Etude des réactions aux interfaces semi-conducteurs III-V/électrolyte : corrosion et transfert rédox.

Serge Blonkowski

▶ **To cite this version:**

Serge Blonkowski. Etude des réactions aux interfaces semi-conducteurs III-V/électrolyte : corrosion et transfert rédox.. Autre. Université Paris Sud - Orsay, 1990. Français. NNT : 1990PA112246 . tel-04204470

HAL Id: tel-04204470
https://hal.science/tel-04204470v1

Submitted on 12 Sep 2023

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

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

Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

ORSAY
n° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir

Le titre de DOCTEUR EN SCIENCE

par

Serge BLONKOWSKI

Sujet : ETUDE DES REACTIONS AUX INTERFACES SEMI-CONDUCTEURS III-V/ELECTROLYTE : CORROSION ET TRANSFERT REDOX

Soutenue le 4 octobre 1990 devant la Commission d'Examen :

MM.	M. KLEMAN	Président
	P. ALLONGUE	
	H. CACHET	
	J.N. CHAZALVIEL	Rapporteur
	W.P. GOMES	Rapporteur

A MES PARENTS

A MARTINE

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Mr M. FROMENT de m'avoir accueilli dans le Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie qu'il dirige et permis d'y travailler dans les meilleures conditions.

J'exprime ma reconnaissance à Mr M. KLEMAN directeur de recherche au C.N.R.S. qui a accepté d'examiner cette thèse et m'a fait l'honneur d'en présider le jury.

J'adresse tous mes remerciements au professeur W.P. GOMES de l'université de GENT ainsi qu'à Mr J.N. CHAZALVIEL, directeur de recherches au C.N.R.S. pour avoir accepté de participer au jury ainsi que d'être les rapporteurs.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mr H. CACHET, directeur de recherche au C.N.R.S. pour la gentillesse avec laquelle il m'a soutenu ainsi que l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je tiens à remercier chaleureusement Mr P. ALLONGUE, chargé de recherches au C.N.R.S qui a dirigé ce travail. Durant ces années il m'a guidé, conseillé et initié au métier de chercheur. Sa rigueur scientifique et la profondeur de son esprit d'analyse auront été une source d'enseignements constante. Son soutien et ses conseils m'ont toujours été précieux. Je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance ainsi que mon amitié.

Je remercie également Mr D. LINCOT, chargé de recherches au Laboratoire d'Electrochimie Analytique et Appliquée ainsi que le professeur R. TENNE de l'institut WEIZMANN pour les discussions extrêmement enrichissantes que nous avons eues.

Je tiens tout particulièrement à remercier tout ceux qui ont participé à la réalisation pratique de ce travail, en particulier Mme J. GUILBERT, Mr S. MAURO, et Mr R. VAESKEN ainsi que Mme S. BRIN et Mr J.P. TOQUE pour leur aide sympathique et efficace.

Enfin je ne saurai oublier de remercier l'ensemble des membres du laboratoire et en particulier ceux de l'équipe semi-conducteurs: L. ALLEMAND, J. BRUNEAUX, C. DENNIG, A. MESSAD et E. SOUTEYRAND.

A STUDY OF INTERFACIAL REACTIONS AT III-V SEMICONDUCTOR/ELECTROLYTE INTERFACES: CORROSION AND REDOX TRANSFER

ABSTRACT:

The thesis deals with a comparative study of the (photo)-electrochemical behaviour of GaAs and InP. In a first section, the corrosion mechanism of both materials as a function of various parameters (pH, type of conduction, doping concentration) is investigated. In a second part the effect of addition of a redox couple upon the transfer (stabilization process) and the equilibrium conditions (band position, barrier height) is discussed.

Experimentally, this work utilises current-voltage, quantum efficiencies, band edge shift measurements as a function of the flux of injected holes (under illumination or from oxidizing solution). Photocapacitance spectroscopy is also employed to investigate the surface state distribution.

With respect to the corrosion of III-V compounds, a complete mechanism is proposed and each of the kinetic constants determined. Results show that there is :

(i) an increase in the overall corrosion kinetics with the doping density because of modifications in the potential at the surface

(ii) a relation between the pH and the kinetics due to the evolution of the states disribution and the surface chemistry

(iii) the differences between GaAs and InP arise from the difference in position of the corrosion intermediate surface state in the semiconductor band gap and the surface chemisty.

With respect to a redox solution, the work gives new evidences for the stabilization process. It depends on the redox couple and the best results are obtained with couples which modify the surface chemistry (passivating effect).

Last, the interface formation and the equilibrium situation are discussed in terms of interfacial kinetics.

AVERTISSEMENT: Les numérotations des figures ainsi que celle des équations se rapportent au chapitre dans lequel elles se trouvent. Dans le cas contraire, elles sont précédées du numéro du chapitre en chiffre latin.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'électrochimie des semi-conducteurs, qui a véritablement commencé en 1955 grâce aux travaux de BRATTAIN et GARRETT [1], a permis d'ouvrir une voie nouvelle pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Les jonctions semi-conducteur/électrolyte présentent l'avantage par rapport aux jonctions solides (diodes Schottky ou jonctions p-n) d'être simples à faire ainsi que d'offrir un large champ d'applications, ce qui a motivé de nombreuses recherches surtout depuis les années 1970. Outre la conception de cellules photovoltaïques [2-8], il est possible comme l'ont montré quelques équipes de construire des cellules solaires capables de stocker l'énergie [9,10]. L'interface semi-conducteur/électrolyte offre à ce propos une possibilité intéressante comme l'a montré le travail précurseur de FUJISHIMA et HONDA [11], d'effectuer la photodécomposition de l'eau. De nombreux travaux ont ainsi été publiés à ce sujet. Enfin l'électrochimie des semi-conducteurs est de plus en plus employée dans le domaine de l'électronique, notamment lors de la préparation des surfaces par décapage [12], la fabrication de contacts ohmiques [13] ou Schottky [14] par dépôts électrolytiques.

Malheureusement, l'avantage des piles photoélectrochimiques à semi-conducteur a une contrepartie : le manque de stabilité. Contrairement aux jonctions solides le courant de transfert de charges à travers l'interface correspond à un transport de matière, c'est-à-dire à un courant ionique dans le liquide. Une partie de ce courant peut être constituée par la dissolution des atomes de surface du matériau. Ce phénomène est particulièrement important en ce qui concerne les photoanodes employées dans les cellules solaires, puisque les trous générés par l'illumination peuvent rompre les liaisons entre les atomes de surface du semi-conducteur (c'est le processus de corrosion). Durant ces dernières années un grand nombre de travaux ont été consacrés à la protection des surfaces des photoanodes ou des photocathodes. En effet ces dernières peuvent aussi subir une réduction cathodique destructrice pour la surface. Pour protéger les photoélectrodes et aussi améliorer leurs perfor-

mances, de nombreuses possibilités ont été envisagées dans la littérature : dépôt de couches métalliques constituées d'îlots [15], de couches d'oxyde [16] ou encore de polymères [17]. Mis à part les dépôts métalliques, le problème majeur des modifications de surface réside dans leur but même qui est d'enterrer la jonction. D'une part on perd certaines propriétés spécifiques de l'interface semi-conducteur/liquide, d'autre part il faut une protection absolue sinon il apparaît des dégâts importants (corrosion localisée) en cas d'imperfections de la couche.

Une alternative consiste à bien choisir le solvant et/ou le couple Redox. Il existe une difficulté quant à l'emploi des solvants non aqueux car ils doivent rester déshydratés à long terme pour ne pas dégrader la surface [18]. Il reste donc la possibilité d'utiliser l'eau comme solvant avec un bon choix de couple Redox. La littérature montre qu'une bonne protection est généralement obtenue avec des couples Redox qui s'adsorbent fortement [19].

Outre la protection des électrodes, la corrosion même des matériaux a fait l'objet de nombreux travaux dans lesquels on trouve des études de surface [20,21], mais aussi des descriptions en termesde schémas réactionnels [22,23].

