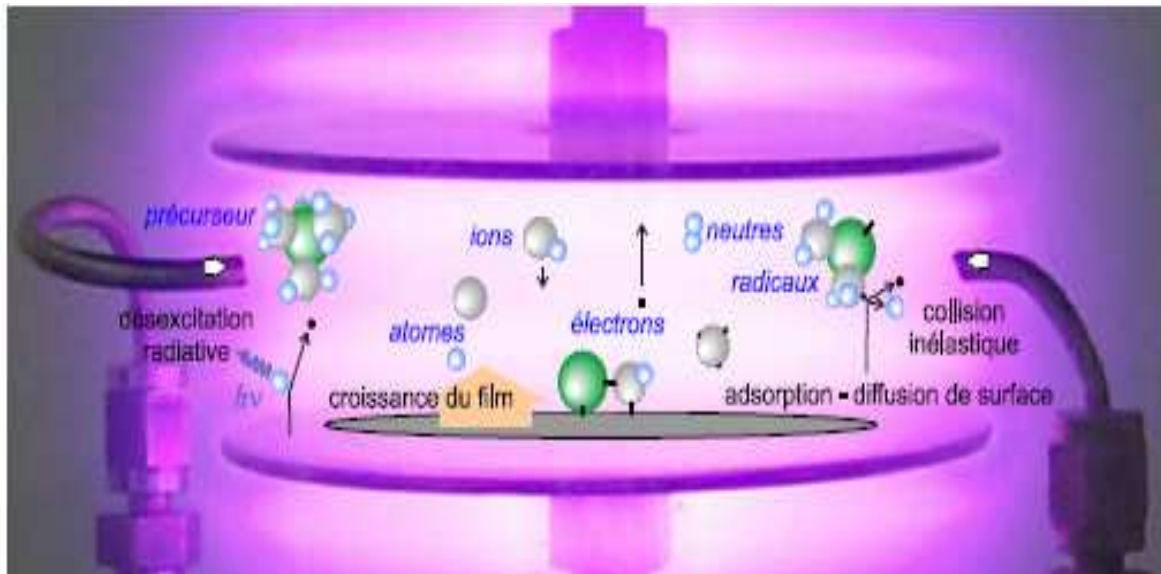


Figure I.24 : Principe de la technique PECVD [19].

I.10.3. Importance de l'oxydation

L'opération de l'oxydation est une étape importante puisque l'oxyde peut servir de :

- Masque d'implantation ou de diffusion de dopants.
- Couches passivantes à la surface du silicium.
- Zone d'isolation entre différents composants d'une structure intégrée.
- Isolation électrique entre les couches adjacentes pour améliorer l'intégration et la diminution des dimensions.
- Isolation électrique entre les différents niveaux de métallisation ou de couches conductrices en silicium polycristallin fortement dopés.
- Couches sacrificielles permettant d'améliorer les performances et l'intégration des circuits. Ces couches sacrificielles peuvent aussi être utilisées pour fabriquer des microstructures à base de silicium polycristallin et intervenir dans les microsystèmes intégrés.

Chapitre 2

Réacteur à plasma

II.1. Introduction

De nos jours, les plasmas sont de plus en plus utilisés dans l'industrie notamment pour le traitement de surface. La plupart des systèmes plasma utilisés pour améliorer et modifier les propriétés de surface de certains matériaux s'effectuent à basse pression. Ces techniques fonctionnent très bien mais requièrent nécessairement un système sous vide qui rend le traitement coûteux et peu pratique [21].

Dans ce chapitre nous allons étudier les traitements de surface du silicium multicristallin par un plasma à pression atmosphérique pour remédier au problème du dispositif à vide.

II.2. Définition d'un plasma

Les plasmas sont des gaz partiellement ionisés composés d'électrons, de particules ioniques chargées positivement ou négativement d'atomes neutres et de molécules.

L'ensemble est électriquement neutre. Les plasmas sont considérés comme un état matériel plus actif que les états solides, liquides ou gaz, et sont souvent assimilés au quatrième état de la matière [19]. Chaque particule dans un plasma interagit simultanément avec les autres grâce au long rayon d'action de la force électrique entre particules (forces coulombiennes), ces interactions créent un comportement collectif qui n'existe pas dans les gaz neutres (Figure. II.1), et procurent au plasma des propriétés uniques [19]. On distingue les plasmas chauds, où les gaz sont majoritairement ionisés. Des plasmas froids, possédant un faible taux d'ionisation de l'ordre de 10^{-4} , peuvent être générés en soumettant un gaz à un champ électrique. Les électrons libres sont alors accélérés et acquièrent de l'énergie au cours de leur déplacement. Ils entrent en collision (élastique ou inélastique) avec des molécules ou des atomes. Les chocs inélastiques provoquent l'ionisation des molécules d'un gaz, celui-ci passe alors d'un état d'isolant électrique à un état de conducteur par production d'espèces libres chargées. L'apparition d'espèces ionisées et excitées initie un grand nombre de phénomènes réactionnels complexes (ionisation, dissociation, mission, recombinaison, neutralisation, désexcitation, attachement...) permettant l'observation d'un phénomène de décharges lumineuses [20].

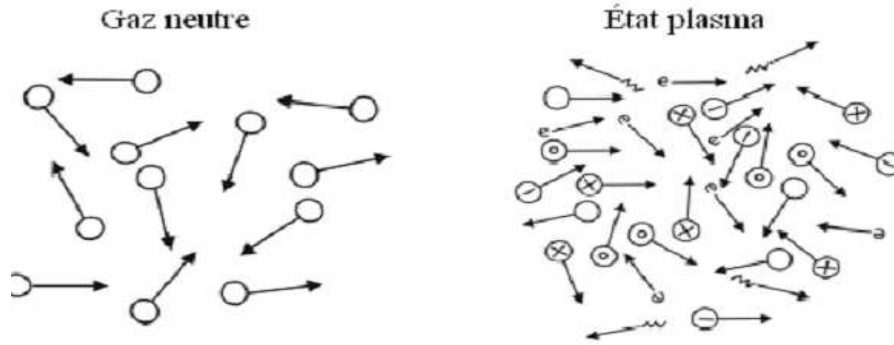


Figure II.1 : Différences d'un plasma et un gaz neutre.

II.3. Grandeurs caractéristiques d'un plasma

Tous les plasmas n'ont pas les mêmes caractéristiques et peuvent être ainsi classifiés en fonction de certains paramètres précis :

II.3.1. Le libre parcours moyen

Le libre parcours moyen λ correspond à la distance moyenne parcourue par une particule chargée entre deux collisions, il dépend de la vitesse des particules, ainsi que la probabilité de collision ; il est donné par l'équation suivante [19] :

$$\lambda = \frac{1}{\pi (r_1 + r_2) N} \quad (\text{II.1})$$

r_1 , r_2 sont les rayons des particules en collision, et N est la densité du nombre de particules par unité de volume.

II.3.2. Longueur de Debye

La longueur de Debye λ_D définit la longueur à partir de laquelle le champ électrique coulombien issu d'une particule chargée est neutralisé par un ensemble de particules de signes opposés dans le volume environnant, elle est donnée par la relation suivante [23] :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \kappa T_e}{n_e e^2}} \quad (\text{II.2})$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide.

II.3.3. La densité

La densité n est définie comme le nombre de particules par unité de volume et ce pour chaque espèce (électrons, ions, neutres). La neutralité du plasma implique $n_i = n_e$, en supposant que la densité d'ions négatifs est quasiment nulle [13, 23].

II.3.4. Le degré d'ionisation

Il est possible de définir le degré d'ionisation d'un plasma en connaissant le nombre d'électrons n_e et le nombre de neutre n_0 [29].

$$\alpha_i = \frac{n_e}{n_e + n_0} \quad (\text{II.3})$$

II.3.5. La température du plasma

Elle est définie comme la moyenne des énergies de translations des particules dans la décharge. Etant donné la différence de masse qui existe entre les électrons et les espèces lourdes, ces deux populations sont souvent considérées comme deux systèmes, chacun dans son propre équilibre thermodynamique. C'est pourquoi, lorsqu'on parle de plasma, on entend souvent parler de plusieurs températures (électronique, ionique, gaz) qui peuvent être toutes différentes. La température électronique est souvent considérée comme la plus importante pour déterminer et démontrer les phénomènes dans le plasma [20] puisqu'ils sont les agents les plus actifs pour l'ionisation du gaz et la création de radicaux. En général,

$$T_e \gg T_i \gg T_n$$

Où T_e est la température des électrons, T_i est celle des ions et T_n est la température des neutres (proche de la température ambiante).

En physique des plasmas, on mesure l'énergie cinétique des électrons et des ions qui suivent généralement une distribution de type Maxwell-Boltzman et l'on peut

ainsi définir la température des différents éléments en utilisant l'équation suivante [19] :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_bT \quad (\text{II.4})$$

T : température en K ;

m : masse de la particule ;

E_c : Énergie cinétique ;

k_b : Constante de Boltzmann.

II.3.6. La distribution d'énergie dans un plasma

Les électrons libres sont les espèces énergétiques dans le plasma. Ils obtiennent l'énergie du champ électrique beaucoup plus rapidement que les ions. Si l'on tient compte seulement des collisions élastiques, on peut les considérer thermiquement isolés des atomes et des molécules par leur différence de masses. De cette façon, les électrons accumulent assez d'énergie cinétique pour effectuer des collisions inélastiques et produire l'ionisation nécessaire pour soutenir la décharge [20].

La figure ci dessous illustre la distribution d'énergie des électrons d'un plasma décrit par une approximation de Druyvesteyn.

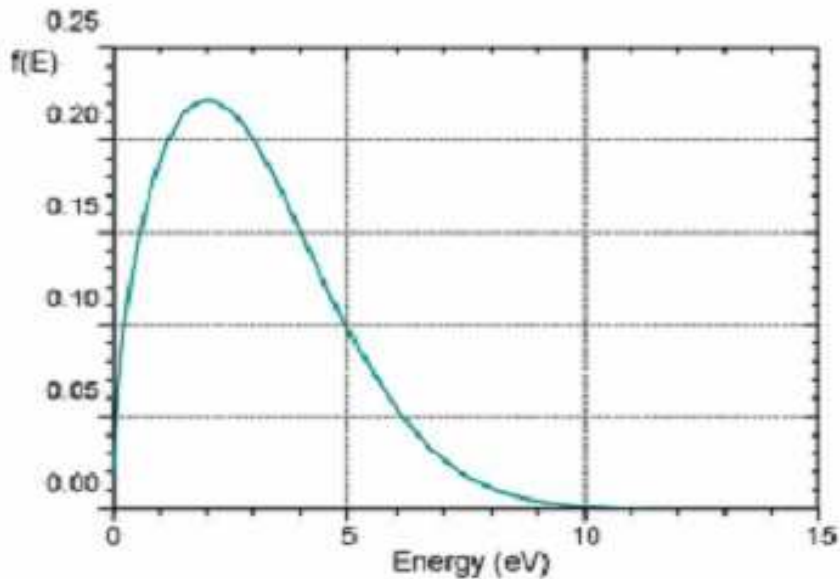


Figure II.2 : Distribution d'énergie des électrons d'un plasma froid [20].

Il peut être observé qu'un petit nombre d'électrons ont des énergies relativement élevées (5 à 15 eV) alors que la majorité se retrouve autour de 0.5 à 5 eV.

Il est important de noter que la plage d'énergie de la plupart des électrons (2 à 5 eV) correspondant à la queue de la distribution, est assez intense pour participer au processus de dissociation et permettre ainsi de créer les radicaux libres qui seront utiles lors des modifications de surface.

II.4. Classification des plasmas

A partir des paramètres ci-dessus, il est possible de distinguer et classifier les différents plasmas. La figure II.3 propose une classification des différents plasmas en fonction de la densité électronique, de l'énergie électronique et de la longueur de Debye [22, 25]. Cette classification permet alors de ressortir deux grandes catégories de plasmas.

- Les plasmas chauds (ou thermiques) présentent une température qui est proche de celle du gaz, de 5000 à 50 000 °K [21]. Ces plasmas sont dits à l'équilibre thermodynamique et les énergies mises en jeu sont importantes. Les arcs et les torches à plasmas (utilisées en industrie pour la découpe et la soudure) sont des exemples de ce type de plasma.
- Les plasmas froids sont considérés par leur état hors équilibre thermodynamique. La température du gaz dans ce cas est proche de la température ambiante alors que celle des électrons (jusqu'à 104 °K) [20] est suffisante pour permettre un taux élevé de collisions inélastiques. La majeure partie de l'énergie injectée est alors convertie en réactivité chimique, et non pas en énergie thermique.

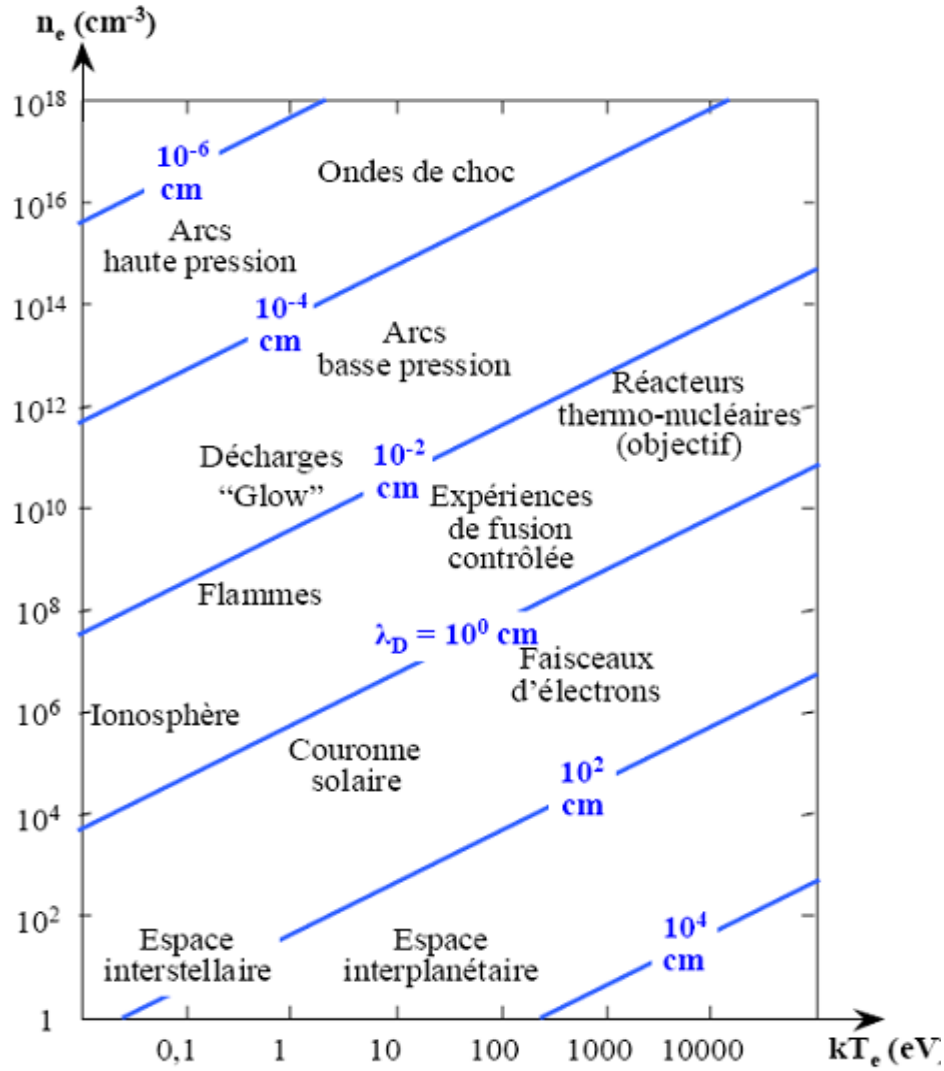


Figure II.3 : Classification des plasmas en fonction de la densité électronique, de l'énergie électronique kT_e et la longueur de Debye λ_D [22].

II.5. Mécanisme de formation et processus physique des décharges électriques

Les décharges électriques sont des plasmas froids qui sont générées entre deux électrodes par application d'une différence de potentiel électrique.

La formation d'un plasma est donc due à un transfert d'énergie par collision entre un électron accéléré par un champ électrique et les molécules neutres du gaz. Les collisions sont de deux types :

II.5.1. Les collisions élastiques

Elles entraînent le transfert d'une certaine quantité de mouvement des électrons vers les molécules neutres qui se trouvent alors accélérées. Ces collisions ne modifient donc pas l'énergie interne des molécules en question, mais sont responsables des phénomènes thermiques (conduction et diffusion de chaleur au sein du gaz) [20, 21].

II.5.2. Les collisions inélastiques

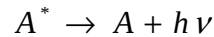
Elles sont responsables de la fragmentation des molécules impactées ou de la modification de la distribution de l'énergie (modification de l'état vibrationnel, ou électronique). Si son énergie cinétique est suffisante, un électron peut, lors d'une collision inélastique, contribuer au processus d'ionisation, d'attachement, d'excitation et de dissociation de la molécule neutre rencontrée [21].

Les différents phénomènes et types de collisions inélastiques sont exposés ci-dessous :

- Excitation :

Par particule	$A + B \rightarrow A^* + B$
Par photon	$A + h\nu \rightarrow A^*$
Par électron	$A + e \rightarrow A^* + e$
Par transfert	$A + B^* \rightarrow A^* + B$

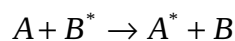
- Désexcitation radiative :

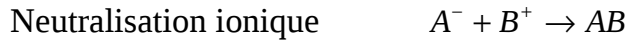


- Ionisation :

Par particule lourde	$A + B \rightarrow A^+ + B + e^-$
Par photon	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$
Par attachement	$A + e^- \rightarrow A^-$

-Transfert de charge :

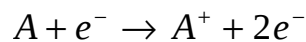


- Dissociation :**- Recombinaison :****II.6. Théorie de Townsend**

Cette théorie est basée sur la multiplication électronique par ionisation du gaz. L'énergie cinétique d'un électron détermine sa capacité à exciter ou à dissocier les molécules du gaz plasmagène. L'énergie acquise par un électron placé entre deux électrodes dépend de son libre parcours moyen et du champ E auquel il est soumis. L'obtention d'un nombre d'électrons suffisant pour exciter le gaz de façon significative, exige un mécanisme de multiplication électronique [36].

II.6.1.Processus d'avalanche

Un électron soumis à un champ électrique E uniforme, crée par un potentiel appliqué à un intervalle gazeux compris entre deux plans séparés par une distance d, peut ioniser une espèce neutre (atome ou molécule). Si l'énergie de l'électron est supérieure à l'énergie d'ionisation de cette espèce, un choc inélastique est alors susceptible de libérer un électron [22]. Ce processus est traduit par l'expression suivante :



L'ionisation d'une espèce conduit donc à la formation d'une particule chargée et la libération d'un électron supplémentaire qui, à son tour va acquérir une seconde

particule. Ce mécanisme d'ionisations successives est connu sous le nom « d'avalanche électronique » [20].