Au niveau fondamental, l'analyse d'un mécanisme de transfert est complexe surtout s'il existe plusieurs étapes (cas de la corrosion) ou s'il existe deux réactions en parallèle (cas de la stabilisation). Différents points de vue ont été considérés pour résoudre ce problème tel que l'analyse des courbes de courant de la jonction en fonction du potentiel appliqué (courbes i(v)) [24-26]. La figure 1 présente une courbe photocourant-potentiel typique d'une jonction semi-conducteur/électrolyte en milieux indifférents et Redox. La partie montante des courbes i(v) de la figure 1 fait intervenir un grand nombre de phénomènes (recombinaisons, cinétique, couplage éventuel de réactions) qui rendent son interprétation délicate. Il semble par exemple difficile de distinguer une réduction des recombinaisons d'une augmentation de la cinétique interfaciale car toutes deux tendent à décaler négativement la montée du photocourant. Au contraire la région de saturation ne dépend pas des recombinaisons, c'est donc potentiellement une région intéressante. Pourtant la courbe i(v) ne montre pas de différences notables, alors qu'un autre

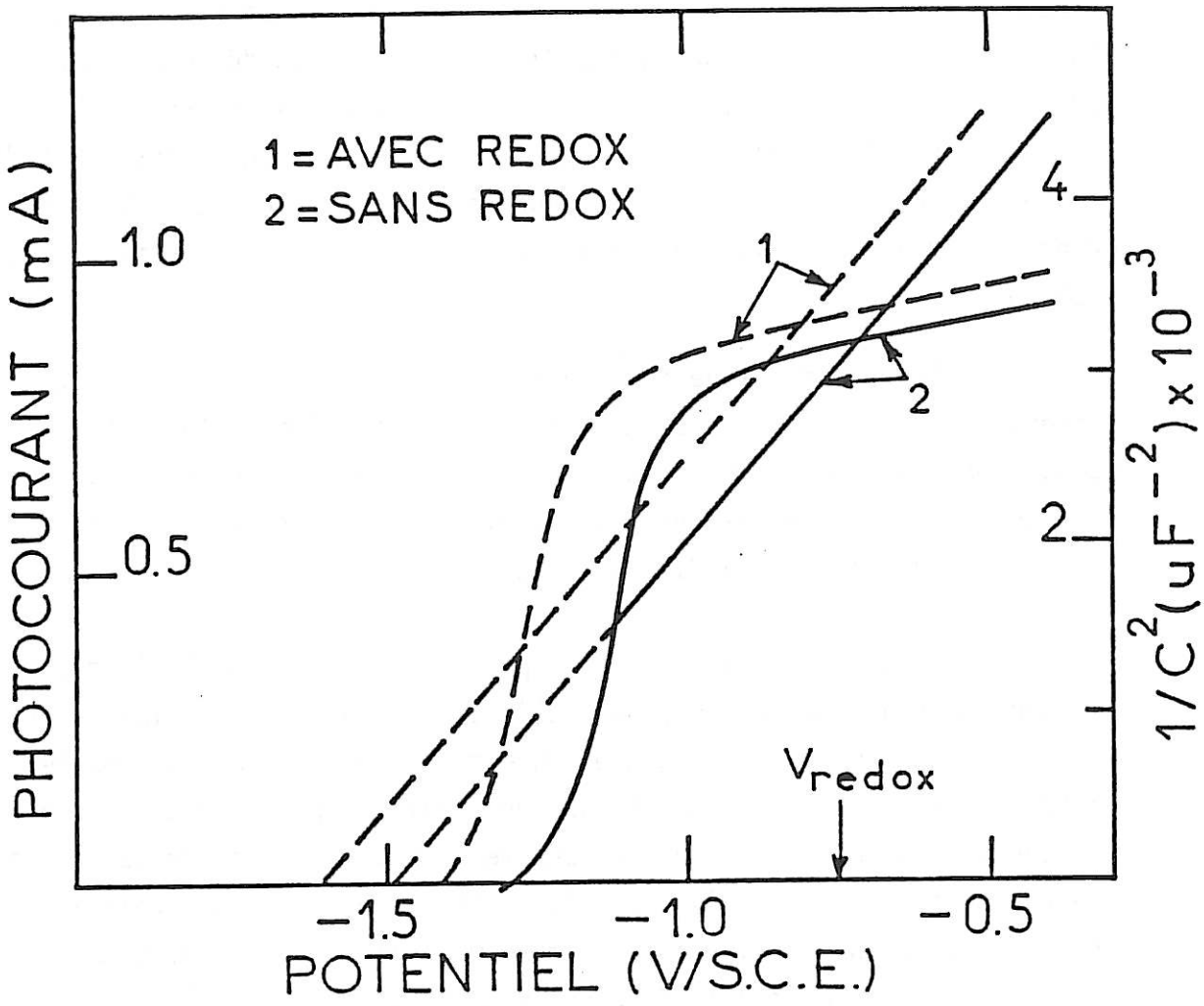


Figure 1 : *Caractéristiques photocourant-potentiel et diagramme de MOTT-SCHOTTKY pour l'interface n-GaAs/polysulfure sous illumination (1) et n-GaAs/KOH (2).*

type de mesures se révèle très intéressant dans cette région de potentiel : les mesures des droites de MOTT-SCHOTTKY (qui seront définies au cours du premier chapitre). La figure 1 montre que celles-ci se décalent négativement lorsque l'on ajoute le couple Redox et pour un même photocourant le décalage se réduit. Ceci est une première indication que les droites de Mott-Schottky contiennent une information cinétique comme l'ont montré certains auteurs [27-29].

Dans la suite de ce travail nous focaliserons notre étude principalement sur deux semi-conducteurs III-V, GaAs et InP car d'une part ces matériaux sont bien connus et d'autre part parce qu'ils présentent des propriétés de surface très différentes (propriétés électroniques et chimiques). Ce dernier point sera utile dans la discussion des résultats.

Après la présentation des principes de base de l'électrochimie des semi-conducteurs (chapitre I) et celle des techniques expérimentales (chapitre II), nous avons étudié d'une manière quantitative dans le troisième chapitre les déplacements de bandes en régime de photocorrosion sur des électrodes de type n en les couplant aux mesures de courant sur celles de type p en régime de corrosion. Au cours de cette étude nous avons fait varier différents paramètres expérimentaux (par exemple le pH de la solution et le taux de dopage de l'électrode). Tous nos résultats ont été analysés à l'aide d'un premier modèle réactionnel simple.

Le chapitre IV présente une étude de l'injection des trous à partir d'un couple oxydant en solution qui nous a permis de compléter ce premier mécanisme par l'adjonction d'une étape chimique, relative à l'adsorption, dans le processus de corrosion. En comparant les résultats issus de cette nouvelle approche avec des mesures de photocapacité et la littérature nous discutons

(i) le rôle des états de surface relativement à l'électrochimie de l'interface (effet du pH).

(ii) la distribution du potentiel à l'interface (influence du taux de porteurs de l'électrode).

Dans le chapitre V nous abordons dans le cadre de notre analyse l'effet d'un couple Redox stabilisant et examinons comment les réactions Redox et de corrosion se combinent : processus de stabilisation. Enfin nous utilisons l'ensemble des résultats pour réexaminer l'évolution de la position des bords de bandes d'énergie à la surface du semi-conducteur en fonction du couple Redox à l'équilibre. Une nouvelle interprétation de la formation de l'interface semi-conducteur/électrolyte sera discutée en insistant sur la question du phénomène d'ancrage du niveau de Fermi aux interfaces semi-conducteurs III-V/électrolyte.

REFERENCES DE L'INTRODUCTION

[1] W.J. BRATTAIN, C.G.B. GARRETT, Bell. Syst. Technol. J., 35 (1955) 129.

[2] S. LICHT, R. TENNE, G. DAGAN, G. HODES, J. MANASSEN, R. TRIBOULET, J. RIOUX, C. LEVY-CLEMENT, Appl. Phys. Lett., 46 (1985) 608.

[3] K.C. CHANG, A. HELLER, B. SCHWARTZ, A. MENEZES, B. MILLER, Science, 196 (1977) 1097.

[4] (a) B. PARKINSON, A. HELLER, B. MILLER, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 954.
(b) A. HELLER, B. MILLER, H.J. LEWERENZ, K.J. BACHMANN, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 6556.

[5] R. TENNE, A. WOLD, Appl. Phys. Lett., 47 (1985) 707.

[6] J.F. GIBBONS, G.W. COGAN, C.M. GRONET, N.S. LEWIS, Appl. Phys. Lett., 45 (1984) 1095.

[7] A. HELLER, B. MILLER, F.A. THIEL, Appl. Phys. Lett., 38 (1981) 282.

[8] B.J. TUFTS, I.L. ABRAHAMS, P.G. SANTANGELO, G.N. RYBA, L.G. CASAGRANDE, N.S. LEWIS, Nature, 326 (1987) 861.

[9] S. LICHT, G. HODES, R. TENNE, J. MANASSEN, Nature, 326 (1987) 863.

[10] B. KEITA, L. NADJO, J. de Chimie Physique, 85 (1988) 227.

[11] A. FUJISHIMA, K. HONDA
- Bull. Chem. Soc. Jap., 44 (1971) 841.
- Nature, 238 (1972) 37.

[12] (a) VAN DEVEN, J.E.A.M. VAN DEN MEERAKKER, J.J. KELLY, J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 3020.

(b) E. HAROUTIOUNAN, J.P. SANDINO, P. CLECHET, D. LAMOUCHE, J.R. MARTIN, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 27.

[13] (a) J.J. KELLY, J.M.G. RIKKEN, J.W.M. JACOBS, A. VALSTER, J. Vac. Sci. Technol., B, 48 (1988).

(b) G. STREMSDOERFER, J.R. MARTIN, M. GARRIGUES, J.L. REROSSIER, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 851.

(c) C.H. TING, M. PAUNOVIC, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 457.

(d) C.H. TING, M. PAUNOVIC, P.L. PAI, G. CHIU, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 462.

[14] (a) R. REINEKE, R. MEMMING, Surf. Sci., 192 (1987) 66.

(b) P. ALLONGUE, E. SOUTEYRAND, J. Vac. Sci. Technol., B6 (1987) 1644.

[15] (a) A. HELLER, E. AHARON-SHALOM, W.A. BONNER, B. MILLER, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 6942.

(b) A. HELLER, E. AHARON-SHALOM, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 2865.

(c) Y. NAKATO, H. TSUBOMURA, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91 (1987) 405.

(d) P. ALLONGUE, E. SOUTEYRAND, J. Electroanal. Chem., 269 (1989) 361.

(e) H.M. KUEHNE, J. SCHEFOLD, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 568.

(f) H.M. KUEHNE, J. SCHEFOLD, Paper presented at the 2nd Workshop on frontier in Quatum Solar Energy Conversion : Photovoltaics and Photoelectrochemistry, Nassfeld, Austria (1990).

[16] G. CAMPET, C. PUPRICHITKUN, Z.W. SUN, J. Electroanal. Chem., 269 (1989) 435.

[17] D. GNINGUE, G. HOROWITZ, J. RONCALI, F. GARNIER, J. Electroanal. Chem., 269 (1989) 337.

[18] F. OZANAM, J.N. CHAZALVIEL, J. Electroanal. Chem., 269 (1989) 251.

[19] R. MEMMING, "Topics in current chemistry", 143, Springer Verlag (1987).

[20] T.J. GMITTER, E. YABLONOVITCH, A. HELLER, J. Electrochem. Soc., 136 (1988) 2391.

[21] T. SOLOMUN, W. RICHTERING, H. GERISCHER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91 (1987) 412.

[22] H. GERISCHER, W. MINDT, Electrochim. Acta, 13 (1968) 1369.

[23] W.P. GOMES, S. LINGIER, D. VANMAEKELBERGH, J. Electroanal. Chem., 269 (1989) 237.

[24] J. REICHMAN, Appl. Phys. Lett., 36 (1980) 574.

[25] P. ALLONGUE, H. CACHET, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 2352.

[26] D. LINCOT, J. VEDEL, J. Electroanal. Chem., 220 (1987) 179.

[27] D. LINCOT, J. VEDEL, J. Phys. Chem., 92 (1988) 4103.

[28] P. ALLONGUE, H. CACHET, Electrochim. Acta, 33 (1988) 79.

[29] P. ALLONGUE, S. BLONKOWSKI, D. LINCOT, à paraître.

CHAPITRE I

PRINCIPES DE BASE DE L'ELECTROCHIMIE DES SEMI-CONDUCTEURS

CHAPITRE I

PRINCIPES DE BASE DE L'ELECTROCHIMIE DES SEMI-CONDUCTEURS

INTRODUCTION

Le but de ce premier chapitre est de décrire brièvement les principes de base de l'électrochimie des semi-conducteurs qui sont utilisés dans la suite de ce mémoire [1-5].

Dans un premier paragraphe les propriétés à l'équilibre et hors d'équilibre de l'interface métal/électrolyte sont rappelées. Dans une seconde partie nous présentons l'interface semi-conducteur/électrolyte idéale, c'est-à-dire en négligeant toute propriété spécifique liée à la surface, en essayant de faire ressortir les analogies et les différences avec l'interface métal/électrolyte. Le dernier paragraphe concerne la description de l'interface semi-conducteur/électrolyte réelle, pour laquelle l'effet d'une charge portée par l'interface même est pris en compte pour aborder les grandeurs caractéristiques de la jonction réelle telles que sa capacité et les différents courants qui la traversent.

I.1. L'ELECTROLYTE FACE A UN SOLIDE (METAL)

I.1.1. La jonction électrolyte / métal à l'équilibre

L'équilibre entre une électrode métallique et un électrolyte est atteint lorsque leurs potentiels électrochimiques sont égaux. Ceux-ci sont définis pour les électrons par le niveau de Fermi dans la phase métallique et le potentiel Redox dans l'électrolyte [6]. La mise à l'équilibre nécessite un transfert d'électrons, ce qui entraîne l'apparition d'une différence de potentiels électrostatiques compensant la différence des potentiels chimiques.

Comme la densité d'électrons libres dans le métal est très grande, la distance d'écrantage est suffisamment petite pour que l'on puisse, en première approximation, considérer que l'excès de charge se localise sur sa surface. La chute de potentiel de l'interface V_H se situe donc dans l'électrolyte (Figure 1).

La position du niveau de Fermi du métal E_F, relativement au niveau du vide (énergie qu'aurait un électron au repos à l'infini), est donnée par son travail de sortie ϕ_M . Pratiquement, le niveau de Fermi de la phase liquide se mesure par rapport à une électrode de référence (par exemple électrode au calomel saturé), qui consiste en un couple redox stable et rapide. Le niveau de ce couple Redox peut être relié à celui du vide : E_0 = - 4,7 eV, pour l'électrode normale à hydrogène [6].

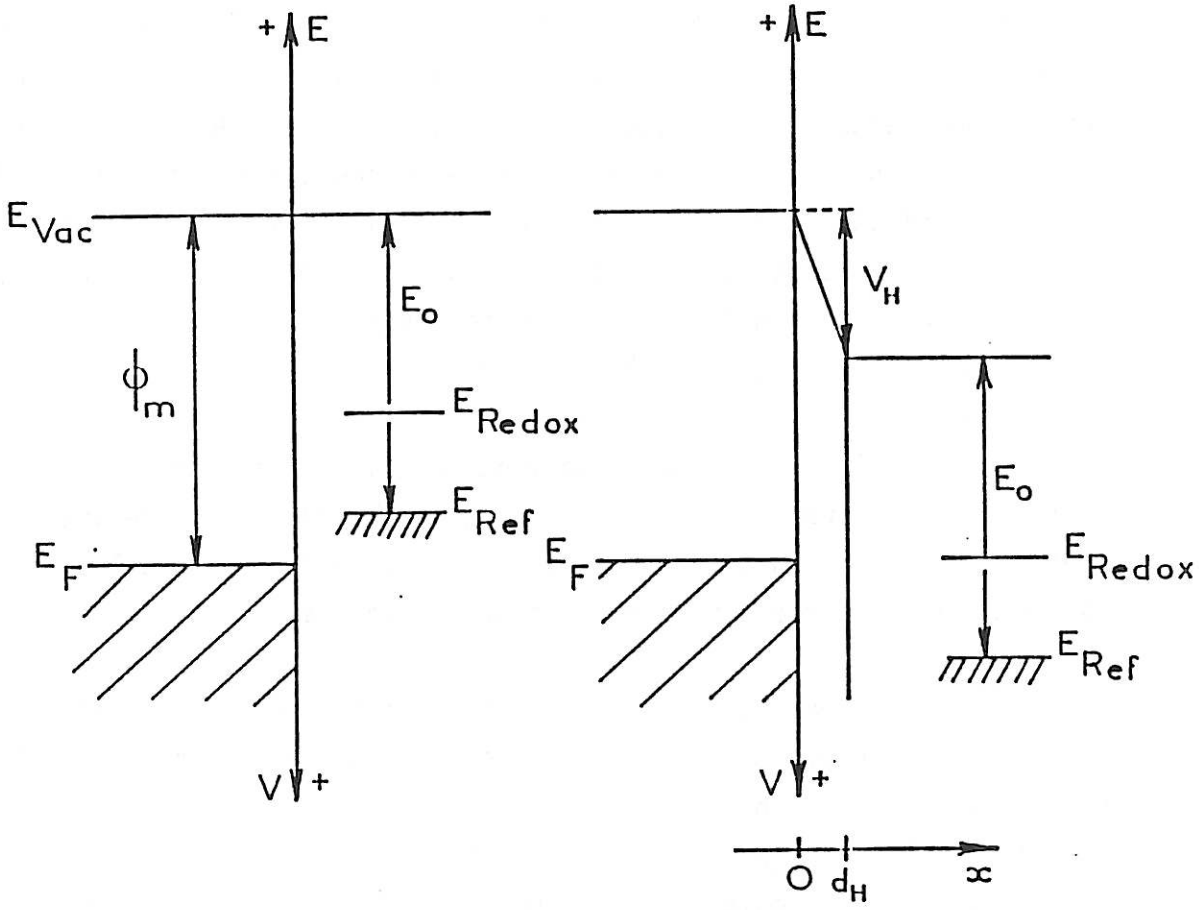


Figure 1 : *L'interface métal/solution : avant (à gauche) et après (à droite) la mise en contact des deux phases : E_{vac} est le niveau de référence du vide, E_{ref} est le niveau d'énergie référence en solution. $E_{ref} = - E_o$ avec $E_o = 4,7$ eV pour l'électrode normale à hydrogène ; ϕ_m est le travail de sortie du métal et E_F et E_{redox} sont les niveaux de Fermi du métal et de la solution ; V_{redox} est le potentiel redox de la solution (V/Ref).*

I. 1. 2. La double couche électrochimique

L'excès de charge portée par le métal modifie la distribution des charges dans l'électrolyte de manière à conserver l'électroneutralité. L'extension spatiale de cette distribution dépend à la fois de la distance de moindre approche des ions à la surface métallique et de la distance d'écrantage. Cette dernière dépend de la concentration des espèces chargées en solution et devient négligeable pour une concentration de l'ordre de 0,1 M/l. La distance de moindre approche est liée à l'enveloppe de solvatation des ions. La chute de potentiel dépend aussi de l'orientation des dipôles (associés aux molécules du solvant) situés dans la première couche directement au voisinage du métal (Figure 2).