Pour traduire mathématiquement ce phénomène d'ionisation, Townsend a proposé un coefficient d'ionisation α (le 1^{er} coefficient de Townsend). Ce coefficient dépend du champ réduit $\frac{E}{N}$ (N est la densité du gaz) et son inverse $\frac{1}{\alpha}$ représente le libre parcours moyen d'un électron entre deux collisions ionisantes [26]. L'apparition d'un électron primaire à la cathode se traduit par l'arrivée de $\exp(\alpha d)$ électrons au niveau de l'anode, Townsend parvient ainsi à définir l'intensité I du courant qui traverse la décharge. La relation de Townsend s'écrit alors [27] :

$$I = I_0 \exp(\alpha d) \quad (\text{II.5})$$

Où, I_0 (A) est le courant de photo électrique généré à la cathode ;

d (m) est la distance inter électrode ;

α (m⁻¹) est le coefficient de Townsend.

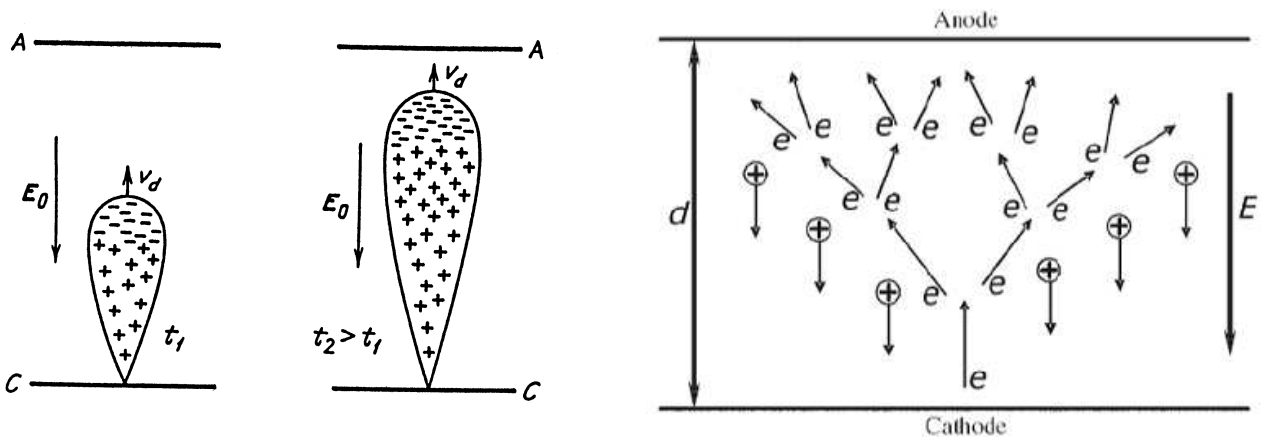


Figure II.4. Représentation d'une avalanche d'électrons entre deux électrodes [22,43].

Au cours de son développement, une avalanche est caractérisée par sa taille géométrique ; le diamètre en tête d'avalanche et le nombre d'ions qu'elle contient. Ces deux paramètres sont en fait couplés et ne dépendent pour un gaz donné que du champ électrique et du temps écoulé depuis la naissance de l'électron germe à l'origine de l'avalanche [28, 43].

D'un point de vue paramétrique, les effets de la nature du gaz et du champ réduit sur l'évolution de l'avalanche s'exercent à travers la vitesse de dérive, le coefficient de diffusion des électrons et les coefficients d'ionisation et d'attachement dans le gaz. Le coefficient d'ionisation α rend compte de la création de charges libres par ionisation par impact sur les atomes du gaz. C'est le nombre de charges libres créées par unité de longueur dans la direction du champ électrique [29]. En plus de ces processus d'ionisation, les électrons de l'avalanche peuvent être consommés par attachement aux molécules du gaz. La durée de vie de l'avalanche va donc être conditionnée par les valeurs relatives des coefficients d'attachement et d'ionisation, qui dépendent fortement du champ réduit [21].

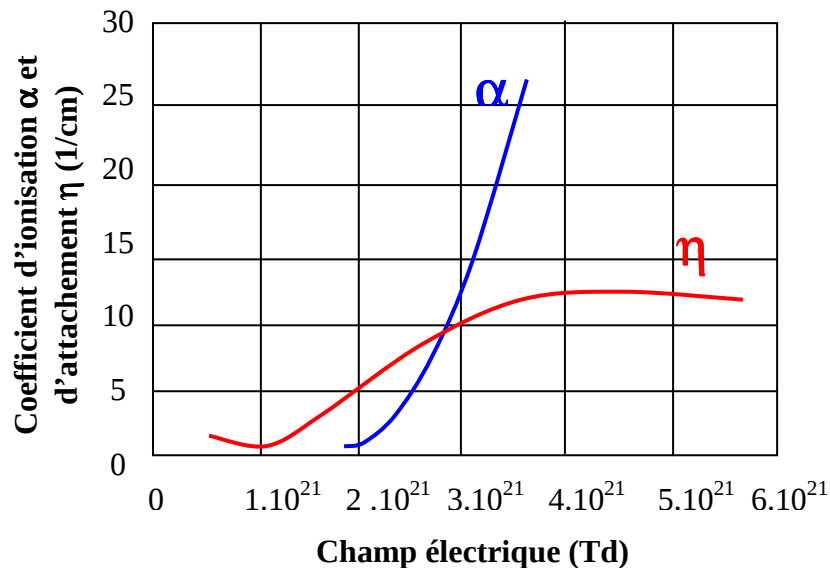


Figure II.5. Évolution des coefficients d'ionisation et d'attachement en fonction du champ électrique réduit dans l'air [22].

Comme le montre la figure II.5, on constate qu'un champ électrique plus fort aura tendance à favoriser la cinétique d'ionisation par rapport à la cinétique d'attachement. Les avalanches auront donc tendance à se développer de manière plus importante à fort champ. La valeur limite du champ électrique à partir de laquelle la vitesse d'ionisation dépasse la vitesse d'attachement s'appelle la limite d'ionisation, ou le champ de claquage du gaz considéré. A titre d'exemple la limite d'ionisation de l'air est de l'ordre de 52 MV.m⁻¹ [22].

En dehors de ce mécanisme de multiplication des électrons proposé par Townsend, des électrons secondaires peuvent être émis par impact d'ions positifs A^+ sur la cathode ou par impact de photons (émis par désexcitation radiative après impact électronique $A + e^- \rightarrow A^* + e^- \rightarrow A + e^- + h\nu$) sur la cathode ou les molécules proches. La probabilité de produire ainsi des électrons secondaires se traduit par l'introduction d'un second coefficient de Townsend γ [27]. Le critère d'auto entretien de la décharge s'écrit alors :

$$\gamma[\exp(\alpha d) - 1] = 1 \quad (\text{II.6})$$

La décharge est non entretenue tant que $\gamma(\exp(\alpha d) - 1)$ est inférieur à 1, car les ions positifs formés dans l'avalanche électronique doivent extraire au moins un électron à la cathode pour qu'une nouvelle avalanche puisse se produire.

Le modèle de Townsend présente cependant des limites lorsqu'on cherche à l'appliquer à de plus fortes valeurs du produit $p \times d$ ($> 200 \text{ torr.cm}$) [27, 28].

II.6.2. Loi de Paschen

Le mécanisme proposé par Townsend permet d'expliquer de manière théorique la loi empirique de Pachen décrivant la tension nécessaire à l'apparition d'une décharge disruptive en fonction du produit $p \times d$.

La tension minimale pour déclencher la décharge est appelée tension de claquage. La loi de Paschen interprète la relation qui existe entre la tension de claquage et la pression du gaz et de la distance interelectrode [21, 27]. La valeur de la tension disruptive pour un champ uniforme est donnée par l'équation suivante :

$$V_b = \frac{B(pd)}{\ln \left[A(pd) - \ln \left(\ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \right) \right]} \quad (\text{II.6})$$

Où A et B sont des constantes, γ est le second coefficient de Townsend.

La loi de Paschen est habituellement représentée par la courbe caractéristique :

$$V = f(p.d)$$

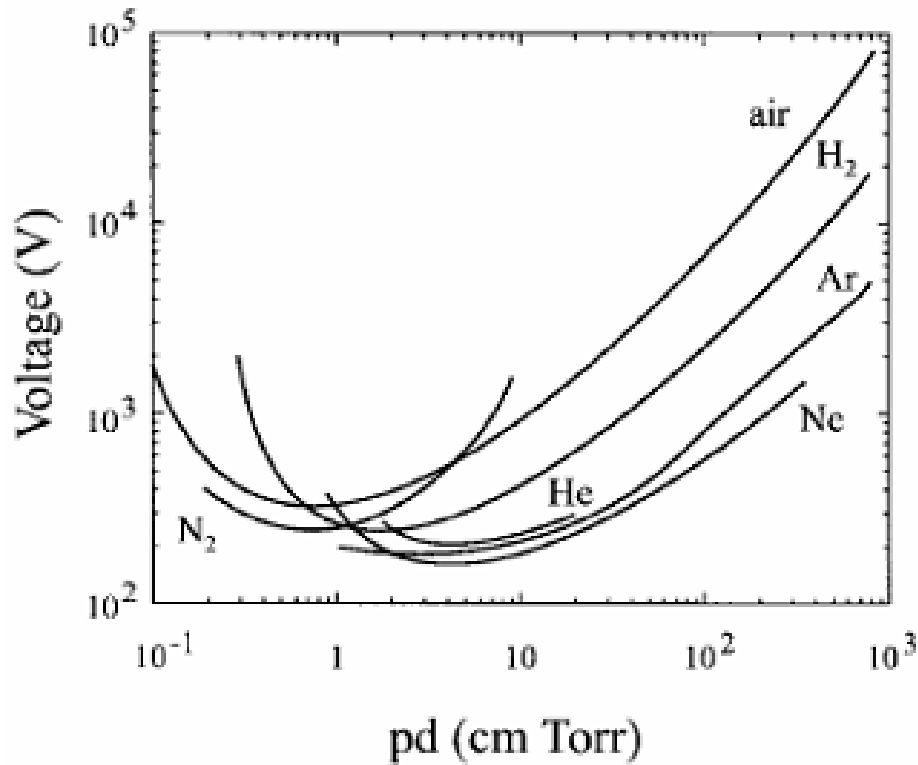


Figure II.6 : Tension de claquage pour différents gaz en fonction du produit pression, distance interelectrode [22] .

Nous pouvons constater, que pour un gaz à pression atmosphérique, les courbes passent par un minimum pour une distance interelectrode d'environ $10 \mu\text{m}$ ($p \times d = 0.5$ à 5 environ). Cela signifie que pour la production de décharges à pression atmosphérique dans les conditions d'utilisation usuelles ($d \geq 1\text{mm}$), la tension de claquage est une fonction croissante de la distance interélectrode.

II.6.3. La théorie des streamers

Les streamers sont des micro décharges de diamètres très fins, de l'ordre de la centaine de microns, dans lesquelles la densité des charges est de l'ordre de 10^{14} cm^{-3} . La théorie du streamer stipule que le développement d'une avalanche se fait dans le champ Laplacien tant que sa taille reste inférieure à une certaine limite estimée de 10^8 à 10^{10} ions, soit $1.6 \cdot 10^{-11} \text{ C}$ à $1.6 \cdot 10^{-9} \text{ C}$ (figure II.7) [30, 20]. A partir de cette limite, le champ de charge d'espace de l'avalanche devient aussi important que le champ électrique imposé. L'avalanche transformée en streamer correspond alors à une onde d'ionisation qui se propage sous l'effet de son propre champ de charge d'espace.

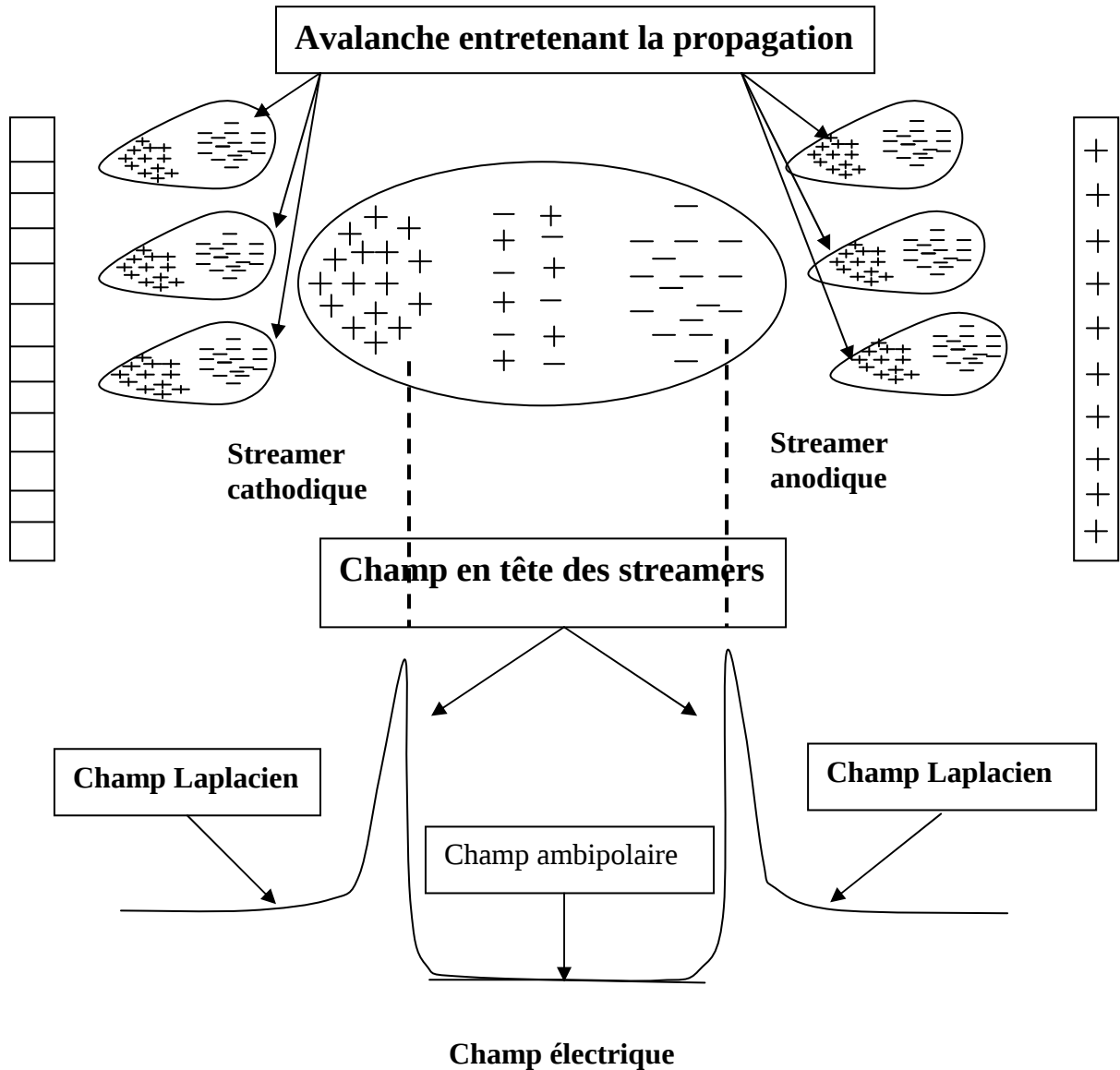


Figure II.7. Schéma de principe d'un streamer [30].

La décharge se structure en filaments dont la tête est une zone de charge d'espace caractérisée par un très fort champ local, c'est le streamer. Le corps du filament de décharge est une zone quasi-neutre où le champ de charge d'espace est faible. Les valeurs du champ réduit en tête de la micro-décharge dans la région du streamer sont généralement de plusieurs centaines de Td ($1 \text{ Td} = 10^{-23} \text{ V/m}^2$) [22], alors que le champ réduit à l'intérieur du canal quasi-neutre est généralement de l'ordre de 20 Td. Le mécanisme de propagation des streamers par photoionisation conduit à des valeurs de vitesses de propagation des streamers de l'ordre de 10^7 m.s^{-1} ,

très supérieure à la vitesse de dérive des électrons d'une avalanche qui est de l'ordre de 10^5 m.s^{-1} [28].

Comme la propagation d'un streamer ne dépend que de son propre champ de charge d'espace, elle peut à priori avoir lieu vers la cathode ou vers l'anode. La propagation des streamers anodiques est liée aux électrons tandis que celle des streamers cathodiques est due aux photons émis par la micro-décharge.

Les streamers anodiques apparaissent juste après le passage d'une avalanche primaire. Cette dernière a laissé derrière elle une charge d'espace positive importante près de l'anode et un grand nombre d'électrons arrachés par photoionisation [43]. Parmi ces électrons secondaires, ceux proches de la charge d'espace positive vont déclencher des avalanches secondaires se dirigeant vers la charge d'espace (figure II.8-a). Les électrons en tête de ces avalanches et les ions positifs de la charge se retrouvent donc dans la même zone et forment ainsi un plasma (figure II.8-b). Les ions créés dans les queues des avalanches secondaires forment maintenant une nouvelle charge d'espace positive en tête du canal de plasma, celle-ci attire vers elle les lignes de champ et d'autres avalanches secondaires dont les électrons vont à nouveau rejoindre les ions de la nouvelle charge d'espace et, par suite, agrandir le canal de plasma. Le processus se répète et permet une progression rapide du streamer entre les deux électrodes [38, 43]. Ce type de streamer est dit positif ou anodique car la charge du front du streamer est positive. La formation et le développement de tels streamers interviennent seulement lorsque le champ E_0 créé par l'avalanche primaire est du même ordre de grandeur que le champ extérieur E_0 .

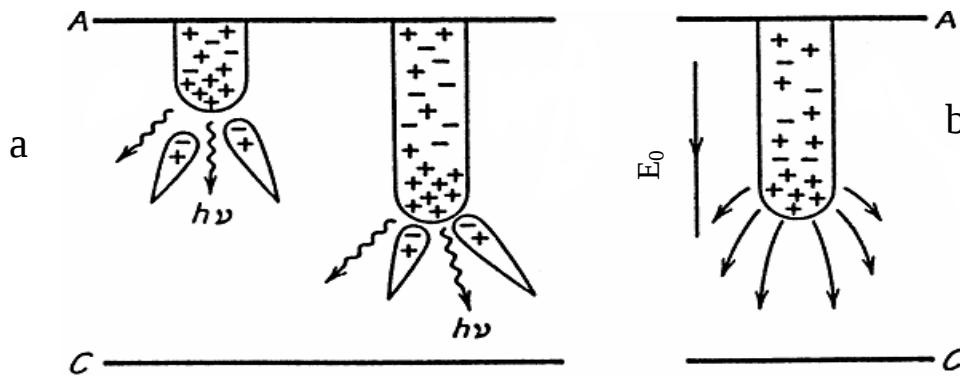


Figure II.8. Formation d'un streamer positif [43].