En réalité, le rôle du solvant est bien plus complexe que la description que nous en présentons. Une approche réaliste, prenant en compte la distribution des ions, des molécules de solvant, et leur couplage avec le métal, dépasse cependant le cadre de ce travail [7,8].

En pratique on admet, pour les concentrations utilisées, que toute la chute de potentiel se situe dans la première couche de dipôles, appelée couche de Helmholtz, que l'on assimile à un condensateur plan de capacité $C_H = \varepsilon_H \varepsilon_o / d_H$, où la constante diélectrique relative ε_H de l'ordre de 6, rend compte de l'influence du champ électrique interfacial sur l'orientation des dipôles. Pour $d_H \cong 3$ Å, l'ordre de grandeur typique de C_H est de 20 $\mu F\ cm^{-2}$.

I. 1. 3. La jonction métal / électrolyte hors d'équilibre : Transfert de charges

Lorsque la jonction est polarisée, il apparaît un courant excédentaire dû aux électrons qui franchissent par effet Tunnel la barrière que représente la couche de Helmholtz. La probabilité de transfert d'une charge à travers l'interface est proportionnelle à l'intégrale de

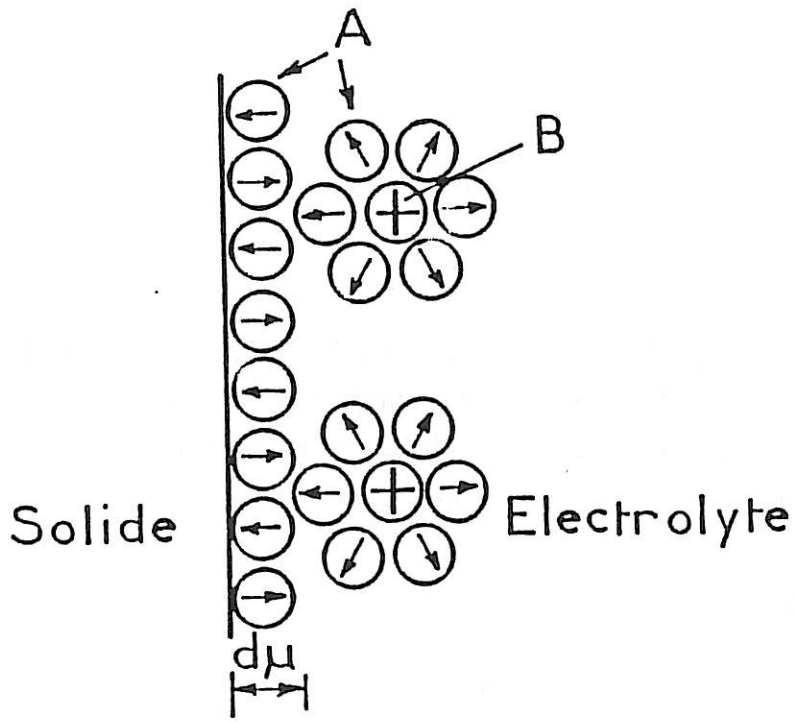


Figure 2 : *Représentation schématique de la structure de la double couche électrochimique. Les sphères (A), présentant un dipôle, sont les molécules de solvant ; les sphères (B), entourées de leur enveloppe de solvatation, correspondent aux espèces chargées (d'après [29]).*

recouvrement entre la densité d'états dans le solide et ceux en solution. Dans l'électrolyte les densités d'états sont dues aux fluctuations thermiques des molécules de solvant autour de celles de l'espèce Redox ; elles ont été calculées par Gerischer [3] et sont données par les expressions suivantes :

$$D_{Red}(E) = C_{Red} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \exp\left[-\frac{(E - E_{Red})^2}{\sqrt{4\lambda kT}}\right] \qquad (1a)$$

$$D_{Ox}(E) = C_{Ox} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \exp\left[-\frac{(E - E_{Ox})^2}{\sqrt{4\lambda kT}}\right] \qquad (1b)$$

où C_{Red} et C_{Ox} sont les concentrations des espèces réduites et oxydées, E_{Red} et E_{Ox}, les énergies moyennes d'un électron porté par les espèces Red et Ox respectivement. E_{Red} et E_{Ox} sont reliées au potentiel E_{Redox} du couple Redox par les relations :

$$E_{Red} = E_{Redox} - \lambda \qquad (2a)$$

$$E_{Ox} = E_{Redox} + \lambda \qquad (2b)$$

où λ est l'énergie de réorganisation des molécules de solvant et vaut typiquement 1 eV [9].

En considérant que les électrons sont transférés à un niveau d'énergie voisin du niveau de Fermi E_F du métal, on montre que les courants anodiques J^+ (entrée d'électrons) et cathodiques J^- (sortie d'électrons) sont proportionnels à la densité d'états en regard du niveau de Fermi (E_F) du métal [3] (Figure 3) :

$$J_+ \propto D_{Red}(E_F) \qquad J_- \propto D_{Ox}(E_F) \qquad (3)$$

et le courant total traversant l'interface est alors :

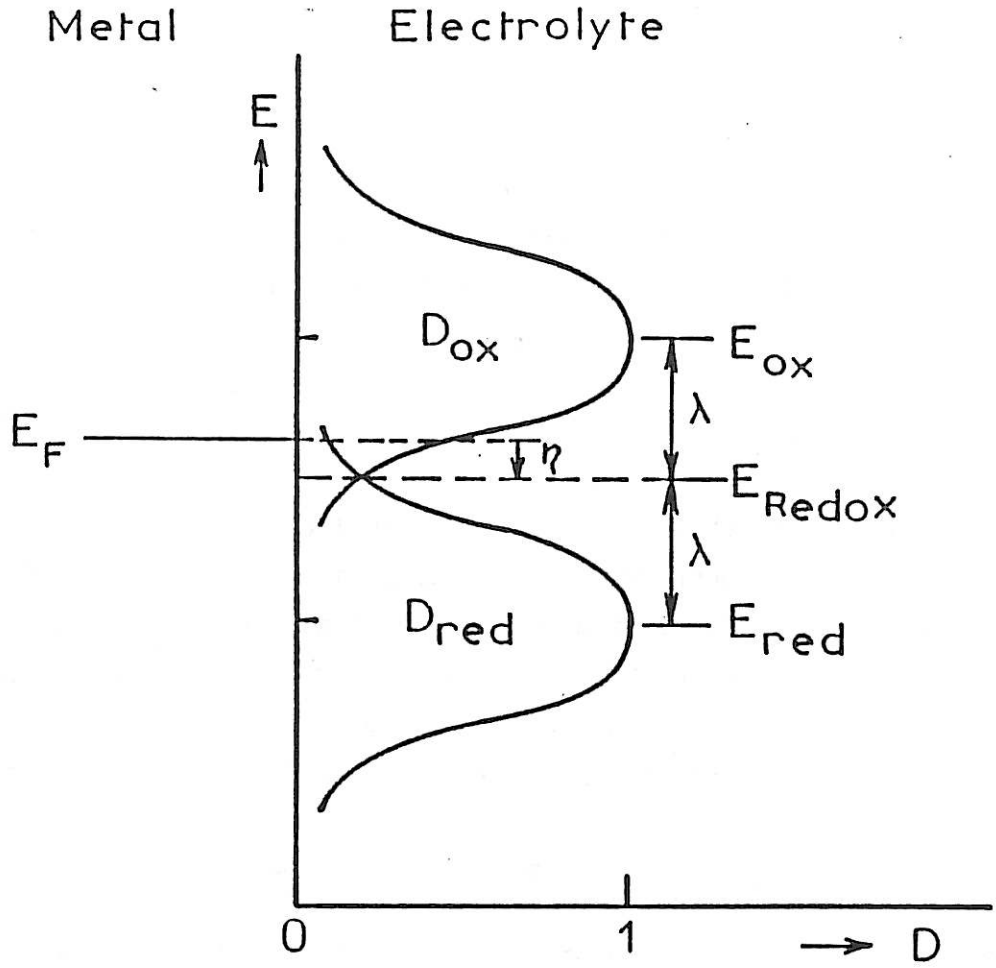


Figure 3 : Représentation schématique d'une interface métal/solution polarisée anodiquement. η est la surtension appliquée. D_{ox} et D_{red} sont les densités d'états inoccupés et occupés par des électrons en solution. λ est l'énergie de réorganisation de la couche de solvatation.

$$J = J^{+} - J^{-} \qquad (4)$$

On peut introduire dans les expressions (3) et (4) la surtension η appliquée au système ; elle est définie par la relation suivante (Figure 3) :

$$e\eta = E_{Redox} - E_F \qquad (5)$$

où e est la valeur absolue de la charge de l'électron. En reportant (5) dans (1) et (3) et pour des surtensions petites devant l'énergie de réorganisation on peut faire un développement limité de $D_{Red}(E_F)$ et $D_{Ox}(E_F)$. (Ce qui revient à approximer les queues des gaussiennes de la figure 3 par des exponentielles). On retrouve alors la forme classique des courants à l'interface métal/électrolyte, avec un coefficient de transfert $\alpha = 0{,}5$.

$$J = eC_{Red}k_{+} \exp\left(\frac{e\eta}{2kT}\right) - eC_{Ox}k_{-} \exp\left(-\frac{e\eta}{2kT}\right) \qquad (6)$$

où k_{+} et k_{-} sont des constantes qui traduisent la cinétique de transfert.