L'existence d'un streamer cathodique, pour lequel l'onde d'ionisation se propage dans le sens contraire de la direction de dérive des électrons, se fait par l'apport d'électrons en tête de micro-décharge au niveau du streamer grâce à des phénomènes de photoionisation. Si un photon émis par la décharge parvient en tête de streamer en aval de celui-ci, il va donner lieu à une petite avalanche qui va se diriger vers la zone de charge d'espace positive en tête du streamer (figure II.9-a). Le champ dans cette région est d'ailleurs si intense que l'avalanche et il se développe de manière conséquente avant de rejoindre le streamer et contribuer à sa propagation [30, 33].

Les électrons de la tête de l'avalanche primaire rejoignent les ions positifs appartenant aux queues des avalanches secondaires formant ainsi un canal de plasma dont le front est chargé négativement. Ce front rejoint à nouveau des queues d'autres avalanches secondaires, le canal s'étend vers l'anode (figure II.9-b) [43].

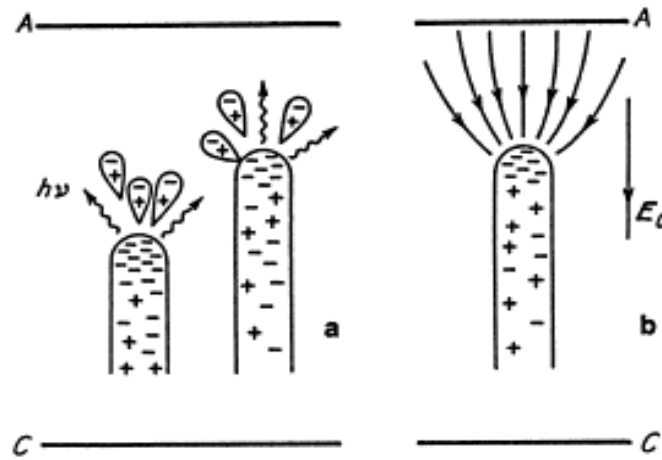


Figure II.9. Représentation du streamer négatif [43].

II.7. Caractéristiques courant–tension de la décharge électrique

Les caractéristiques courant-tension de différents régimes de décharges sont représentées lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes dans un gaz sous pression réduite.

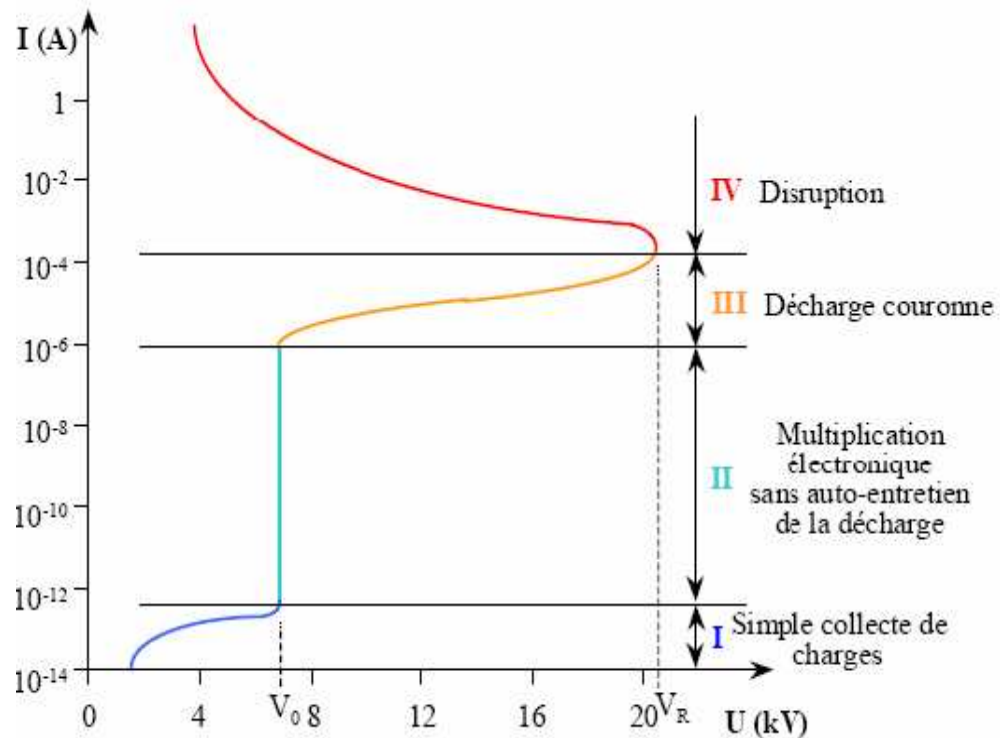


Figure II.10. Caractéristique courant- tension des décharges électriques [21, 24].

Sous l'influence du champ électrique appliqué, toutes les particules ainsi créées vont se déplacer dans l'espace inter électrodes et générer un courant électrique qui est le courant de décharge. La figure II.10 décrit le comportement du courant en fonction de la valeur de la tension appliquée [24]. La courbe permet de distinguer quatre régimes :

Régime I : le courant est très faible (10^{-12} A/cm²), dû à la présence d'ions issus de la radioactivité naturelle ou rayonnement cosmique. Dans ce cas, le champ électrique est trop faible pour assurer l'avalanche électronique.

Régime II : lorsque la tension atteint une valeur seuil V_0 , le champ est assez intense pour qu'un électron puisse ioniser une particule environnante. Le processus d'avalanche se déclenche alors sans que le critère d'auto entretien soit pour autant satisfait. La décharge a besoin d'une source externe complémentaire : on parle de régime de Townsend non entretenu. Le courant reste faible ($\leq 10^{-9}$ A/cm²).

Régime III : ici la décharge ne s'éteint plus car la condition d'auto entretien est atteinte. La composante continue (représentative de la charge d'espace) augmente avec la tension.

Régime IV : les courants de décharge deviennent très importants car toute l'énergie passe par un même canal préférentiel dans l'espace inter électrodes. C'est le régime des décharges disruptives tel que les arcs électriques.

II.8. Les décharges électriques à pression atmosphérique

La caractérisation des plasmas permet de situer les décharges électriques. Ces dernières sont alors des plasmas froids générés par une différence de potentiel électrique. Cependant, dans la plupart des cas, les décharges électriques sont établies à basse pression (tube à néon par exemple) car elles sont plus faciles à obtenir et plus stables qu'à pression atmosphérique [30]. La création des décharges électriques à pression atmosphérique constitue un challenge pour les physiciens.

Parmi les décharges à pression atmosphérique, on trouve les décharges couronne et les décharges à barrière diélectrique (DBD).

II.8.1. Les décharges couronne

II.8.1.1. Principe et géométrie de la décharge

Les plasmas froids peuvent être formés par des décharges couronnes, ces dernières sont particulièrement bien adaptées à la formation de plasmas froids car aucun autre type de décharge ne permet en effet, une localisation et une distribution en énergie des espèces (électrons, molécules neutre, ou ions) aussi bien définie [25].

Les décharges couronne se situent dans la **région III** de la figure II.10. La décharge couronne est généralement établie entre une électrode active qui peut être une pointe, multipointe, fil, cylindre... (Figure II.11) à laquelle on va appliquer un haut potentiel électrique tandis que l'électrode passive est une plaque ou une grille.

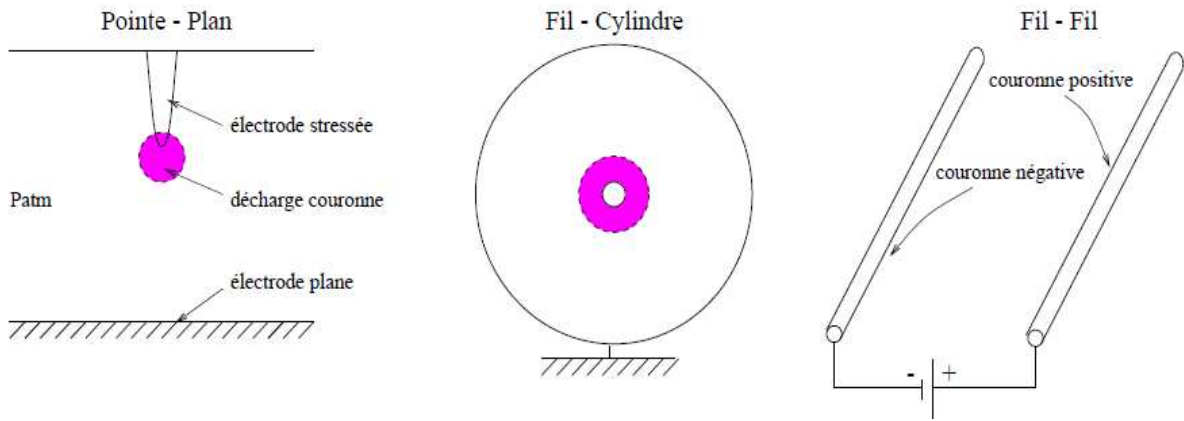


Figure II.11 : système d'électrode couramment utilisé pour la production de décharge couronne [30].

La dissymétrie des électrodes conduit à un champ inhomogène dans l'espace interelectrode. L'expression du champ électrique E en fonction du potentiel appliqué à la pointe le long de l'axe de symétrie X , a été établi par Hartmann (1977) [24] et donne la formule suivante :

$$E(x) = \frac{V}{\left(x + \frac{r}{2}\right) \ln\left(\frac{2d+r}{r}\right)} \quad (\text{II.7})$$

V : potentiel ;

d : distance interelectrode ;

r : rayon de courbure de la pointe ;

x : abscisse du point considéré par rapport à l'extrémité de la pointe prise comme origine.

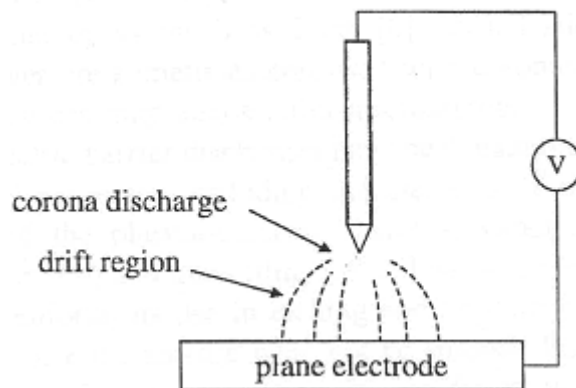


Figure II.12 : topographie de la décharge couronne en configuration pointe / plan [34].

Dans la configuration pointe-plan, le champ électrique au voisinage de la pointe est intense ce qui permet l'ionisation. Cette région d'ionisation se caractérise par une zone bleutée au bout et tout autour de la pointe. La forme en couronne autour de la pointe a donc donné le nom à la décharge. Après cette zone d'ionisation se trouve une région de champ plus faible où les particules ionisées dérivent, l'électrode passive sert alors à collecter les charges. Par ailleurs, la décharge couronne est le siège d'une forte activité physico-chimique [21].

La figure ci-dessous montre bien ces différentes régions de la configuration.

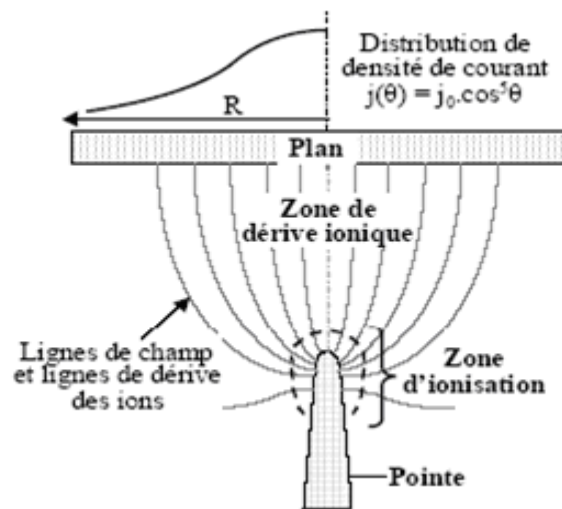


Figure II.13 : différentes zones actives dans une décharge couronne [21].

II.8.1.2. Type de décharge couronne

Selon la polarité du potentiel appliqué à la pointe, on distingue la décharge couronne positive de la décharge couronne négative.

II.8.1.1.1. La décharge couronne positive

La décharge couronne positive est celle qui se produit quand la pointe est portée à un potentiel positif et le plan à la terre. Dans ce cas, dans la zone de champ intense autour de la pointe, des électrons sont produits par photoionisation et sont accélérés vers l'anode (la pointe). Autour de celle-ci, se développe alors une région de forte ionisation : zone en pointillé à la figure II.13. Les ions positifs ainsi créés sont

repoussés par l'anode, sous l'effet des forces de Coulomb, jusqu'à une distance de la pointe (inférieure au millimètre) au-delà de laquelle le champ électrique trop faible ($< 30 \text{ kV/cm}$ dans l'air à pression atmosphérique) [30] ne permet plus la création d'ions positifs. Les ions positifs migrent donc vers la cathode (le plan). Cette zone unipolaire, puisqu'il n'y a que des ions positifs, est appelée région de « dérive ».

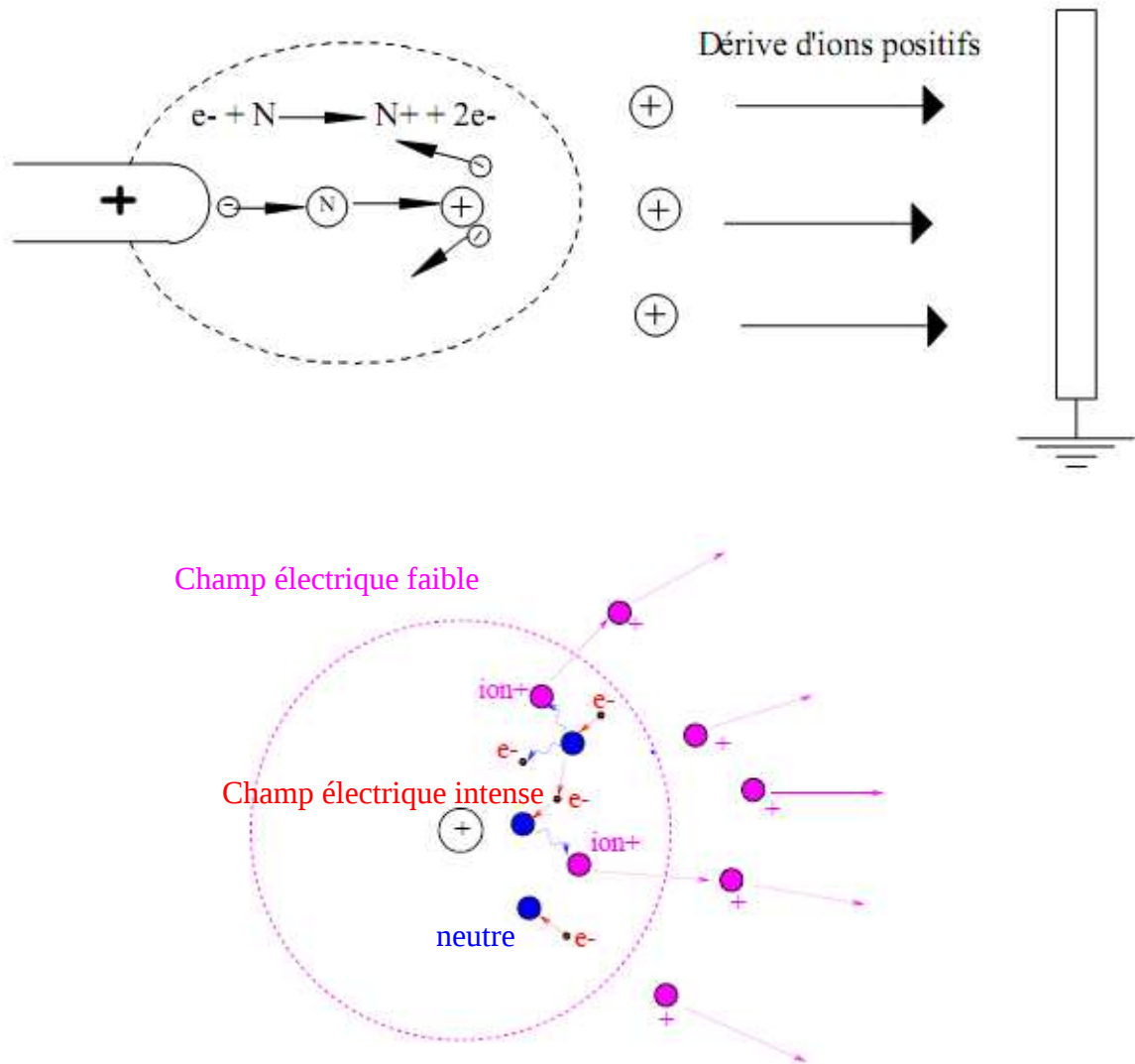


Figure II.14 : Descriptif de la décharge couronne positive [24, 39].

II.8.1.1.2. La décharge couronne négative

Dans le cas où la pointe est portée à un potentiel négatif, il y a toujours création d'électrons par photo ionisation et apparition de la zone d'ionisation autour de la pointe. Les ions positifs alors créés reviennent rapidement à la cathode (figure II.15.) Seuls les ions négatifs créés par attachement dans une zone où le champ est plus faible

peuvent migrer vers la plaque. De plus, lorsque la haute tension dépasse un seuil, il y a passage à l'arc [28].