Lorsque les densités d'états ne sont pas des gaussiennes, on généralise l'équation (6) selon l'expression suivante [10] :

$$J = eC_{Red}k_{+} \exp\left(\frac{e\alpha\eta}{kT}\right) - eC_{Ox}k_{-} \exp\left(-\frac{e\beta\eta}{kT}\right) \qquad (7)$$

où α et β sont les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique et sont définis par :

$$\alpha = -kT \frac{d}{dE} \ln(D_{Red}(E))\Big|_{E = E_{Redox}}$$

$$\beta = -kT \frac{d}{dE} \ln(D_{Ox}(E))\Big|_{E = E_{Redox}} \qquad (8)$$

avec $\alpha + \beta = 1$.

I. 2. LA JONCTION SEMI-CONDUCTEUR / ELECTROLYTE DANS LE CAS IDEAL

1. 2. 1. La jonction semi-conducteur / électrolyte à l'équilibre

A la différence du métal, le semi-conducteur dont la densité de porteurs libres varie typiquement de 10^{16} à 10^{18} par cm^3, écrante un excès de charge sur une distance de 10 à 100 nm selon le taux de dopage. Le potentiel électrostatique se répartit donc aussi bien dans le semi-conducteur que dans l'électrolyte.

A l'équilibre, l'égalité des niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte fait apparaître une charge fixe dans le solide. Celle-ci se répartit sur une épaisseur w, zone de charge d'espace dans laquelle le niveau de Fermi se situe au-dessous des niveaux énergétiques des impuretés (ici des donneurs pour un semi-conducteur de type n) qui sont ionisées, car elles cèdent leur électron à la bande de conduction. Les électrons libres ainsi créés sont éloignés de la surface par l'action du champ électrique qui règne dans la zone de charge d'espace (Figure 4a).

Les densités d'électrons et de trous en surface suivent la loi de Boltzmann, c'est-à-dire que :

$$n_s = N_D \exp\left(-\frac{eV_{sc}}{kT}\right), \text{ et } \quad p_s = N_A \exp\left(\frac{eV_{sc}}{kT}\right) \qquad (9)$$

où V_{sc} est la chute de potentiel dans le semi-conducteur, avec :

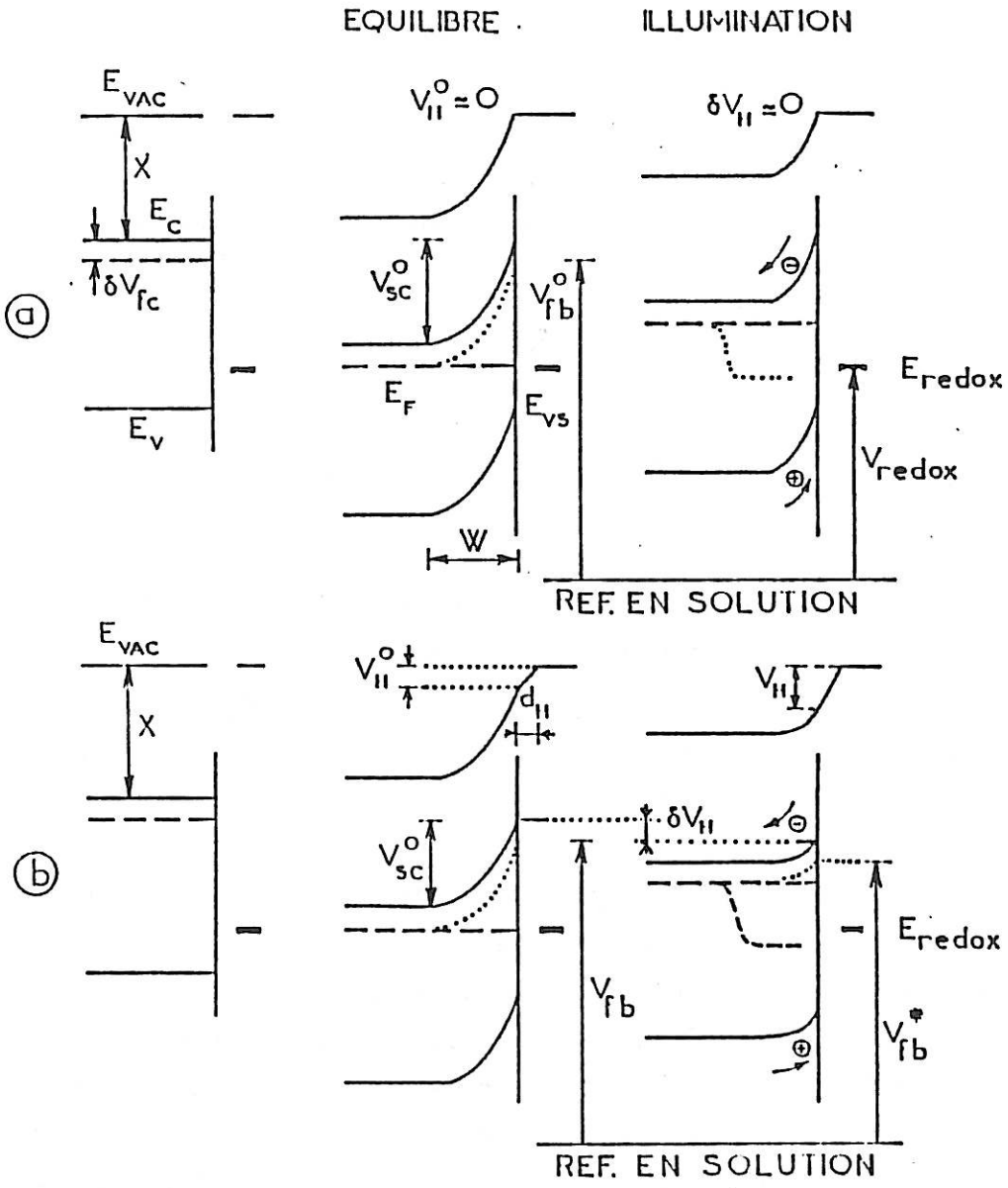


Figure 4 : L'interface semi-conducteur (de type n) / électrolyte idéale (a) et réelle (b) avant (à gauche) et après la mise en contact (à droite) des deux phases. On a aussi présenté la jonction sous illumination.
χ est l'affinité électronique du semi-conducteur, E_g est la largeur de la bande interdite, δV_{fc} mesure la différence d'énergie entre E_c et E_F, où E_c est l'énergie du minimum de la bande de conduction ; E_v est l'énergie du maximum de la bande de valence.
interface idéale : à l'équilibre la chute de tension n'existe que dans le matériau ($V_H^o \neq 0$), elle vaut V_{sc}^o et s'étend sur une distance w. V_{fb}^o est le potentiel de bandes plates. Sous illumination $\delta V_H \simeq 0$.
interface réelle : à l'équilibre la chute de tension se répartit dans les deux phases : $V_H^o \neq 0$, et V_{sc}^o est plus petit que dans le figure 4a. Sous illumination, le piégeage de trous en surface décale généralement les bords de bandes d'une quantité δV_H.

$$N_D = N_c \exp - \left(\frac{E_c - E_F}{kT}\right)$$

$$N_A = N_v \exp - \left(\frac{E_F - E_v}{kT}\right) \qquad (10)$$

où N_c et N_v sont respectivement les densités effectives d'états au bas de la bande de conduction et au sommet de la bande de valence. E_c et E_v, les niveaux des bandes de conduction et de valence dans le volume du semi-conducteur. En pratique, si $N_D \gg N_A$, le semi-conducteur est de type n et de dopage N_D (cas de la figure 4).

1. 2. 2. Capacité de la jonction semi-conducteur / électrolyte

Comme nous l'avons vu plus haut, le potentiel se répartit dans les deux phases et la surtension peut se décomposer en :

$$\eta_{sc} = \delta V_{sc} + \delta V_H \qquad (11)$$

où η_{sc} est défini dans l'équation 5 et δV_{sc} et δV_H sont donnés par :

$$\delta V_H = V_H - V_H^o \qquad (12)$$

$$\delta V_{sc} = V_{sc} - V_{sc}^o \qquad (13)$$

Dans le cas de la jonction idéale, $\delta V_H \cong 0$, sauf si l'on polarise la jonction en régime d'accumulation (voir plus loin).