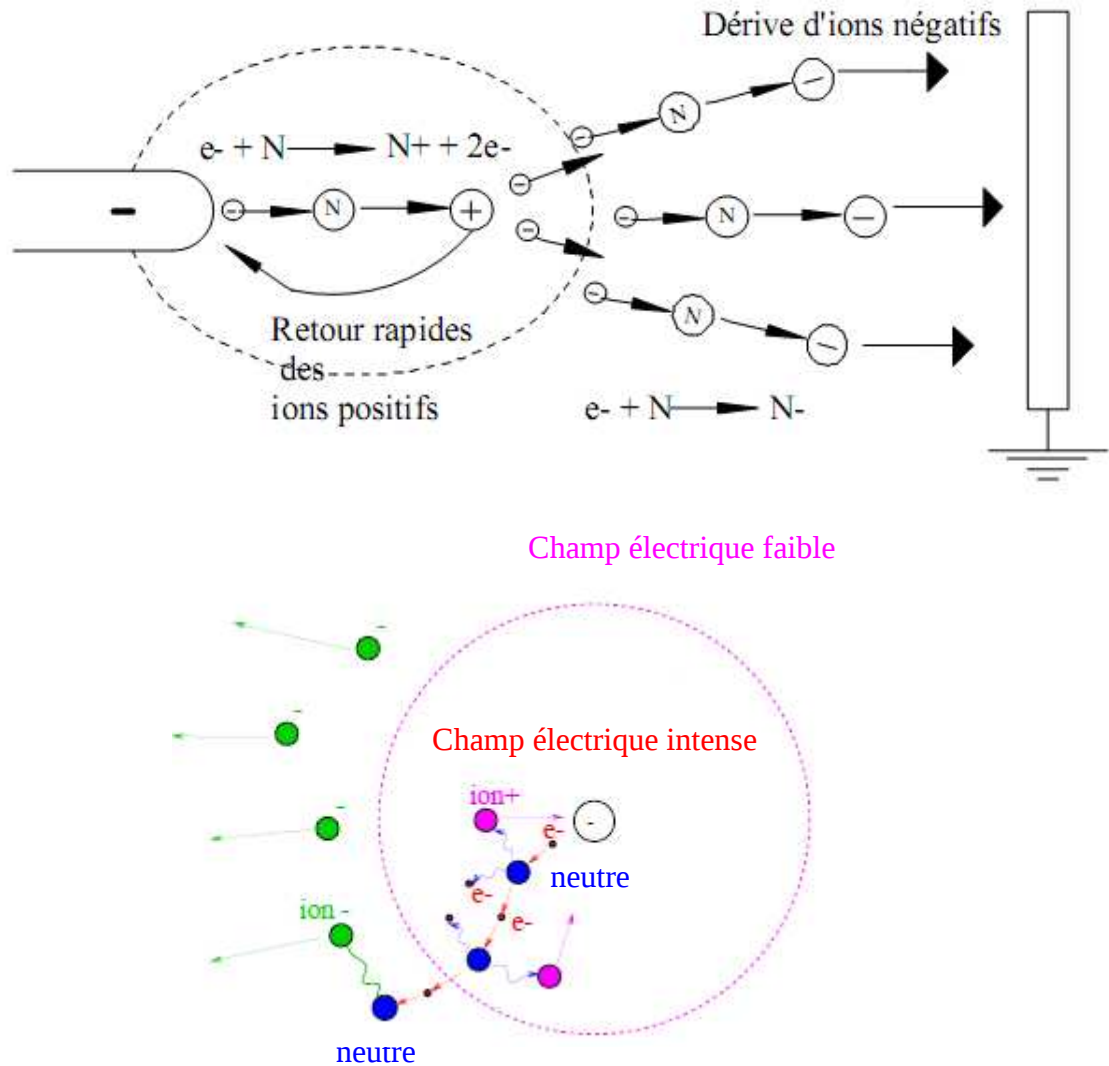


Figure II.15 : Descriptif de la décharge couronne négative [24, 39].

II.8.1.3. Le vent ionique

Le vent ionique est le résultat d'un transfert de mouvement entre particules chargées et neutres. Dans le domaine compris entre les couronnes, les ions positifs et négatifs émis respectivement par l'anode et la cathode, dérivent sous l'effet du champ électrique. Les ions positifs et négatifs se déplacent en sens contraire. C'est ce mouvement qui, par collision avec les molécules neutres, produit le vent ionique [30, 45]. Il est responsable de la dispersion des molécules neutres, excitées, ou ionisées.

La vitesse du vent ionique dépend de la distance interelectrode et du courant de décharge, ceci est expliqué par la formule ci-dessous donnée par Goldman [24] :

$$V_G = \sqrt{\frac{id}{\rho\mu A_G}} \quad (\text{II.8})$$

Où

d : distance interelectrode ;

A_G : Section de la décharge couronne ;

ρ : masse volumique du gaz ;

μ : mobilité des ions.

La figure II.14 montre l'évolution du vent ionique en fonction du courant de décharge :

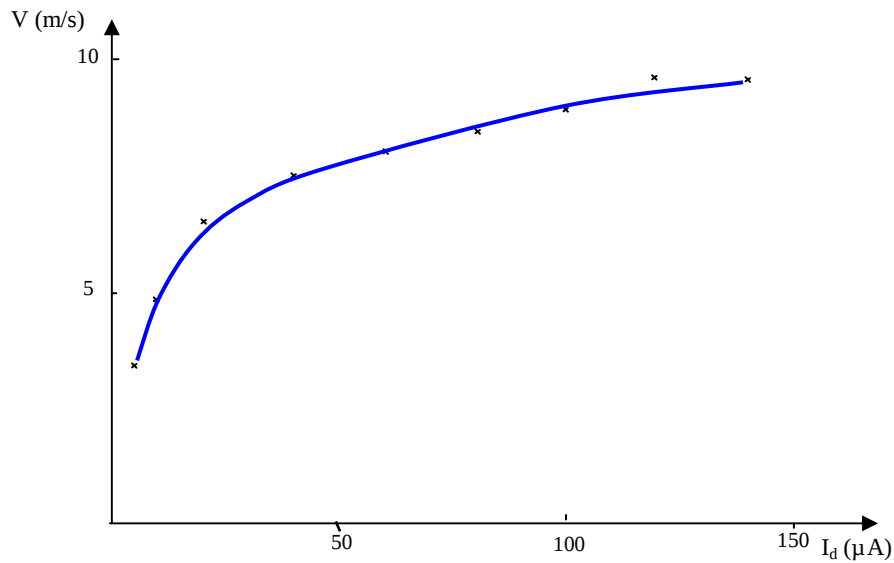


Figure II.16 : Variation du vent ionique en fonction du courant de décharge [24].

Le vent ionique est mesuré expérimentalement dans le cas d'une pointe portée à un potentiel négatif et une grille à la masse distante de 4 mm. La courbe montre bien une évolution en racine carrée. La vitesse atteint une valeur maximale de 10 m/s avec une forte augmentation jusqu'à une distance 2.5 mm, définissant ainsi une zone active de production de vent ionique.

II.9. Interaction plasma –surface

Il est généralement admis que les radicaux, les ions et les photons jouent un rôle important dans le transfert d'énergie du plasma à la surface du matériau [20]. Le schéma ci-dessous porte sur les différentes interactions plasma/surface et leur importance pour le traitement de surface des matériaux avec un plasma froid.

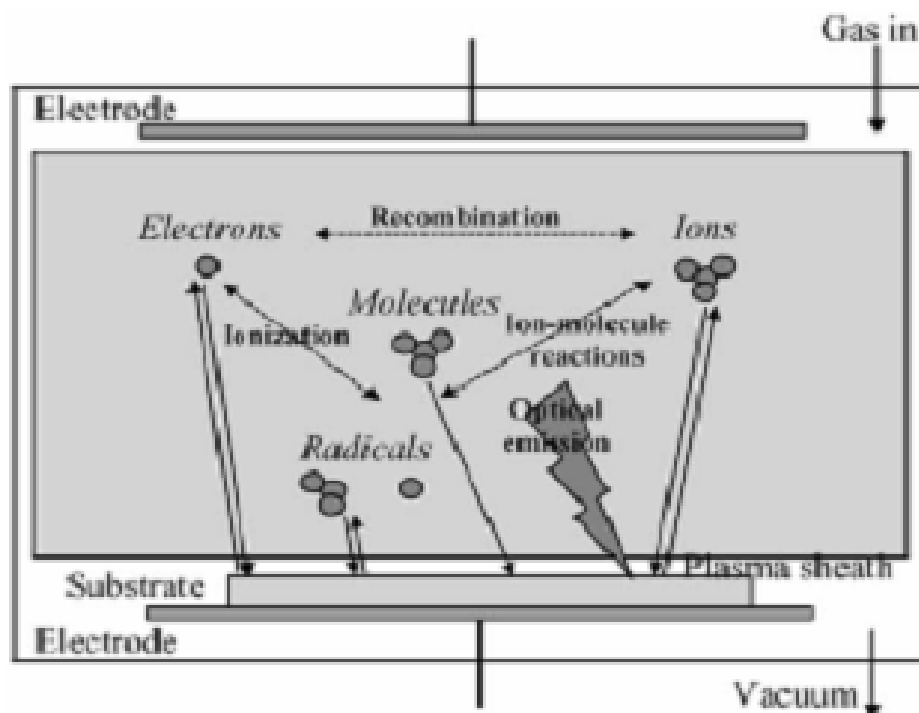


Figure II.17 : Schéma de l'interaction plasma surface [20].

Lorsqu'une particule s'approche de la surface d'un matériau (avec une certaine vitesse, plusieurs centaines de mètres par seconde voire plusieurs angströms par seconde) [32], plusieurs canaux de réactions sont ouverts (figure II.18). S'il y a peu ou pas d'interactions, la particule est réfléchiée, c'est-à-dire diffusée quasi instantanément dans la direction spéculaire (réflexion élastique) ou autour de celle-ci (réflexion inélastique). En cas d'interaction plus importante, la particule peut être adsorbée, c'est-à-dire collée sur la surface par des forces de nature physique (physisorption) ou bien chimique (chimisorption), soit définitivement, soit temporairement [31]. Dans ce dernier cas la particule adsorbée se libérera de la surface lors d'un processus de désorption. Enfin la particule peut pénétrée dans le matériau, on parle alors d'absorption.

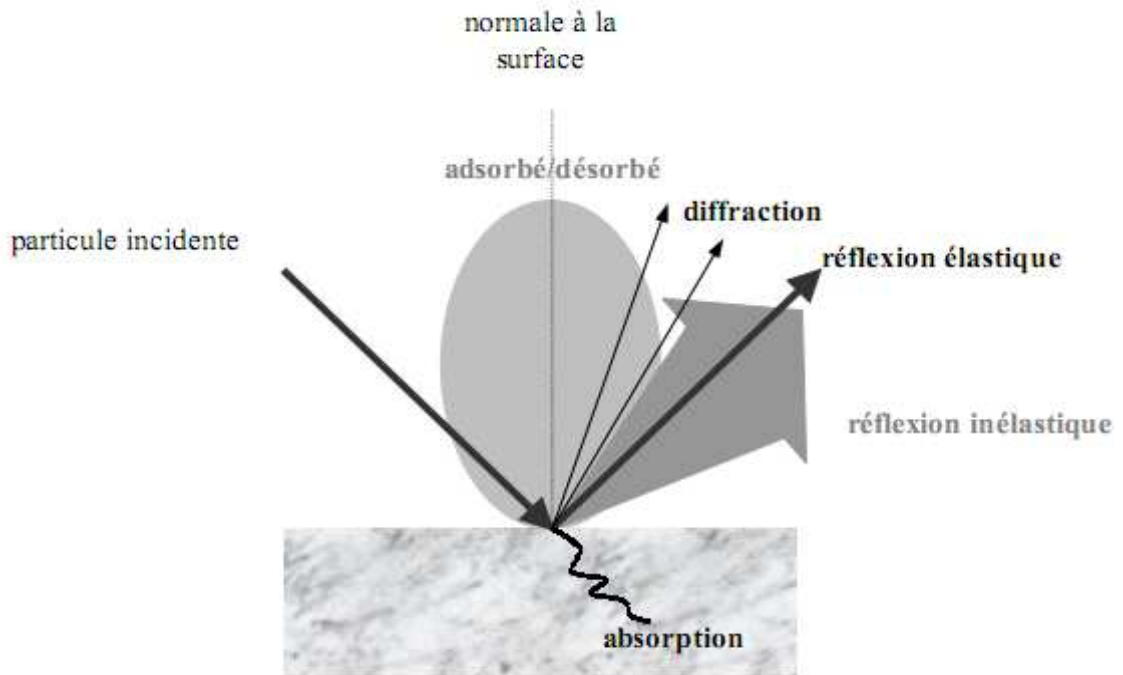


Figure II.18 : différentes réactions à l'interaction particule/surface [31].

II.9.1. Interaction des ions positifs avec la surface

Plusieurs des méthodes utilisées pour le traitement de surface mettent à profit le bombardement d'ions positifs très énergétiques qui peuvent atteindre des énergies de l'ordre de 10 et 1000 eV sur la surface [20]. Les ions avec cette énergie, lors de la collision avec la surface solide, peuvent causer des changements importants des propriétés de la surface. Par exemple, un ion ayant une énergie en delà de 10 eV peut être aussi bien réfléchi qu'adsorbé sur la surface. Lorsqu'un ion ayant une énergie entre 10 et 1000 eV frappe la surface, il provoque une pulvérisation physique des atomes de la surface et produit des électrons secondaires; il s'agit probablement du phénomène le plus fréquent pour les traitements de surface. L'énergie de l'ion est transférée aux atomes du réseau, créant une cascade de déplacement des atomes dans le réseau. Ces atomes dans le réseau qui acquièrent assez d'énergie pour surpasser l'énergie de surface, sont éjectés de celle-ci. Si l'on augmente l'énergie des ions, le taux de pulvérisation augmente mais à des énergies plus grandes qu'un keV. Le taux de pulvérisation redescend puisque l'ion incident dissipe son énergie trop profondément dans le substrat; il s'agit alors d'implantation ionique. La pulvérisation

physique et l'implantation ionique due aux ions énergétiques sont probablement les deux conséquences les plus importantes pour les applications de traitements de surface par plasma. Également, le bombardement ionique incite le mélange des atomes près de la surface par transfert de moment cinétique et par diffusion [33]. C'est une des raisons pour la meilleure qualité et homogénéité des films déposés par plasma en présence d'un bombardement ionique.

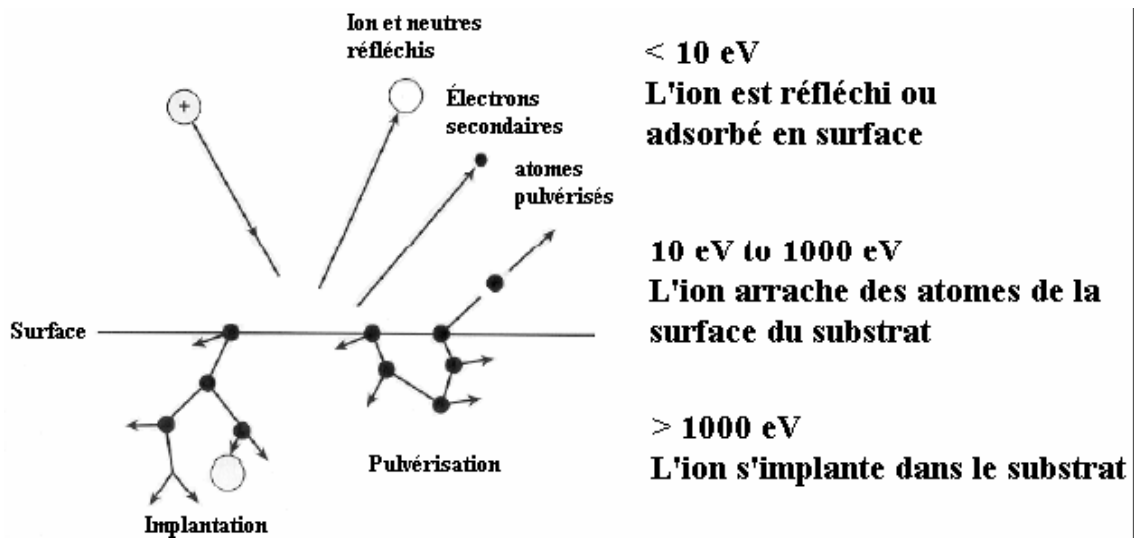


Figure II.19 : Schéma des interactions ions positifs –surface [20].

II.9.2 Interaction ions négatifs et électrons /surface

L'impact des ions négatifs et des électrons est souvent négligé dans une discussion des traitements de surface par plasma puisque le potentiel de la décharge est souvent plus positif que le potentiel des surfaces en contact avec la décharge. À cause des forces électrostatiques, les ions négatifs et les électrons présents dans le plasma ne sont pas capables d'atteindre la surface traitée. Cette généralisation n'est pas tout à fait correcte puisqu'on a pu observer l'effet des ions négatifs dans certaines décharges à basse fréquence dans des gaz électronégatifs [20]. Cependant, en général, l'effet des ions négatifs et des électrons est considéré négligeable et il n'y aura donc pas de discussion sur leurs impacts sur les traitements de surface.

II.9.3. Interaction des radicaux et neutres avec la surface

Un plasma permet de générer des flux uniformes assez importants de neutres et de radicaux sur la surface. Il produit aussi des radicaux sur la surface qui en font des sites préférentiels pour les réactions chimiques avec les espèces réactives dans le gaz [30]. La proportion de neutres par rapport aux espèces chargées dans un gaz partiellement ionisé fait en sorte que les traitements de surface sont souvent dominés par l'effet des neutres et des radicaux [20].

Cet aspect des plasmas est tout aussi important pour le traitement de surface que le bombardement ionique. Cela permet de modifier les propriétés de la surface d'une façon contrôlée en fonction des gaz utilisés car ces interactions peuvent être hautement sélectives chimiquement. Par contre, puisque les radicaux arrivent sur la surface du substrat de façon aléatoire, les interactions des radicaux et neutres avec la surface effectuent quasiment toujours un traitement isotrope [34], contrairement au bombardement ionique qui, lui est directionnel en fonction du champ électrique.

II.10. Inconvénient des décharges électriques

L'une des difficultés principales des décharges couronnes est la transition à l'arc électrique [26]. Ce phénomène est caractérisé par une forte élévation du courant de décharge et une hausse importante de la température du gaz. Le plasma généré est alors proche de l'équilibre thermodynamique, avec une énergie moyenne des électrons de l'ordre de 1 eV [26]. La puissance injectée dans le gaz est majoritairement dissipée par effet Joule, l'énergie cinétique moyenne des électrons étant insuffisante pour permettre l'ionisation, l'excitation ou la dissociation des molécules du milieu. Dans la plupart des applications utilisant des décharges couronne, on cherche à éviter le passage à l'arc, afin d'augmenter la durée de vie des électrodes et optimiser les processus de formation d'espèces réactives. L'une des solutions apportées pour y remédier est de disposer une barrière diélectrique sur l'une au moins des électrodes, ce qui nous mène à étudier les décharges électrique à barrière diélectriques (DBD).

II.11. Les décharges à barrière diélectriques

Le terme décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD) regroupe les configurations de décharges pour lesquelles un courant transite entre deux électrodes métalliques séparées par un gaz et par au moins une couche d'un matériau isolant (figure II.20). Pour transporter un courant autre que capacitif dans l'espace de la décharge, le champ électrique se doit d'être assez intense pour causer l'effondrement du gaz. Or, comme on a pu le voir plus tôt, pour des valeurs élevées de pression (et de distance interélectrode), l'augmentation du courant entre deux électrodes métalliques entraîne généralement le passage vers un régime d'arc [20, 37], synonyme de plasma à haute température et de dommages à la surface. La présence d'un diélectrique entre les électrodes peut être considérée comme une capacitance en série avec l'espace de gaz. Sa charge limite la tension appliquée au gaz, ce qui évite la transition vers un arc [38].

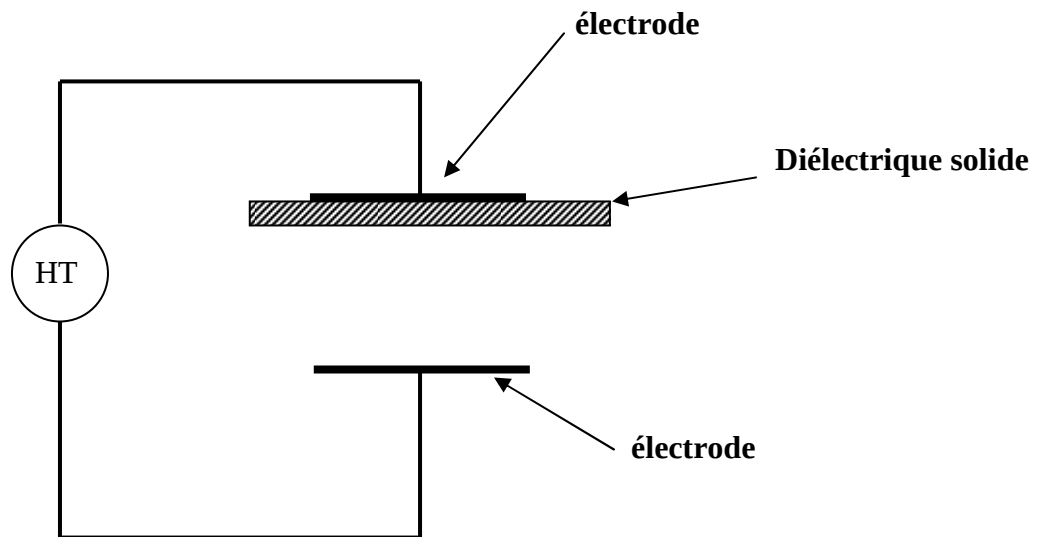


Figure II.20. Configuration d'une décharge à barrière diélectrique (DBD) [38].

L'accumulation de charges issues du plasma sur le diélectrique solide entraîne une chute du potentiel et du champ appliqués sur le gaz conduisant à l'extinction de la décharge. Il agit donc comme un ballast qui, dans le cas idéal, ne consomme aucune énergie. Le diélectrique étant un isolant, sa constante diélectrique et son épaisseur, en combinaison avec la dérivée dans le temps de la tension appliquée, dU/dt déterminent la quantité de courant qui peut passer à travers le diélectrique [20]. Il ne laisse pas

passer le courant continu et les décharges DBD sont nécessairement pulsées et requièrent donc l'utilisation d'une tension alternative pour fonctionner.

Les matériaux couramment utilisés comme barrière diélectrique sont le verre, le quartz, l'alumine, des couches de polymères et certaines céramiques particulières. Des différences de potentiel de l'ordre de dizaines de kV sont nécessaires pour allumer les décharges dans un espace interélectrode de quelques millimètres. Puisque à haute fréquence, la limitation du courant par la barrière diélectrique devient de moins en moins efficace, la DBD est normalement utilisée entre des fréquences de 50 Hz à 10 MHz [40].

II.12. Effet d'une décharge DBD sur le silicium

Pour étudier l'effet d'un plasma froid sur le silicium, une décharge électrique à barrière diélectrique est utilisée, pour ce faire, une forte tension basse fréquence est appliquée aux bornes de deux électrodes couvertes par un diélectrique. un wafer de silicium intrinsèque est placé sur l'électrode du bas et porté à un potentiel proche de celui des parois du réacteur pour éviter la formation d'un arc électrique en dehors de la décharge. Le réacteur est rempli d'un mélange de gaz (N_2 - SiH_4 - N_2O) sous vide primaire [44].

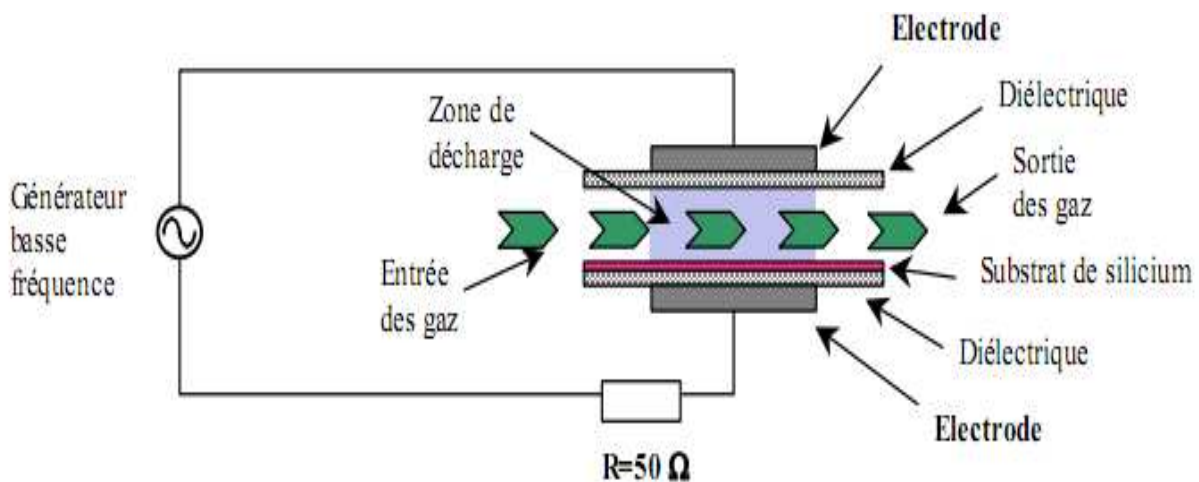


Figure II.21. Schéma de principe de la cellule de décharge [44].

Les paramètres de cette étude sont le temps de dépôt et la distance interélectrode.

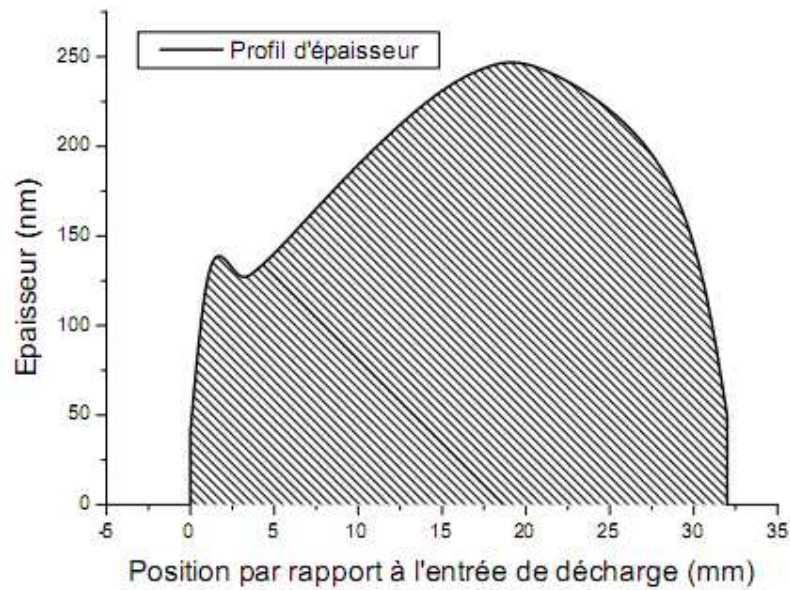


Figure II.22. Profil d'épaisseur d'une couche de silice déposée [44].

L'épaisseur de ces deux maximums en fonction du temps de dépôt est illustrée sur la figure ci-dessous. On note que la croissance de la couche est linéaire en fonction du temps mais l'extrapolation de cette loi aux temps courts ne passe pas par l'origine.

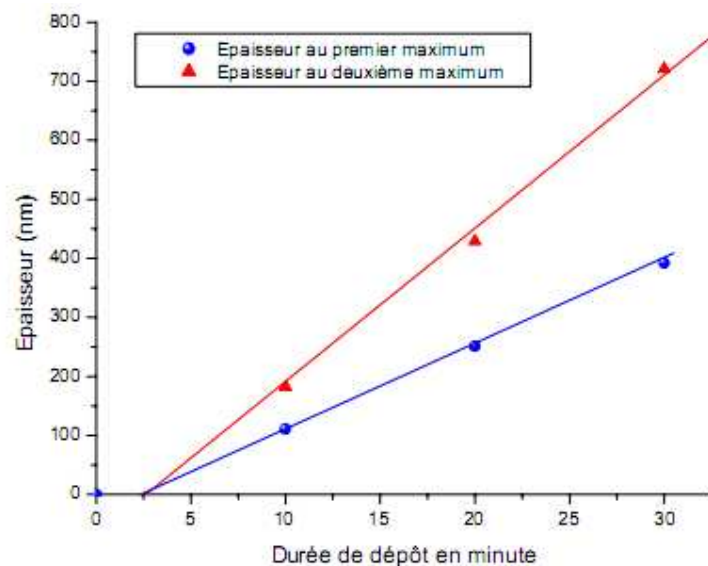


Figure II.23. Épaisseur de la couche aux deux maximums en fonction du temps [44].

Les caractérisations de l'échantillon avec le MEB prises pour chacun de ces maximums confirment la différence de cinétique de croissance.

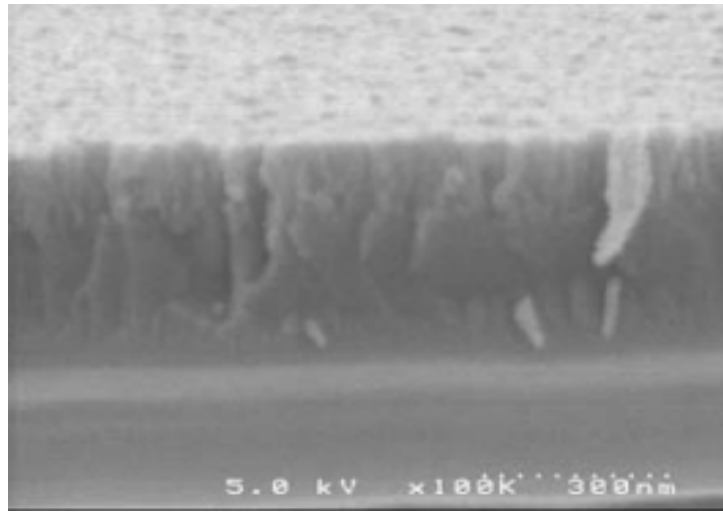


Figure II.24. Image MEB au premier maximum de dépôt.

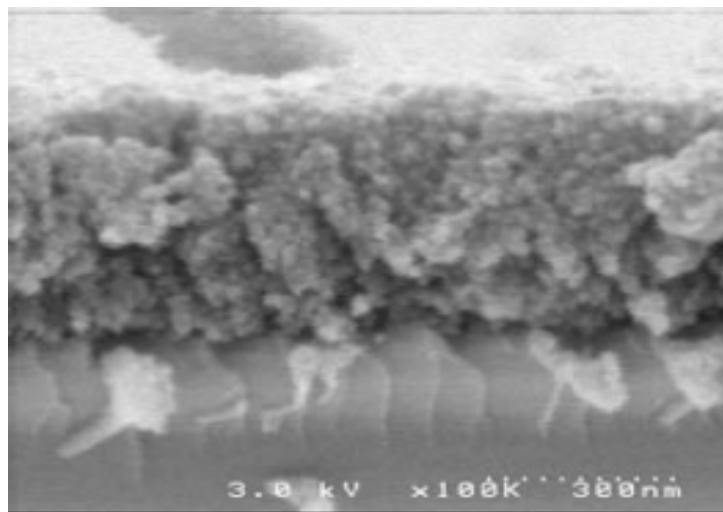


Figure III.25. Image MEB au deuxième maximum de dépôt.

Deux types de réactions sont à prendre en compte pour comprendre la formation de couches sur le silicium dans le cas d'une décharge électrique à barrière diélectrique : les réactions des radicaux avec la surface et les réactions des radicaux dans le volume du plasma.

Les figures ci-dessous expliquent bien ces réactions et montrent l'évolution de la rugosité de la surface en fonction des distances interelectrodes.

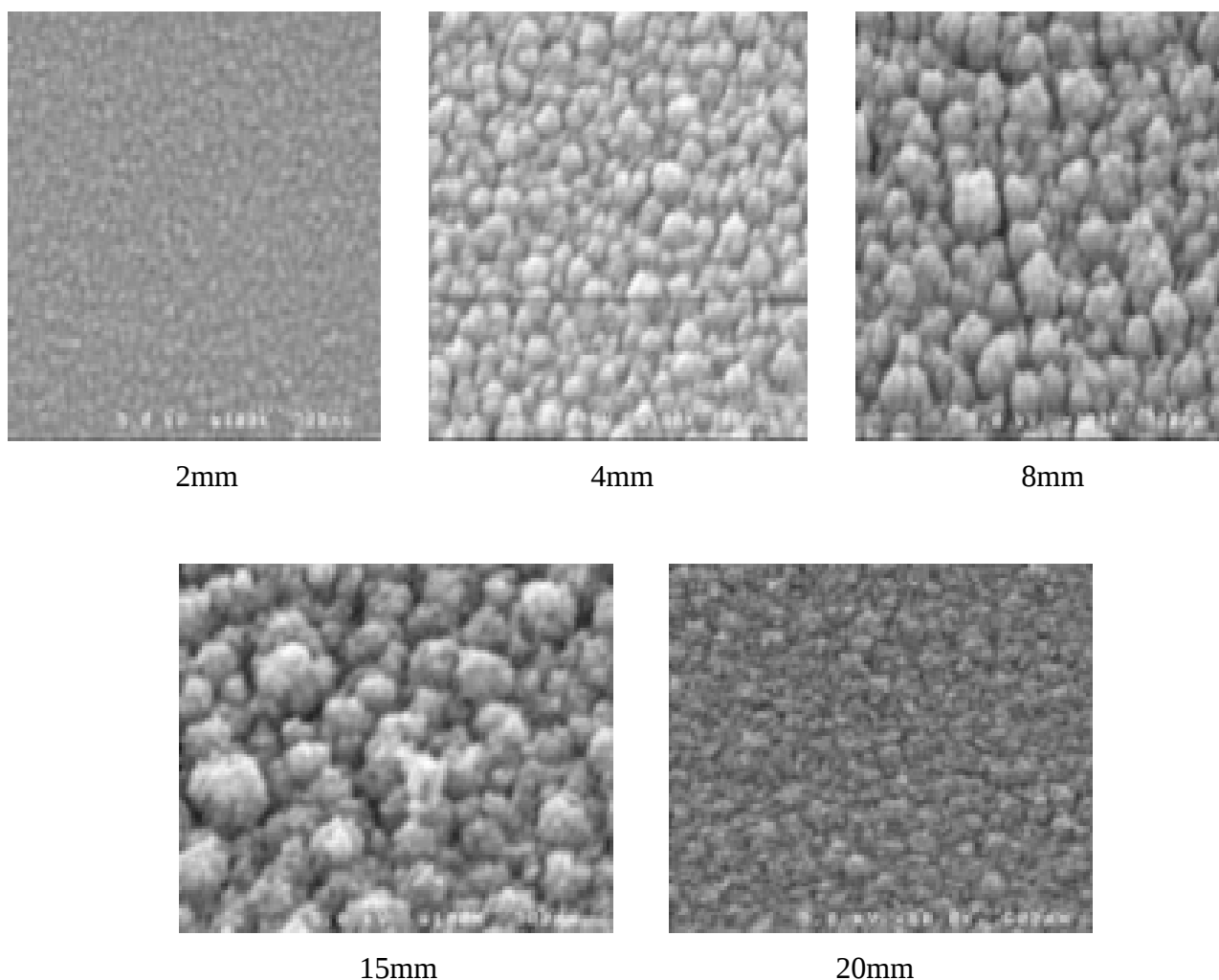


Figure II.26. Évolution de la rugosité de la surface du silicium en fonction de la distance interelectrode.

Cet effet ne peut être expliqué que par deux cinétiques chimiques : l'une faisant intervenir les radicaux dans les interactions avec la surface et l'autre mettant en jeu les réactions au sein du plasma conduisant à la formation de particules et d'espèces chargées. Lorsque la distance interelectrode augmente, les réactions dans le volume deviennent prépondérante et mènent à la formation de particules dans la phase gaz. Celles-ci atteignent la surface ; du fait de leur taille elles ne présentent pas une forte mobilité à la surface et sont incorporées telles quelles dans le dépôt sans réarrangement. Ce mécanisme conduit à la formation d'un film très poreux et peu cohésif.

II.13. Application des décharges couronnes

L'un des domaines d'application des décharges couronne est le traitement des surfaces. Il existe divers types de traitements de surfaces : le nettoyage (décontamination, dégraissage), l'activation (propriétés d'adhérence ou d'anti-adhérence), la gravure, la fonctionnalisation (conductivité électrique, protection contre la corrosion, barrière chimique...) [21, 22].

II.13.1. Le nettoyage de surface

Ce traitement consiste à éliminer de la surface de l'échantillon les contaminants de diverses natures : huile, poussières, agents chimiques ou biologiques.



Figure II.27. Photo d'un plasma froid stérilisant un outil dentaire à la pression atmosphérique [22].

Le nettoyage de surfaces avec des plasmas froids donne des résultats satisfaisant puisque ce dernier permet de nettoyer sans endommager ou modifier la structure de la surface.

II.13.2. La gravure de surface

Ce procédé consiste à retirer des couches de matériau à la surface de l'échantillon traité afin de créer un relief (ex : trou dans un diélectrique qui sera métallisé par la suite).

La vitesse de gravure dépend de divers paramètres : composition du plasma, nature du substrat. Les espèces métastables énergétiques améliorent l'efficacité de la gravure et jouent un rôle essentiel dans les phénomènes d'excitation, d'ionisation et de dissociation [22].

II.13.3. L'activation de surface

L'activation de surface consiste à greffer des fonctions chimiques (espèces actives du plasma) à la surface du matériau dans le but de lui conférer des propriétés spécifiques en faisant varier son énergie superficielle. La composition du plasma influence les propriétés de surface du matériau traité [25].

II.13.4. Les dépôts

Les dépôts confèrent au matériau traité des fonctionnalités particulières en surface (esthétique, conductivité électrique, barrière chimique, résistance à la corrosion) tout en préservant les propriétés intrinsèques (mécanique notamment) du massif [22].

II.14. Avantages des traitements plasma froids

Les traitements de surface avec les procédés plasma froids permettent les opérations suivantes :

- obtenir des propriétés de surface très spécifique.
- Modification chimique de la surface uniquement, sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau traité et sans modifier son aspect de surface.
- Avec une faible quantité de matière première et sans employer de produits chimiques dangereux, toxique ou polluant, on développe une chimie de surface très spécifique pilotée par le choix des gaz de traitement
- Traiter des surfaces de formes variées, en utilisant un réacteur adapté.
- Traiter des films en défilé à grande vitesse par des décharges électriques à pression atmosphériques.

Chapitre 3

Tests et résultats expérimentaux

III.1. Introduction

Le traitement de surfaces avec un plasma froid donne des résultats satisfaisants dans diverses applications à savoir la gravure, le greffage, le nettoyage mais aussi le dépôt de couches minces. Dans le chapitre précédent nous avons vu qu'un plasma froid peut être généré par une décharge électrique de type couronne qu'on avait définie auparavant. Dans ce qui suit nous allons mettre en pratique la théorie du deuxième chapitre tout en s'appuyant sur le sujet de notre mémoire, c'est-à-dire effet de la décharge couronne sur du silicium multicristallin.