En tenant compte de l'électroneutralité entre la charge d'espace dans le solide Q_{sc} et dans l'électrolyte Q_H ($Q_{sc} + Q_H = 0$), on montre que la capacité interfaciale totale s'exprime alors par la mise en série de la capacité due à la charge d'espace dans le semi-conducteur et de celle de la couche de Helmholtz [1-4] :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} \qquad (14)$$

où C_{sc}, la capacité du semi-conducteur, et C_H sont définies par :

$$C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{dV_{sc}} ; \qquad C_H = \frac{dQ_{sc}}{dV_H} \qquad (15)$$

L'expression de C_{sc} se calcule à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann dans le semi-conducteur [3]. On peut distinguer deux régimes principalement rencontrés en électrochimie (Figure 5).

En régime de dépletion ($V_{sc} > 3 \frac{kT}{e}$), on montre que la capacité du semi-conducteur est reliée à la chute de potentiel V_{sc} par la relation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e\varepsilon\varepsilon_o N_D} (V_{sc} - \frac{kT}{e}) \qquad (16)$$

La zone de charge d'espace se comporte comme un condensateur plan, d'épaisseur w, et on a alors : $C_{sc} = \varepsilon_o \varepsilon / w$. On en déduit les expressions de w et de Q_{sc} :

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_o \varepsilon}{eN_D} (V_{sc} - \frac{kT}{e})} \qquad (17)$$

$$Q_{sc} = \sqrt{2\varepsilon_o \varepsilon e N_D (V_{sc} - \frac{kT}{e})} \qquad (18)$$

On peut donner un ordre de grandeur en prenant par exemple de l'arseniure de gallium (GaAs) pour lequel $\varepsilon = 13,1$, avec un taux de dopage de 10^{16} cm^{-3}. A l'équilibre la courbure des bandes V_{sc}^o vaut typiquement 1 V ; dans ces conditions, $Q_{sc}^o = 6\ 10^{-2} \mu C.cm^{-2}$ et la chute de potentiel

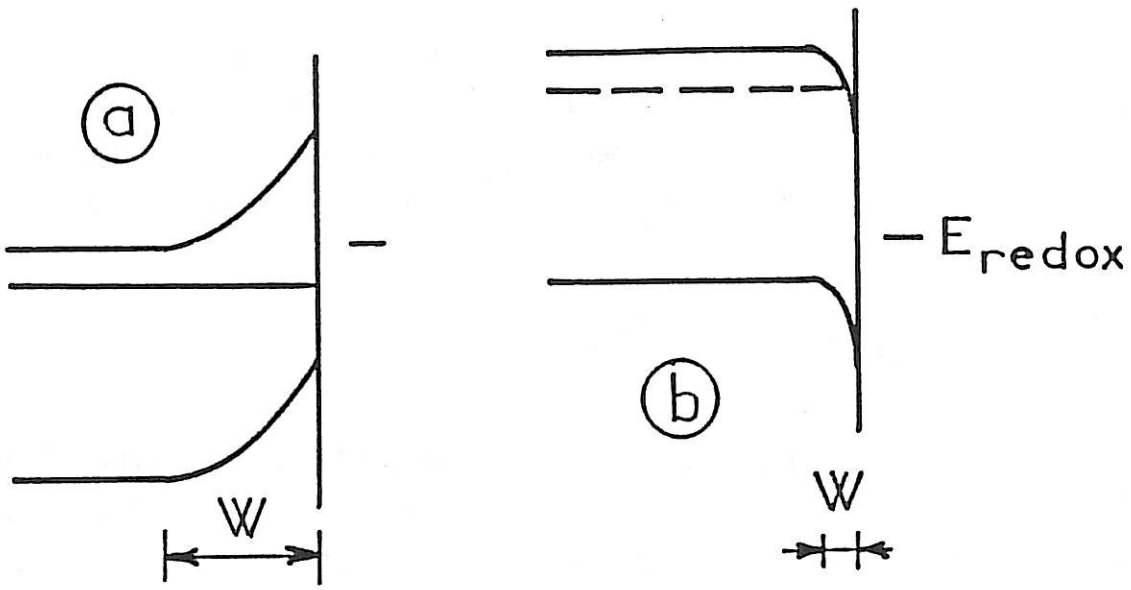


Figure 5 : Visualisation des deux principaux régimes de polarisation d'une jonction semi-conducteur/électrolyte (cas d'une électrode de type n). (a) déplétion ; (b) accumulation.

dans la couche V_H^o = 6 mV. Comme Q_{sc} reste de l'ordre de quelque 10^{-2} $\mu C.cm^{-2}$ en régime de déplétion, on en déduit que les variations de V_H sont négligeables devant celles de V_{sc} : les bords de bandes d'énergie du semi-conducteur sont fixes relativement au niveau de référence en solution lorsque l'on modifie le potentiel appliqué V (Figure 4). Comme le montre la figure 4, on peut relier les différentes chutes de potentiel à l'interface par :

$$V - V_{fb}^o = V_{sc} + \delta V_H \qquad (19)$$

où V_{fb}^o est le potentiel de bandes plates pour la jonction idéale : c'est la valeur de la différence de potentiel qu'il faut appliquer, par rapport à la référence, à la jonction pour obtenir V_{sc} = 0. DE GRYSE et al [11] ont montré que si l'on tient compte de δV_H ($\cong$ 0) la capacité totale de la jonction s'exprime par :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon_o \epsilon N_D}\left(V - V_{fb}^o - \frac{kT}{e}\right) + \frac{1}{C_H^2} \qquad (20)$$

L'expression 20 montre que l'extrapolation de la courbe $C^{-2}(V)$ en $C^{-2}(V) = 0$ (Figure 6) donne la valeur du potentiel de bandes plates, ce qui permet de déterminer la position des bords de bandes à la surface en tenant compte de la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction, $\delta V_{fc} = \frac{kT}{e} \ln(N_c/N_D)$, pour une électrode de type n (Figure 4).

En régime d'accumulation les porteurs majoritaires sont attirés vers la surface par le champ électrique car la courbure de bandes s'est inversée (Figure 5). L'épaisseur de la charge d'espace est beaucoup plus petite qu'en régime de déplétion et la charge Q_{sc} devient importante. On ne peut plus, dans ces conditions, négliger δV_H : les bords de bandes se déplacent relativement au niveau de la référence en solution. Pratiquement, l'accumulation est difficile à obtenir du fait du glissement des bandes par rapport à la référence en solution. Les résultats présentés dans les chapitres suivants ne concernent que le régime de désertion du semi-conducteur.