Avant de voir l'effet de cette décharge, nous avons préparé les échantillons de silicium multicristallin qui vont servir à notre expérience.

III.2. Préparation et nettoyage de la surface du silicium

Le substrat de silicium que nous avons utilisé pour notre traitement est une plaquette de silicium multicristallin intrinsèque de 10 mm de diamètre et 450 μm d'épaisseur. Les plaquettes sont découpées en échantillons de différentes dimensions.

Le nettoyage des substrats de silicium est nécessaire pour éliminer les impuretés présentes sur les surfaces.

Pour éliminer les différents contaminants recouvrant la surface du silicium, nous avons procédé à leur nettoyage selon les opérations suivantes [12]:

1. **Dégraissage chimique des substrats :** pour éliminer les graisses et les poussières recouvrant la surface des substrats, les échantillons sont traités avec de l'acétone pendant 10 minutes puis rincés à l'eau désionisée et séchés.

2. **Désoxydation de la surface de silicium :** pour éliminer la couche d'oxyde natif SiO_2 sur la surface du silicium, les échantillons sont attaqués par l'acide fluorhydrique (HF à 10%) puis rincés à l'eau désionisée et séchés.

III.3. Montage expérimental

III.3.1. Cellule de décharge

Pour réaliser une décharge électrique de type couronne nous disposons d'une cellule de décharge en configuration pointe-plan comme décrite sur la figure ci-dessous :

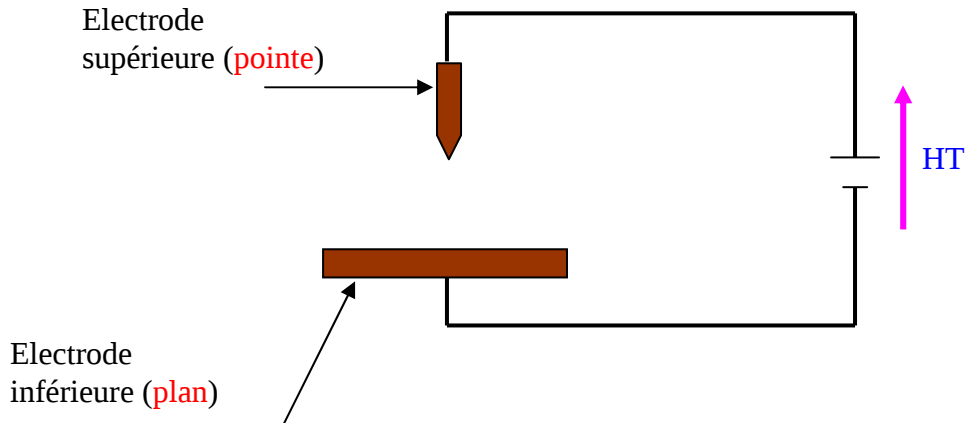


Figure III.2. Géométrie de la cellule de décharge.

III.3.2. Description du montage

La cellule de décharge que nous avons utilisée est un système d'électrodes séparées par une distance dite distance interélectrode. L'électrode pointe (en acier, aluminium ou en cuivre) est caractérisée par son rayon de courbure et est reliée à la haute tension. Le plan (en acier, aluminium, cuivre) va servir porte substrat et est relié à la terre.

III.3.3. expérience réalisée

Pour atteindre l'objectif de notre mémoire, nous allons mettre en œuvre la décharge couronne et l'appliquer sur la surface du silicium.

Le choix de la pointe se fait en fonction de son rayon de courbure, il est intéressant d'avoir une pointe avec un rayon de courbure important afin d'avoir un champ maximum à la pointe. Concernant le matériau de la pointe, nous avons choisis des pointes en cuivre et en aluminium.

Le réglage de la distance interelectrode est important car, en fonction de cette distance on peut fixer la valeur de la tension appliquée. Pour notre travail on a pris des distances d 1 cm jusqu'à 3 cm.

Pour la valeur du potentiel appliqué, et comme nous l'avons déjà expliqué, elle dépend directement de la distance interelectrode c'est-à-dire augmenter en tension tout en augmentant l'espace interelectrode. En s'appuyant sur les valeurs de cette dernière, nous avons appliqué des tensions qui vont de 10 kV à 34 kV.

Nous avons appliqué à la pointe une tension négative qui nous permet d'avoir une décharge couronne fortement oxydante.

III.3.4. La formation de la décharge couronne

En appliquant un potentiel très élevé à l'électrode supérieure (pointe), une décharge se produit, et cela peut être expliqué par l'apparition d'un point ou zone lumineuse autour de la pointe de couleur violette voir bleue, ceci est illustré par les figures ci- dessous :



Figure III.3. Photographie de la cellule de décharge

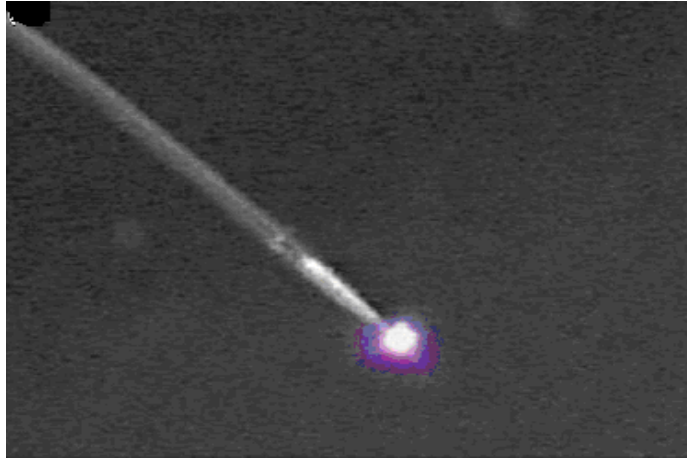


Figure III.4. Photographie de la pointe après formation de la décharge



Figure III.5. Photographie des plans.

L'application d'une décharge positive ne nous permet pas de visualiser et constater la décharge sauf à de très grandes valeurs de la tension appliquée.

III.3.5. Effet indésirable

Au cours de notre travail expérimental, nous avons remarqué qu'après un certain temps de l'application de la décharge sur le silicium, il y a formation d'un arc électrique. Ceci va perturber le phénomène de décharge puisque ce régime d'arc entraîne une forte élévation de la température.

III.4. Courant de décharge

Le courant appliqué pour la cellule de décharge est de l'ordre du milliampère (0.11 mA à 1.04 mA). Pour mesurer le courant qui passe à travers la cellule de décharge, nous avons mesuré la tension aux bornes d'une résistance de 100 K Ω placée en série avec la cellule d'essai. Le schéma synoptique du dispositif est illustré sur la figure ci-dessous.

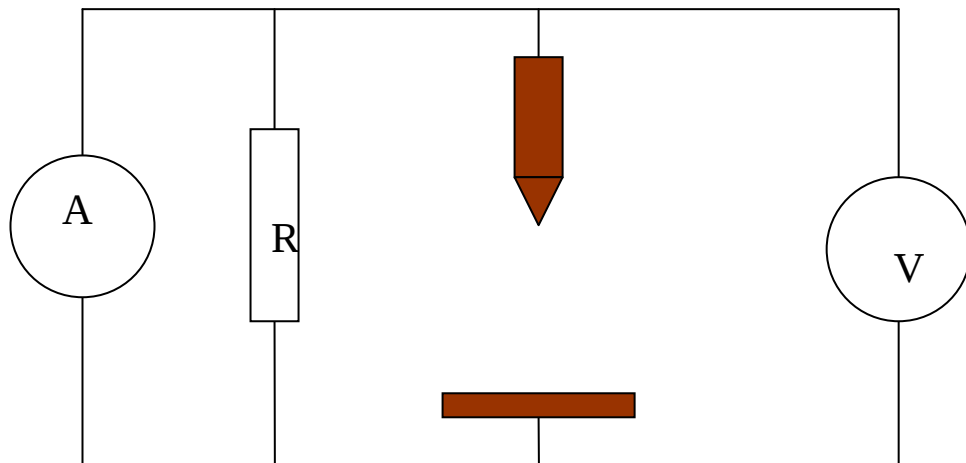


Figure III.6. Schéma du circuit extérieur pour la mesure du courant de décharge.

Pour avoir le courant traversant l'échantillon de silicium en fonction du temps, nous avons pris une mesure toutes les nanosecondes. L'évolution temporelle du courant est ainsi représentée sur la figure ci-dessous.

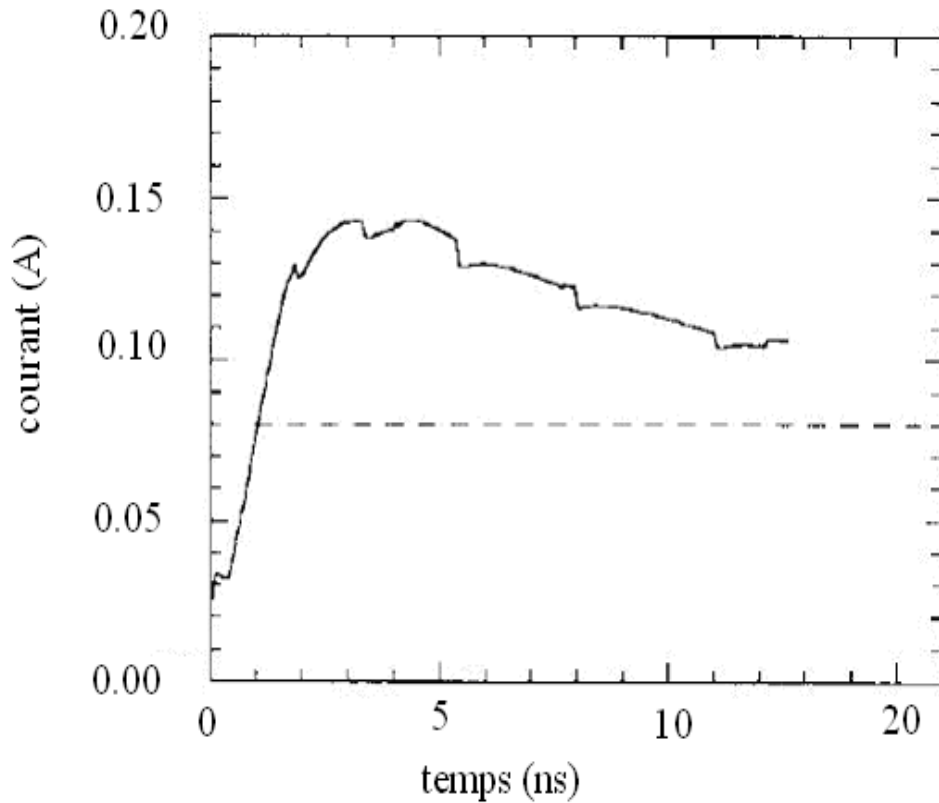


Figure III.7. Simulation du courant produit dans le circuit extérieur par un streamer positif dans une configuration pointe plan.

Le courant augmente jusqu'à un temps de 3 ns environ, pour commencer à diminuer jusqu'à la fin de l'essai.

On peut constater que le système pers de l'énergie par effet joule, après un certain temps de l'application de la décharge.

III.5. Effet de la décharge couronne sur le silicium multicristallin

Pour voir l'effet de la décharge sur notre silicium, nous avons pris trois échantillons du silicium multicristallin que nous avons déjà nettoyé comme expliqué auparavant, sur lesquels nous avons appliqué différentes tensions de décharges couronne à la pression atmosphérique, comme illustré dans le tableaux ci-dessous :

Echantillon	Tensions appliquées (kV)	Distance interelectrode (cm)	Courant (mA)	Temps de décharge (h)
Echantillon 1	11,9	0,5	0,22	4
Echantillon 2	20	1	0,57	2
Echantillon 3	33	2,5	1,12	1h30

Les variations de la valeur de la tension de décharge vont nous permettre d'observer son effet sur les substrats de silicium. Pour ce faire nous avons effectué une caractérisation morphologique de la surface de silicium, avec le microscope électronique à balayage (MEB).

Le MEB utilisé est un SEM 505 de Philips se trouvant au CDTA (baba Hassan, Alger). La tension du faisceau appliqué est de 10 kV.

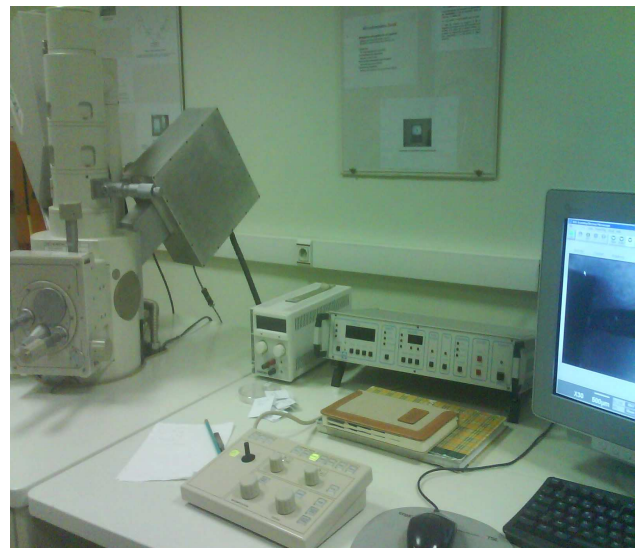


Figure III.8. Photo du dispositif MEB utilisé

A l'aide de ce dispositif, nous allons avoir la morphologie de surface des échantillons traités, que nous allons placer à l'intérieur du MEB (**figure III.9**) pour avoir les images que nous allons interpréter ci-dessous.

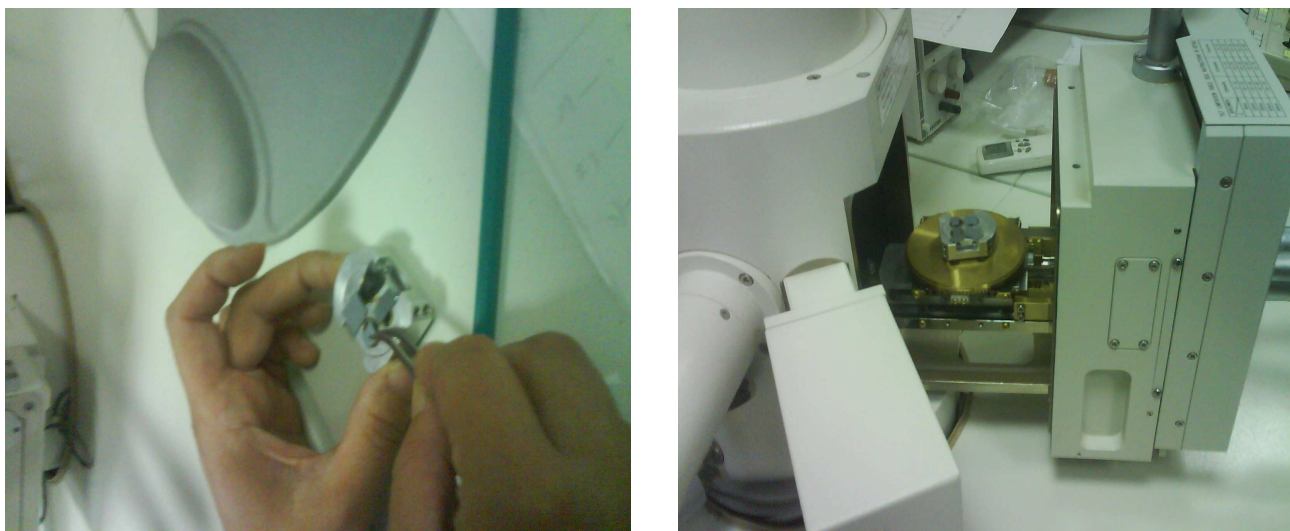


Figure III.9. Procédure de placement des échantillons dans le MEB.

III.6. Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur appropriés : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, émission de rayons X... Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'un écran de télévision. Les plus utilisés dans le microscope électronique à balayage conventionnel sont les électrons secondaires émis par la surface de l'échantillon (figure III.8) [46, 47]. Ces derniers sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. L'énergie de celui-ci ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. A cause de leurs faibles énergies, seuls les

électrons secondaires émis proches de la surface ($< 10 \text{ nm}$) peuvent s'échapper de l'échantillon et sont recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires.

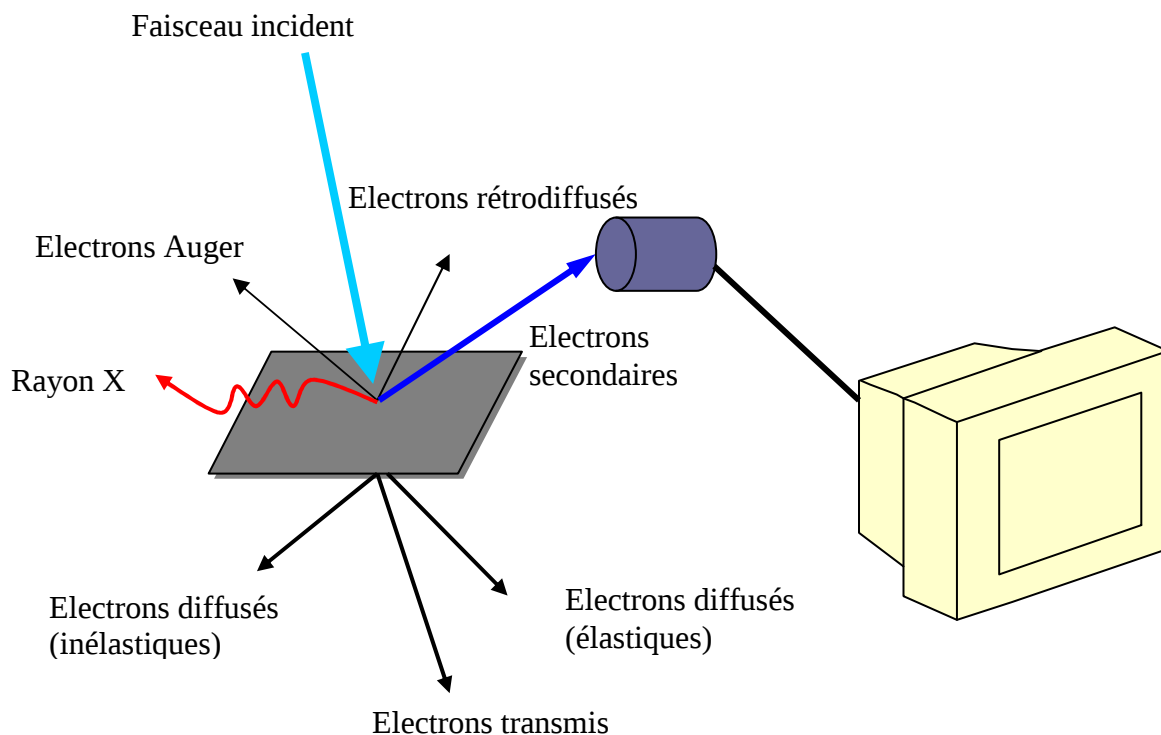


Figure III.10. Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

Les caractérisations MEB des échantillons préparés (ech_1 , ech_2 , ech_3) qui sont les échantillons 1, 2, 3 respectivement représenté dans le tableau précédent, nous donne la morphologie de surface des ces derniers, comme illustré par les figures suivantes :

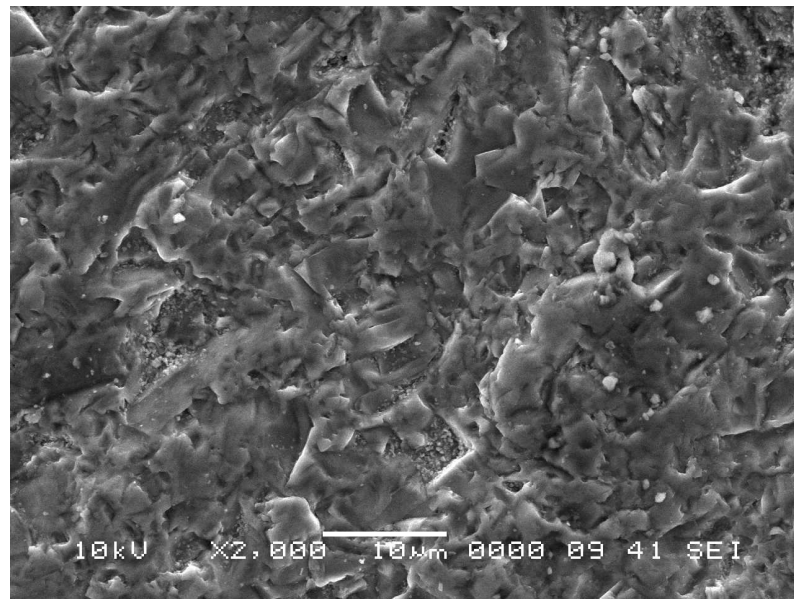
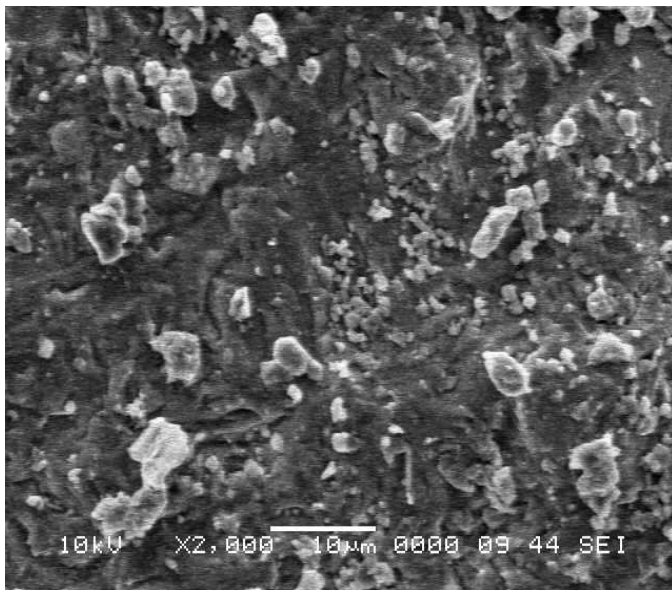
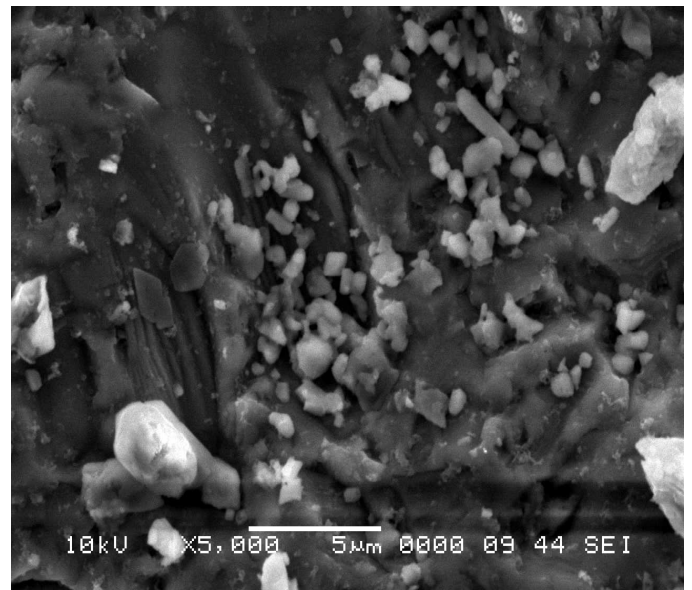


Figure III.11. Image MEB de l'échantillon témoin



ech₁-a



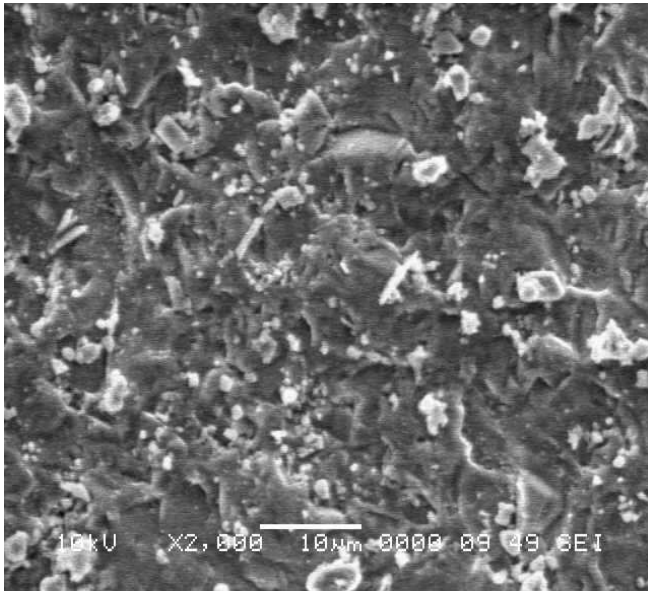
ech1-b

Figure III.12. Images MEB de l'échantillon1 à deux grossissement : ech₁-a à 10µm et ech₂-b à 5µm.

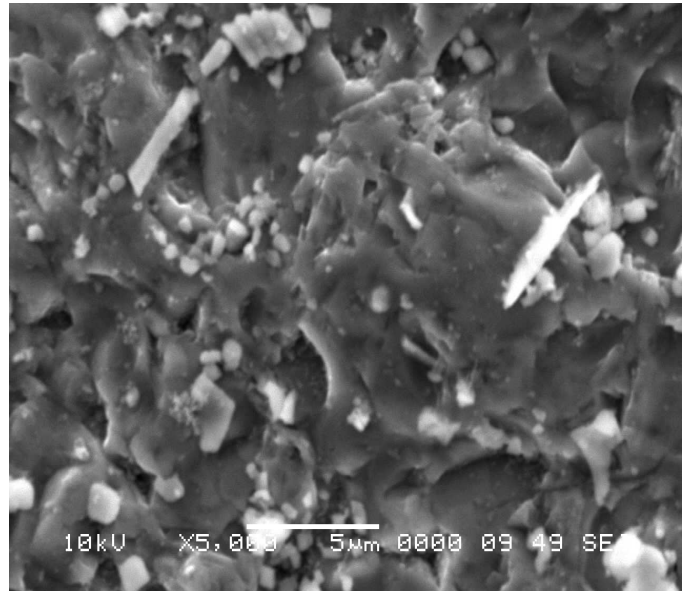
L'observation en microscopie électronique à balayage de nos échantillons permet les constatations suivantes :

L'échantillon témoin fait apparaître l'aspect multicristallin du silicium utilisé (figure III.11).

La figure III.12 (ech1) représente l'image du silicium traité sur lequel est appliqué une tension de 11,5 kV montre l'impact de l'effet couronne qui se caractérise ici par une réorganisation de la surface avec, en plus, l'apparition de cleuster de différentes formes et de dimension de l'ordre de $1\mu\text{m}$ à $10\mu\text{m}$ voire plus.



ech₂-a



ech₂-b

Figure III.13. Images MEB de la surface de l'échantillon 2 à deux grossissement :
ech₂-a à $10\mu\text{m}$ et ech₂-b à $5\mu\text{m}$

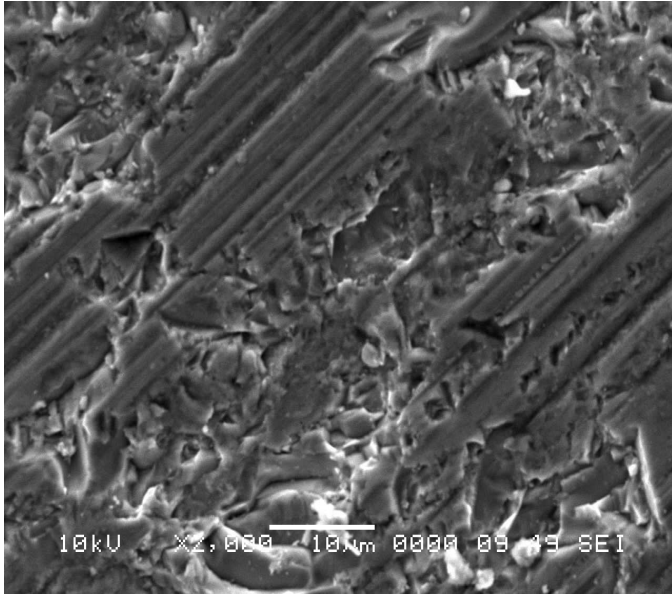
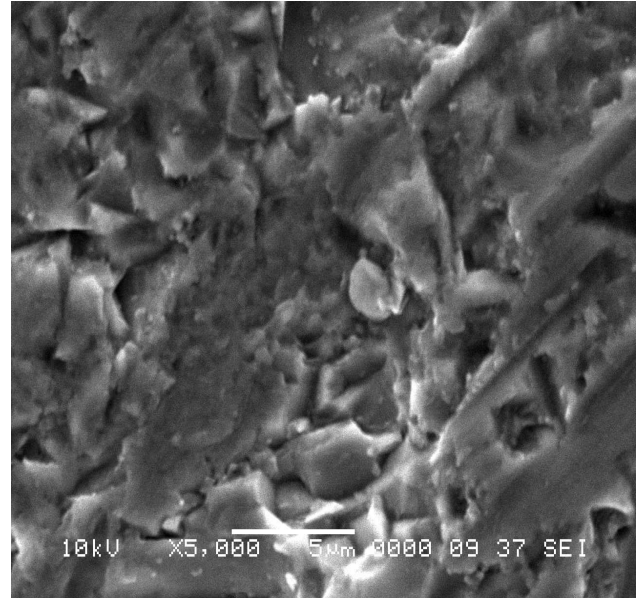
**ech₃-a****ech₃-b**

Figure III.14. Images MEB de l'échantillon 3 à deux grossissement : ech₃-a à 10 μm ech₃-b à 5 μm.

Les images des figures III.13 et III.14 (pour les échantillons 2 et 3) obtenues pour des traitements sous décharge couronne de 20 kV et 33 kV respectivement, montre une évolution de l'aspect morphologique avec une relative diminution des dimensions des clusters observé pour 20 kV et bien confirmé à 33 kV, ou ces clusters n'apparaissent très faiblement, voire disparaissent.

Une observation intéressante se constate : les joints de grains paraissent devenir de moins en moins nombreux avec l'augmentation de la tension de décharges appliquée. En effet, sur la figure III.14 (ech₃-b) nous observons des parties de l'échantillon donnant un aspect régulier plan bien supérieur en surface à plusieurs grains de l'échantillon initial.

La réorganisation de la surface du silicium multicristallin utilisé présente suite à un traitement à 30 kV, un aspect ou une grande partie des joints de grains a disparue.

L'effet couronne ainsi appliqué permet une guérison au moins locale des joints de grains.

Pour pouvoir déterminer la composition de la surface des échantillons et la nature des clusters observés au MEB, nous avons effectué une caractérisation physico-chimique par spectroscopie à dispersion d'énergie (Energie Dispersion Spectroscopie) « EDS » (Figure III.15).

Le microscope utilisé est un Jéhol JSM 6360LV de la Division Caractérisation du CDTA. Cet appareil est équipé d'un détecteur de rayon X de type SUTW-SAPPHIRE pour l'analyse EDS. L'appareil est piloté par deux microordinateurs, l'un est utilisé pour l'acquisition et la visualisation de l'image de la partie analysée, pendant que l'autre est utilisé pour l'enregistrement et le traitement des spectres (EDS) de cette partie



Figure III.15. Photo du dispositif EDS.

III.7. spectroscopie à dispersion d'énergie

Nous avons vu que l'interaction du faisceau d'électrons du MEB conduit, entre autre, à l'émission des photons X (figure III.10).

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron plus externe va combler la lacune. La différence d'énergie entre ces deux couches va provoqué l'émission d'un photon X. les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leur énergie (EDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont émis d'une poire d'interaction d'un volume de l'ordre du micron cube [46, 47] (figure III.16).

Dés que l'on a un spectre, il est facile d'effectuer l'analyse quantitative de l'échantillon en repérant la position en énergie des raies caractéristiques (figure III.17).

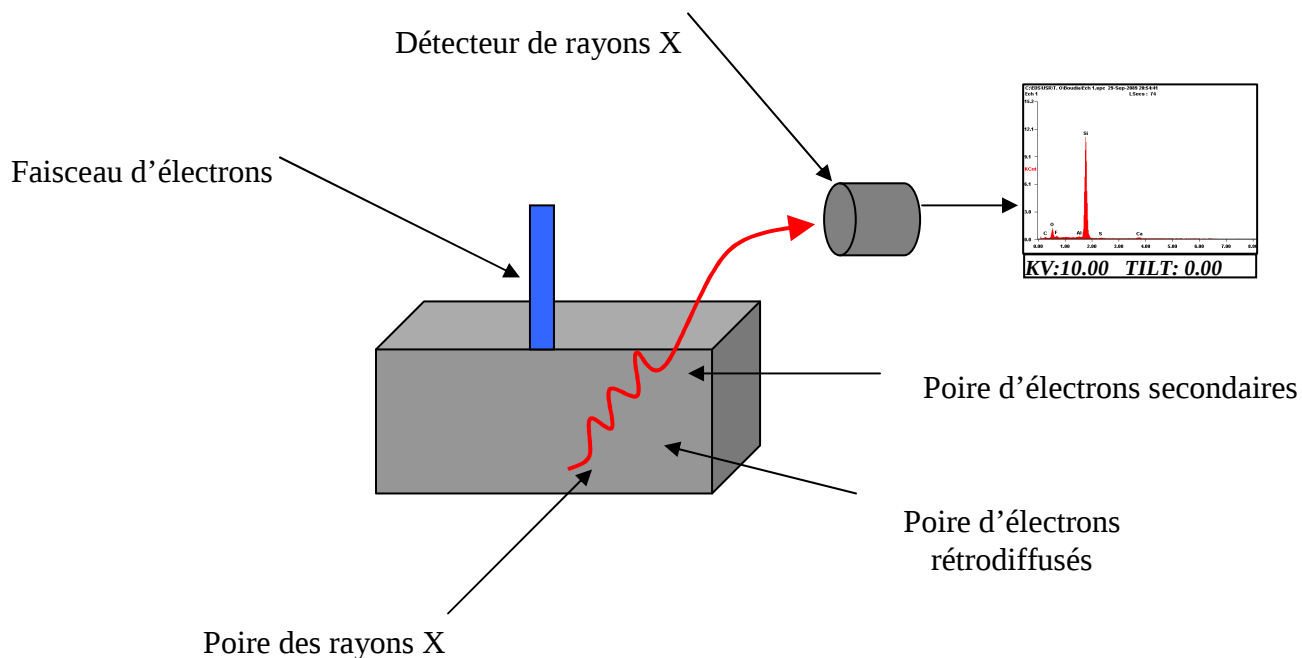


Figure III.16. Principe de l'EDS [46].

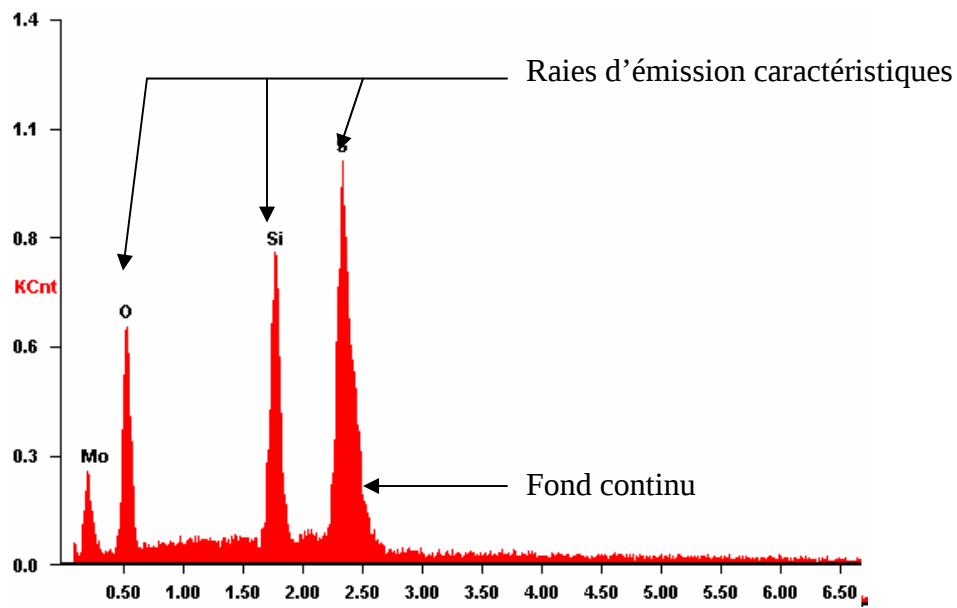
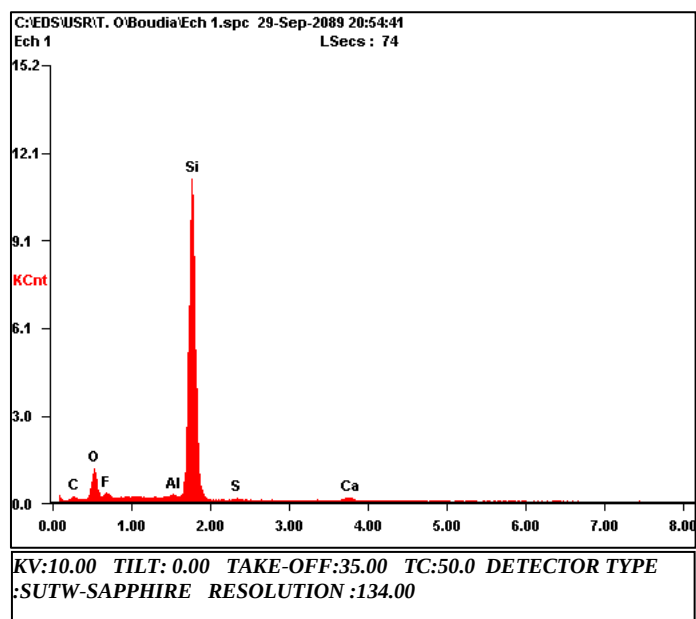


Figure III.17. Spectre EDS

En analyse qualitative, il faut extraire le pic d'émission du fond continu et mesurer leur intégrale qui est proportionnelle à la concentration de l'élément considéré. Ceci se fait par le microordinateur qui prend en compte les paramètres de correction telle que : l'effet du numéro atomique Z (rétrodiffusion et ralentissement par diffusion), l'absorption A (en fonction de la répartition des rayons X en profondeur) et de la fluorescente F . cette correction est appelé ZAF. Les traitements des spectres et le calcul des concentrations se fait par un logiciel qui fait appel à une méthode de calcul intégrant la correction ZAF.