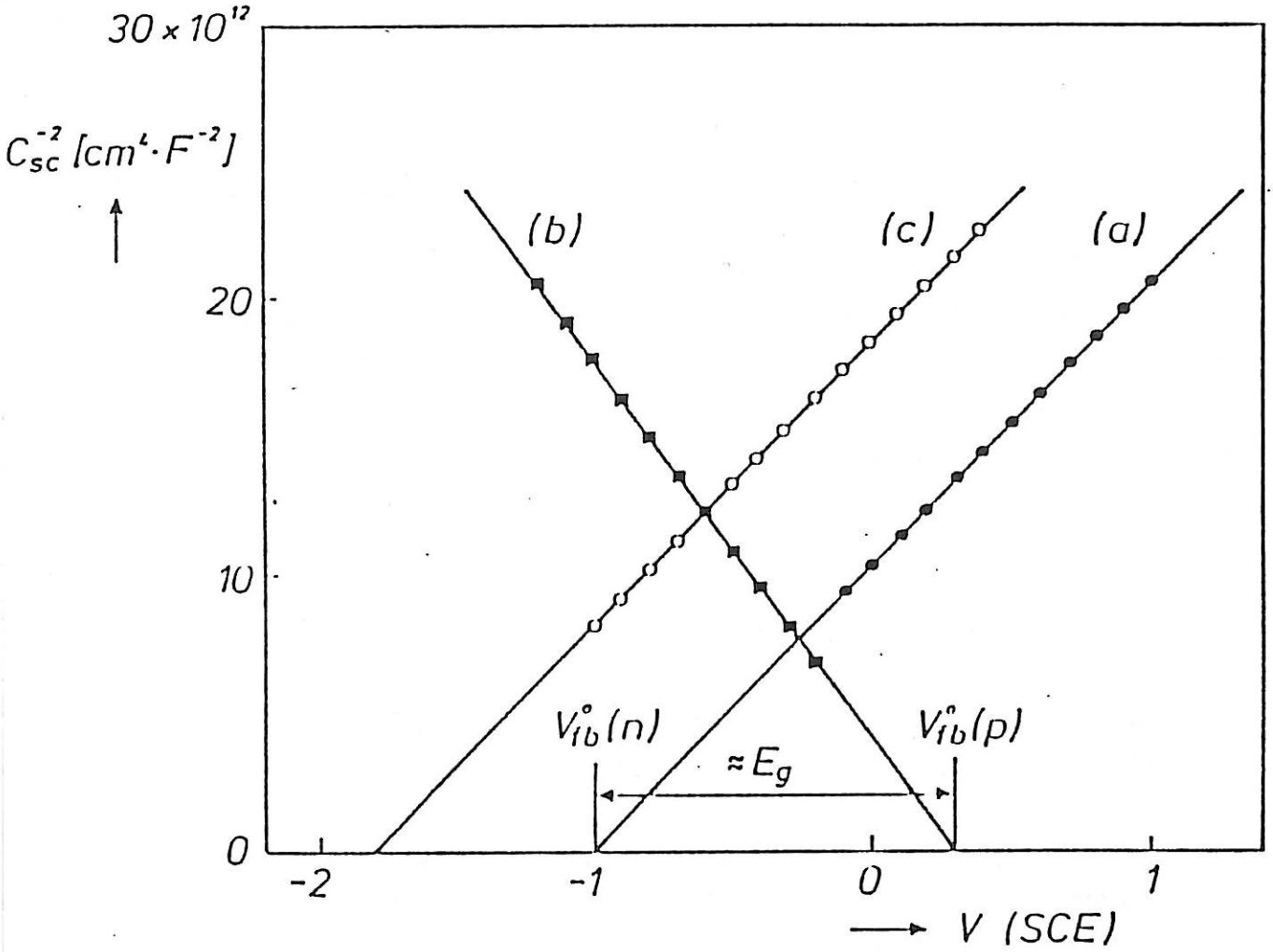


Figure 6 : *Courbes de Mott-Schottky* $C^{-2}(V)$ *pour des électrodes de n- et p- GaAs dans des solutions de différents pH.*
(a) n-GaAs/0,5M H_2SO_4 *; (b) p-GaAs/0,5M* H_2SO_4 *; (c) n-GaAs/0,1M NaOH.*
On remarque que la différence entre les potentiels de bandes plates en milieu acide est pratiquement égale à E_g *(d'après [30]).*

1.2.3. *Transfert de charges à la jonction semi-conducteur / électrolyte*

Dans le cas de l'interface métal/électrolyte le transfert de charges se produisait au voisinage du niveau de Fermi du métal. Dans le cas de l'interface semi-conducteur / électrolyte, le transfert peut se produire soit au niveau de la bande de conduction, soit au niveau de la bande de valence, selon les équations :

$$\begin{aligned} Ox + e(CB) &\rightarrow Red \\ Ox &\rightarrow Red + h(VB) \end{aligned} \qquad (21)$$

où e(CB) et h(VB) désignent respectivement un électron libre dans la bande de conduction et un trou libre dans la bande de valence.

La procédure de calcul des courants de transfert est la même que celle rappelée dans la partie I.1.3., elle revient simplement à substituer les énergies des bords de bandes en surface, E_{cs} (pour la bande de conduction) et E_{vs} (pour la bande de valence), au niveau de Fermi du métal.

Selon que l'on considère un échange avec la bande de conduction, J_{-c}, ou de valence, J_{-v}, les différents courants cathodiques s'expriment alors par :

$$\begin{aligned} J_{-c} &= ek_{cc}C_{Ox}n_sD_{Ox}(E_{cs}) \\ J_{-v} &= ek_{vc}C_{Ox}N_vD_{Ox}(E_{vs}) \end{aligned} \qquad (22)$$

où k_{cc} et k_{vc} sont des constantes de vitesse. Le courant cathodique est la somme des deux contributions :

$$J_- = J_{-c} + J_{-v} \tag{23}$$

Pour le courant anodique on obtient de la même manière :

$$J_+ = eN_c C_{Red} k_{ca} D_{Red}(E_{cs}) + ep_s C_{red} k_{va} D_{Red}(E_{vs}) \tag{24}$$

Selon la théorie développée par Gerischer, les constantes cinétiques peuvent s'exprimer par [12] :

$$\begin{aligned} k_{cc} &= \sigma_{cc}\, v\, d \sqrt{\frac{kT}{\pi\lambda}} \\ k_{vc} &= \sigma_{vc}\, v\, d \sqrt{\frac{kT}{\pi\lambda}} \\ k_{ca} &= \sigma_{ca}\, v\, d \sqrt{\frac{kT}{\pi\lambda}} \\ k_{va} &= \sigma_{va}\, v\, d \sqrt{\frac{kT}{\pi\lambda}} \end{aligned} \tag{25}$$

Les différents σ désignent des sections efficaces de capture pour un électron ou pour un trou selon la charge transférée, v la vitesse thermique d'un électron ou d'un trou, d l'épaisseur de la barrière traversée par effet Tunnel. Il faut remarquer que si $\delta V_{sc} \gg \delta V_H$, les densités d'états D_{Ox} et D_{Red} sont indépendantes du potentiel appliqué car les bandes sont fixées relativement à la solution. Le courant dépend alors de la tension appliquée uniquement par l'intermédiaire des densités d'électrons ou de trous libres à la surface, n_s et p_s (équation 9).

I.3. LA JONCTION SEMI-CONDUCTEUR / ELECTROLYTE REELLE

I.3.1. Effet d'une charge de surface

Pratiquement, la jonction idéale ne se rencontre que très rarement dans la réalité. Le plus souvent, les faits expérimentaux montrent l'existence d'une charge à la surface du semi-conducteur . Son origine peut être divisée en deux catégories principales qui peuvent néanmoins se recouvrir. La première regroupe toutes les charges que l'on peut associer à des états de surface (liaisons pendantes, interactions avec des ligands en solution). La seconde regroupe les charges d'adsorption et est d'origine chimique. La charge portée par la surface peut vite devenir grande devant Q_{sc} (qui est de l'ordre de 10^{-2} $\mu C \cdot cm^{-2}$). En effet, sur une surface cristalline qui comporte environ 10^{15} atomes par cm^2, il suffit que 1 % d'entre eux présentent une liaison brisée, par exemple, pour engendrer une charge de l'ordre de 1 $\mu C \cdot cm^{-2}$. De même, des espèces adsorbées peuvent générer une charge importante : le cas le plus connu jusqu'à présent est celui de l'adsorption des ions OH^- qui provoque la dépendance du potentiel de bandes plates avec le pH (Figure 6) .

L'électroneutralité à l'interface faisant maintenant intervenir la charge de surface Q_s, la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz s'écrit initialement :

$$V_H = \frac{(Q_{sc}^o + Q_s^o)}{C_H} \simeq \frac{Q_s^o}{C_H} \qquad (26)$$

et le potentiel de bandes plates devient (Figure 4b) :

$$V_{fb} = V_{fb}^o + \frac{Q_s}{C_H} \qquad (27)$$

où V_{fb}^{o} serait le potentiel de bandes plates si la jonction était idéale. Comme le montre l'équation 27 , à l'équilibre dans le cas idéal ($Q_s = 0$), V_{fb} est indépendant du potentiel Redox. Généralement le contraire est observé. En effet, on constate une dépendance linéaire du potentiel de bandes plates en fonction du potentiel Redox d'une solution non aqueuse en contact avec le semi-conducteur [13-16]. Ce phénomène est comparable à celui de l'accrochage du niveau de Fermi dans les jonctions semi-conducteur/métal [17] : lorsque Q_s^o devient >> Q_{sc}^o, la courbure de bandesà l'équilibre V_{sc}^o est indépendante du potentiel Redox. Le problème de l'accrochage du niveau de Fermi est plus complexe en milieu aqueux car plusieurs réactions interfaciales sont possibles (notamment la corrosion du matériau). Nous reviendrons en détail sur cette question au chapitre V.

Sachant que les états de surface se remplissent d'électrons lorsque le niveau de Fermi est supérieur à l'énergie de ces états (la distribution énergétique de ces états dans la bande interdite du semi-conducteur peut être plus ou moins étendue), on s'attend à ce que la charge Q_s dépende du potentiel appliqué. La conséquence en sera la déformation des courbes $C^{-2}(V)$. Comme le montre la figure 7, lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel V_1 (pour un semi-conducteur de type n), la courbure de bandesest grande et le niveau de Fermi est situé en dessous de l'état qui reste vide tant que $V > V_1$: la situation est bien décrite par l'équation 20, et $C^{-2}(V)$ reste linéaire. Dès que $V < V_1$, le niveau de Fermi rencontre les états de surface qui se remplissent, et la charge de surface devient plus négative (gain d'électrons) : la courbe $C^{-2}(V)$ se décale vers ces potentiels négatifs. Lorsque $V < V_2$, tous les états sont chargés, la courbe $C^{-2}(V)$ redevient linéaire car Q_s = cte, mais se trouve décalée de la quantité $\delta V_H = \delta Q_s / C_H$.