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>C K</i>	02.75	05.86
<i>O K</i>	08.25	13.17
<i>SiK</i>	89.00	80.98

Figure III.18. Spectre (EDS) de l'échantillon 1.

Wt : concentration massique

At : concentration atomique

KV : tension d'accélération des électrons en KV

TILT : angle d'inclinaison de l'échantillon

TAKE-OFF : angle d'inclinaison du détecteur par rapport à la verticale de l'échantillon

TC : température l'ords d'analyser

DETECTOR TYPR : type de détecteur

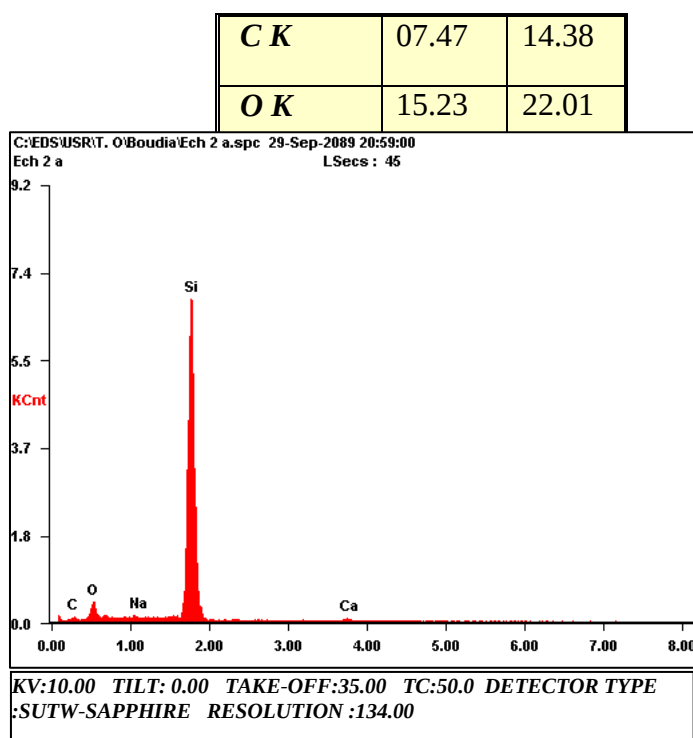
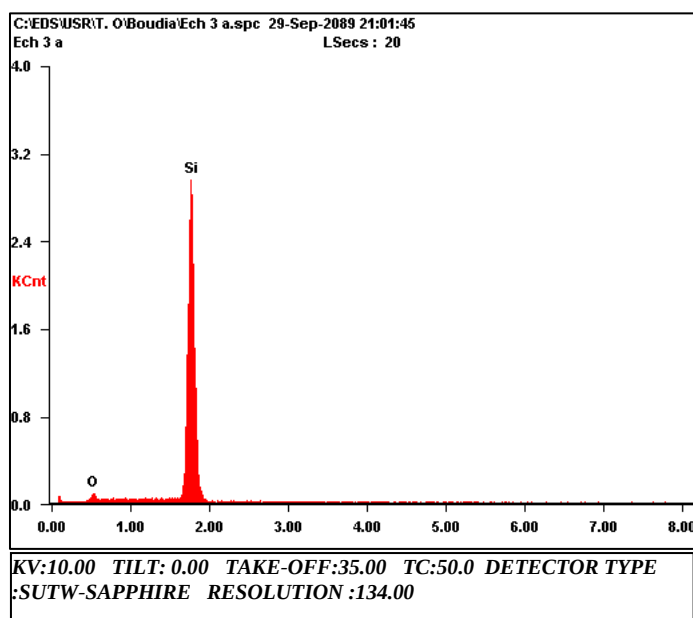
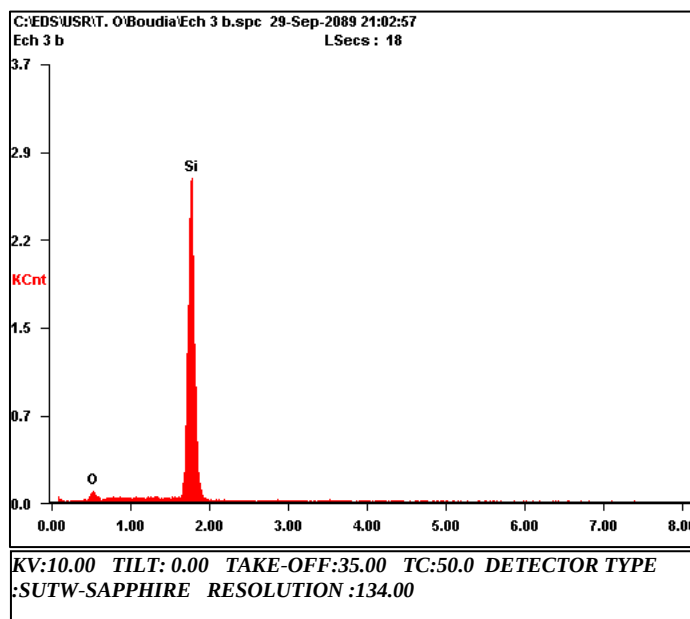


Figure III.19. Spectre EDS de l'échantillon 2.



Element	Wt %	At %
O K	05.34	09.01
SiK	94.66	90.99



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>O K</i>	05.07	08.57
<i>SiK</i>	94.93	91.43

Figure III.20. Spectres EDS de l'échantillon 3.

Les caractérisations EDS de nos échantillons dont les spectres sont représentés dans les figures ci-dessus, nous montre que seul les éléments observés sont le silicium (**Si**), l'oxygène (**O**) et le carbone (**C**) et des traces d'aluminium (**Al**) dans certains cas dues au fait que la pointe était en aluminium.

Le pourcentage d'oxygène (**O**) étant de 10 % à 20 % et le carbone (**C**) variant de 5% à 15%. La présence d'oxygène est relative à l'oxyde natif de silicium du fait que l'expérience est faite sous pression atmosphérique. De plus le taux important du carbone présent à la surface du silicium explique la formation de cleuster observé au MEB :

Ces derniers seraient constitué de précipités ou de formation de carbure de silicium (**SiC**) et qui sous des décharges très fortes (33 kV) tendent à disparaître du fait que les liaisons **Si-C** peuvent se rompre sous ces grandes tensions.

III. 8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé l'ensemble des expériences que nous avons effectué et les résultats obtenus avec les caractérisations déjà citées. De ce fait l'effet de la décharge couronne sur la surface de silicium se résume donc, dans la réorganisation de la surface du silicium multicristallin qui suite à des traitements sous très fortes tensions de décharges (30 kV), permet une guérison des joints de grains au moins locale (décharge couronne localisée).

Conclusion générale

Les applications des plasmas froids en microélectronique ont vu le jour il y a plusieurs décennies. Ces applications consistaient surtout en des processus de gravure sous plasma dans une atmosphère d'hexafluorure de soufre (SF_6).

En ce qui nous concerne dans le présent mémoire, un plasma produit par une décharge électrique de type couronne a été utilisé pour modifier les caractéristiques de la surface d'un substrat de silicium. Nous avons eu à traiter du silicium multicristallin et monocristallin. Notre travail a consisté, dans une première étape, à la mise au point du réacteur. Il nous a fallu déterminer la distance la mieux adaptée au traitement de nos échantillons. En effet, plus la distance interélectrode est grande, plus nous pouvons appliquer des potentiels élevés sans atteindre des seuils de claquage dangereux autant pour les appareils de mesure que pour l'échantillon lui-même. La durée d'exposition de l'échantillon joue aussi un rôle d'une extrême importance. L'efficacité d'un traitement par plasma réactif dépend donc des caractéristiques du système de décharge et du temps de traitement. Nos diverses expériences nous ont amenés à prendre une distance interélectrodes de 1.5 cm nous permettant d'atteindre des niveaux de tensions de l'ordre de 30 kV avec des courants de l'ordre du microampère. Dans un cadre plus général, il est utile de rappeler que les applications potentielles des sources plasma à pression atmosphérique sont régies par la température électronique du gaz soumis à la décharge. C'est cette température électronique qui conditionne la réactivité des espèces présentes. A titre d'exemple, le traitement de la surface d'un polymère nécessite une basse température (au dessous de 500 K), on parle alors de plasma froid tel celui que nous produisons avec la décharge couronne, alors que la découpe ou le soudage plasma requiert des températures élevées (au dessus de 1 500 K) c'est le cas d'un arc électrique sous pression atmosphérique.

La décharge couronne dans l'air atmosphérique revêt une importance particulière lorsque le but ultime consiste en l'oxydation des matériaux, en effet ce type de décharge conduit à une production d'ozone (O_3), gaz instable et fortement oxydant. La présence de l'oxygène dans l'atmosphère dans une proportion de 1/5 montre tout l'intérêt que présente l'ionisation forcée sous pression atmosphérique par décharge électrique.

La recherche de l'oxydation accélérée du silicium est d'un grand intérêt pour des applications en microélectroniques. Une surface de silicium traité par ce procédé conduit à une diminution de la résistance superficielle du matériau. Cette diminution est d'un intérêt primordial pour une éventuelle confection de cellules solaires.

Sur le plan de la conductivité électrique une caractérisation par la méthode dite des quatre pointes sera d'un apport certain pour une appréciation de l'effet de la décharge couronne sur les propriétés du matériau. Cette action pourrait confirmer l'amélioration de la conductivité de surface attendue de la disparition des joints de grains que révèlent les images données par la microscopie électronique à balayage.

Nous pensons également qu'il serait intéressant à l'avenir de mettre sur pied un montage permettant une application homogène du traitement sur l'ensemble de la surface des échantillons. Ce but pourrait être atteint avec un système à plusieurs pointes bien que le problème du nombre de pointes ainsi que leur répartition spatiale demeure sujet délicat.

Références bibliographiques

- [1] Lagha, K., "Etude et réalisation du semi conducteur transparent SnO₂ par APCVD. Application photovoltaïque", Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi ousou (UMMTO), 2005.
- [2] Belkaid, M.S., "Contribution à la réalisation et à l'optimisation d'hétérojonctions à semi conducteur de type silicium oxyde d'étain", Mémoire de magister, USTHB, 1984.
- [3] Madani, M., "Réalisation des couches anti-reflets dans les cellules solaires à couches minces", Mémoire de magister. Université de Tlemcen, 2006.
- [4] Benahmedbenabdellah, N., "Propriétés physiques des Semi conducteurs (silicium monocristallin et Ge) et simulation des cellules solaires de Si et SiGe. », Mémoire de magister, Université de Tlemcen, 2006.
- [5] Nychyporuk, T., "Nouvelles morphologies du silicium nanostructuré issues de l'anodisation électrochimique : élaboration, propriétés physico-chimiques et applications", Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale EEA de Lyon, 2006.
- [6] Abdo, F., "Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, 2007.
- [7] Lelievre, J.F., "Elaboration de SiN_x:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour application photovoltaïque", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, 2007.
- [8] Belayachi, A., "Contribution à l'étude du cuivre dans le silicium et d'une technique de caractérisation associée", Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I, 2003.
- [9] Malhaire, C., "Caractérisation et modélisation de microtransducteurs de pression à haute performances intégrés sur le silicium", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1998.

- [10] Bongiorno, A., "Simulation of atomistic processes during silicon oxydation", Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.
- [11] Chenoufi, H., "Optimisation du procédé technologique de réalisation d'une cellule solaire par la technique de diffusion", Mémoire de magister, Université de Batna, 2005.
- [12] Gougil, M., "Etude et réalisation de dépôt par CVD de ZnO transparent sur silicium. Application photovoltaïque", Mémoire de magister, UMMTO, 2007.
- [13] Pech, S.D., "Etude du comportement anti corrosion de revêtements amorphes basés sur Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma", Thèse Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [14] Barhdadi, A. et al., "Effets de Traitements Isothermiques Optiques sur la Conductivité Electrique Intergranulaire du Silicium Polix", Laboratoire de Physique des Semiconduteurs et de l'Energie Solaire (P.S.E.S.), Ecole Normale Supérieure (Maroc), 2000.
- [15] Nichiporuk, O., "Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [16] Benmansour, M., "Développement, contrôle et modélisation d'un procédé de projection de poudre de silicium par plasma RF – application aux couches minces photovoltaïques", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie CURIE, 2003.
- [17] De Coligny, P.R., "Analyse et optimisation du procédé de découpe de plaques de silicium", Thèse de Doctorat, Ecoles des Mines de Paris, 2002.
- [18] Enache, I., "Etude expérimentale et modélisation du transfert de matière dans des décharges de Townsend à pression atmosphérique en mélange HMDSO-N₂O-N₂ et SiH₄-N₂O-N₂", Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2007.

- [19] Jeannot, S., "Développement de matériaux déposés par PECVD pour les interconnexions optiques dans les circuits intégrés par une approches back-end", Thèse de Doctorat, Ecole doctorale des matériaux de Lion, 2006.
- [20] Bournet, C.S., "Design et réalisation d'un réacteur plasma à pression atmosphérique pour des traitements de surface dans le domaine des biomatériaux", Thèse de maître des sciences (M.Sc), Université Laval, Québec 2007.
- [21] Daill, G., Fournaud.B, "Décharge couronne, application et modélisation", projet utilisation rationnelle de l'énergie, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, 2005.
- [22] Rodolfi, M. "Etude de l'oxydation de différents type d'hydrocarbures par des procédés utilisant des techniques de décharges électriques non thermiques à pression atmosphérique : application aux problématiques de démarrage à froid", Thèse de Doctorat, Université Paris 8, 2007.
- [23] Tendero, C., "Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : application au traitement de surface métallique", Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2005
- [24] Labergue, A., " Etude de décharge électriques dans l'air pour le développement d'actionneurs plasmas-application au contrôle de décollement d'écoulement", Thèse de Doctorat. Université de Poitiers 2005.
- [25] ER-Rifai, I., "Polymérisation et greffage induits par plasma froid à basse pression sur des composés organophosphorés et fluorés pour l'amélioration des performances retard au feu du polyamide 6", Thèse de Doctorat. Université de Lille 2005.
- [26] Larbe, J., "Décontamination de surface par un procédé plasma froid à pression atmosphérique", Thèse de Doctorat, Université paris 6, 2006.
- [27] Mekious, M., "Influence du matériau d'électrode sur une décharge couronne", Mémoire de magister, UMMTO, 2001.

- [28] Grellier, S., "Mécanisme d'une décharge impulsionnelle en vue d'optimiser la génération des espèces actives et les potentialités d'application à des fins environnementales", Thèse de Doctorat, Ecole Nationale de l'Aéronautique, 2005.
- [29] Mehdaoui, L. et Belasri, A., "Formation de la région cathodique dans une décharge haute pression", Laboratoire de physique des plasmas, Matériaux conducteurs et leurs applications, Département de physique, Université d'Oran, 2006.
- [30] Matéo-Vélez, J.C. et al. , "Modélisation élémentaire du vent ionique dans une décharge couronne", ONERA, Centre de Toulouse, Département Modèles pour l'Aérodynamique et l'Energétique, 2004.
- [31] Bisson, R., "Interaction de l'oxygène atomique avec les surfaces du silicium : réalisation du système expérimental, caractérisation et premiers résultats", Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique en Sciences Physiques, Palaiseau, 2004.
- [32] Taillepierre, P., "Diodes électroluminescentes organiques : études des efficacités lumineuses et du traitement ionique des électrodes pour l'amélioration du vieillissement", Thèse Doctorat, Université de Limoges, 2006.
- [33] M.Kogelschatz, "Etude des interactions plasma-surface pendant la gravure du silicium dans des plasmas HBr /Cl₂ /O₂", Thèse de doctorat, université Grenoble 1, 2004.
- [34] Ndiaye, I., "Initiation et développement des décharges couronnes sur une surface de glace", Thèse de Doctorat, Université du Québec, 2003.
- [35] Bourek, Y., "Détermination des conditions d'ionisation caractérisant le seuil de claquage de l'air par la logique floue", Mémoire de magister, Université de Batna, 2005.
- [36] Fazillau, J., "Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation de dépôt finement structuré d'oxyde par projection de suspension par plasma", Thèse de Doctorat Université de Limoges, 2003.

- [37] Ansar, S.A., "Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc", Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [38] Villeger, S., "Optimisation d'une post décharge de N_2-O_2 en vue d'une application à un procédé de stérilisation", Thèse de Doctorat, Université Toulouse III, 2004.
- [39] Amouroux, J. "Caractéristiques des sources à plasma nécessaires aux processus chimiques", laboratoire de génie chimique, ENSCP, vol 13, page 1149, 1977.
- [40] Bret, A., "Ralentissement d'agrégats chargés par les électrons libres d'un plasma", Université Paris 6, 1994.
- [41] Khedim S. et al. "Étude de l'empreinte thermique d'une décharge couronne par interférométrie laser", Unité de recherche sur les matériaux et énergies renouvelables (URMER), Université de Batna, 2007.
- [42] Sublet, A., "Caractérisation de décharges à barrières diélectriques atmosphériques et sub-atmosphériques et application à la déposition de couches d'oxyde de silicium", Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), 2007.
- [43] Dit Leride, C.L.F., "Etude de la pulvérisation assistée en air d'une nappe liquide et influence d'un vent ionique sur les instabilités hydrodynamiques", Thèse de Doctorat, Ecole Nationale de l'Aéronautique et de l'espace, 2006.
- [44] Martin, S., "Dépôt de couches minces par décharges lumineuses à la pression atmosphérique", Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse, 2002.
- [45] Seimendi, P., "Modélisation mathématique et numérique des décharges plasmas froides", ONERA-DTIM (M2SN), Université Paul Sabatier III, Toulouse, 2007.
- [46] Tah, H., "Etude et réalisation d'un bâti de recuit pour les couches minces semiconductrices transparentes (TCO)", Mémoire de magister, UMMTO, 2005.

- [47] Ghasemi, M., "Immobilisation de trypsine sur un support de polyéthylène fonctionnalisé par voie plasma", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2007.