Notons que le remplissage des états de surface peut être contrôlé par le niveau du couple Redox et/ou les porteurs minoritaires photogénérés. Dans ce cas la dépendance de Q_s avec le potentiel appliqué n'est plus en

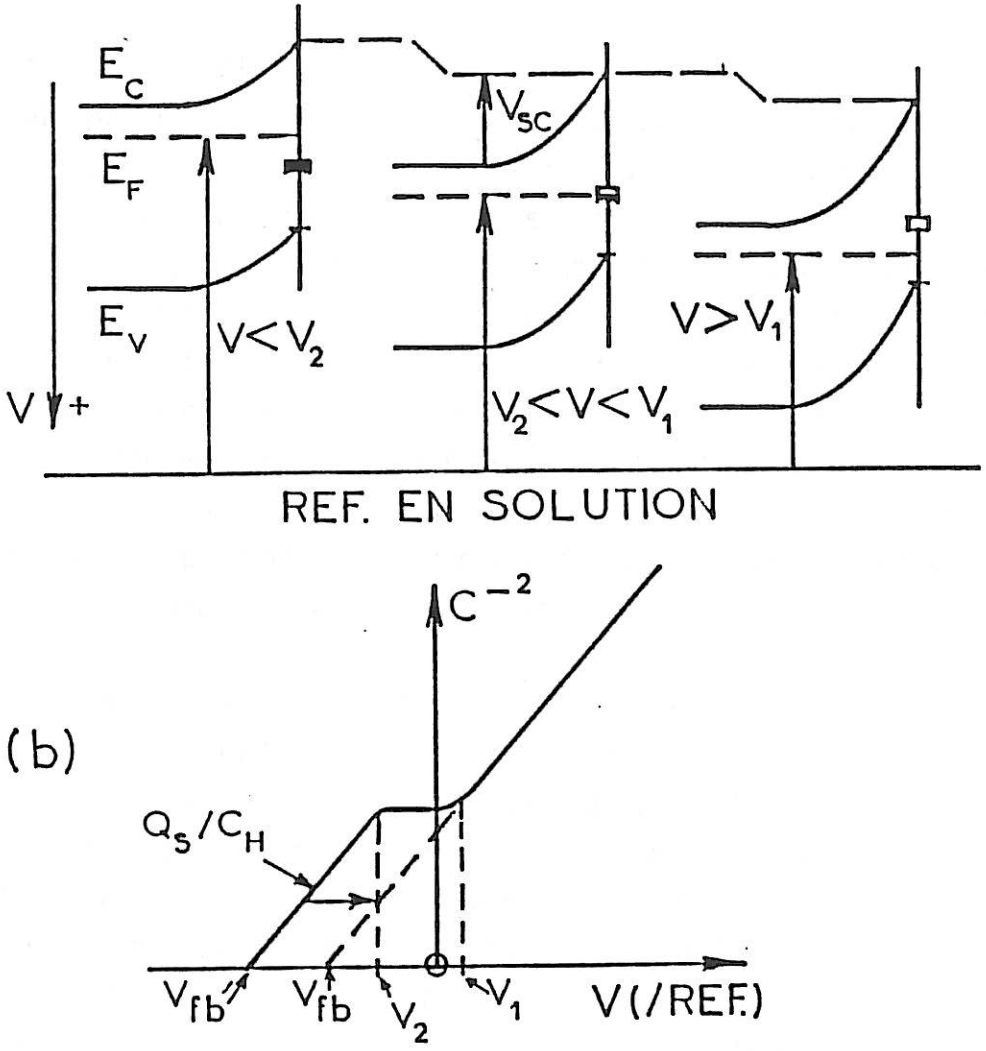


Figure 7 : L'interface semi-conducteur (type n) / électrolyte non idéale. On suppose qu'il existe un état de surface localisé, E_s, et que le niveau de Fermi de l'électrode correspond exactement avec E_s lorsque le potentiel appliqué est V_1. Si E_s est en-dessous de E_F, l'état est plein et la courbe $C^{-2}(V)$ est linéaire pour $V < V_2$. Lorsque E_F est au-dessous, E_s est vide et la courbe $C^{-2}(V)$ est encore linéaire tant que $V > V_1$. Entre V_1 et V_2, les bandes glissent progressivement avec les phénomènes de population/dépopulation dans l'état E_s et la courbure V_{sc} reste constante (la courbe de Mott-Schottky présente un plateau pour ces potentiels).

relation directe avec la position du niveau de Fermi dans le semi-conducteur. Il peut exister un décalage apparent non négligeable dont il faut tenir compte. Dans le cas contraire, on ferait une erreur sur la position réelle des bords de bandes d'énergie et des états de surface à partir de la courbe $C^{-2}(V)$ [18].

Il est possible que les états de surface participent au transfert de charges. L'expression des courants de transfert s'obtient simplement en remplaçant E_{cs} ou E_{vs} par E_S (l'énergie de l'état de surface relativement à la référence en solution) dans l'équation 22 :

$$J_{-s} = ek_{sc}NfC_{Ox}D_{Ox}(E_s)$$
$$J_{+s} = ek_{sa}N(1-f)C_{Red}D_{Red}(E_s) \qquad (28)$$

où l'indice - (+) désigne un courant cathodique (anodique) comme précédemment. N est la densité d'états de surface et f leur taux de remplissage (f est compris entre 0 et 1). f peut être obtenu par une mise en équation des différents échanges intervenant entre la solution et le matériau, ainsi qu'entre les états de surface et les bandes d'énergie du semi-conducteur[19-21].

Contrairement à ce qui se produit avec une jonction idéale, l'équation 27 implique que les bords de bandes du semi-conducteur ne sont plus indépendants du potentiel appliqué. E_{vs}, E_{cs} et E_s se décalent avec la polarisation d'une quantité $e\delta V_H$ et l'on obtient :

$$E_{cs} = E_{cso} - e\delta V_H$$
$$E_{vs} = E_{vso} - e\delta V_H \qquad (29)$$
$$E_s = E_{so} - e\delta V_H$$

En reportant les équations 29 et celles donnant les densités d'états en solution (équations 1a et 1b), on peut faire dans certains cas un développement limité du même type que celui utilisé pour le calcul du transfert de charges à la jonction métal/électrolyte (équation 6). En effet, si $|\delta V_H| \ll |E^o_{vs} - E_{Ox}| = |E^o_{vs} - E_{Redox} - \lambda|$, on trouve :

$$D_{Ox}(E_{vs}) = D_{Ox}(E_{vso}) \exp \left[\frac{e\delta V_H}{2\lambda kT} (E_{vso} - E_{Redox} - \lambda)\right] \qquad (30a)$$

et pour $|\delta V_H| \ll |E_{vs} - E_{Red}| = |E_{vs} - E_{Redox} + \lambda|$:

$$D_{Red}(E_{vs}) = D_{Red}(E_{vso}) \exp \left[\frac{e\delta V_H}{2\lambda kT} (E_{vso} - E_{Redox} + \lambda)\right] \qquad (30b)$$

En posant : $a = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E_{vso} - E_{Redox}}{\lambda}\right)$

et $b = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_{vso} - E_{Redox}}{\lambda}\right)$:

$$D_{Ox}(E_{vs}) = \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda kT}} \exp \left(-\frac{b^2\lambda}{kT}\right) \exp \left(-\frac{be\delta V_H}{kT}\right) \qquad (31a)$$

$$D_{Red}(E_{vs}) = \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda kT}} \exp \left(-\frac{a^2\lambda}{kT}\right) \exp \left(\frac{ae\delta V_H}{kT}\right) \qquad (31b)$$

avec $a + b = 1$.

Le même type de développement est applicable aux densités $D_{Red}(E)$ et $D_{Ox}(E)$ au voisinage des énergies E_{cs} et E_s. Les équations 31 montrent clairement que le déplacement des bandes δV_H active le transfert de charges à l'interface semi-conducteur / électrolyte et joue un rôle équivalent à celui de la surtension de l'électrode métallique. Ce concept a été introduit par LINCOT [21] et CHAZALVIEL [22] et sera étendu dans la suite de ce mémoire.

I.3.2. Phénomènes de transport de charges

I.3.2.1. Les différentes composantes du courant

Le but de cette partie est d'introduire les différents courants et leurs variations avec le potentiel appliqué à la jonction semi-conducteur / électrolyte.

a. La jonction semi-conducteur / électrolyte dans l'obscurité

En dehors du transfert de charges avec le couple Redox (voir § I.2.3.), il existe deux autres types de courant (on suppose pour l'instant que le potentiel Redox est situé dans la bande interdite du semi-conducteur).

(i) La réduction du proton ($H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$). Ce courant est proportionnel à n_s, la densité des électrons en surface. Il devient important lorsque l'on diminue la courbure des bandes sur un semi-conducteur de type n (cf. équation 10), c'est-à-dire pour V voisin de V_{fb} (voir figure 8a). Sur une électrode de type p, on verra qu'il faut éclairer pour obtenir la réduction du solvant (sinon $n_s \simeq 0$) .

(ii) La dissolution du matériau qui a pour origine la capture des trous du semi-conducteur dans des liaisons de surface. La capture d'un trou étant équivalente au départ d'un électron, lorsque tous les électrons ont

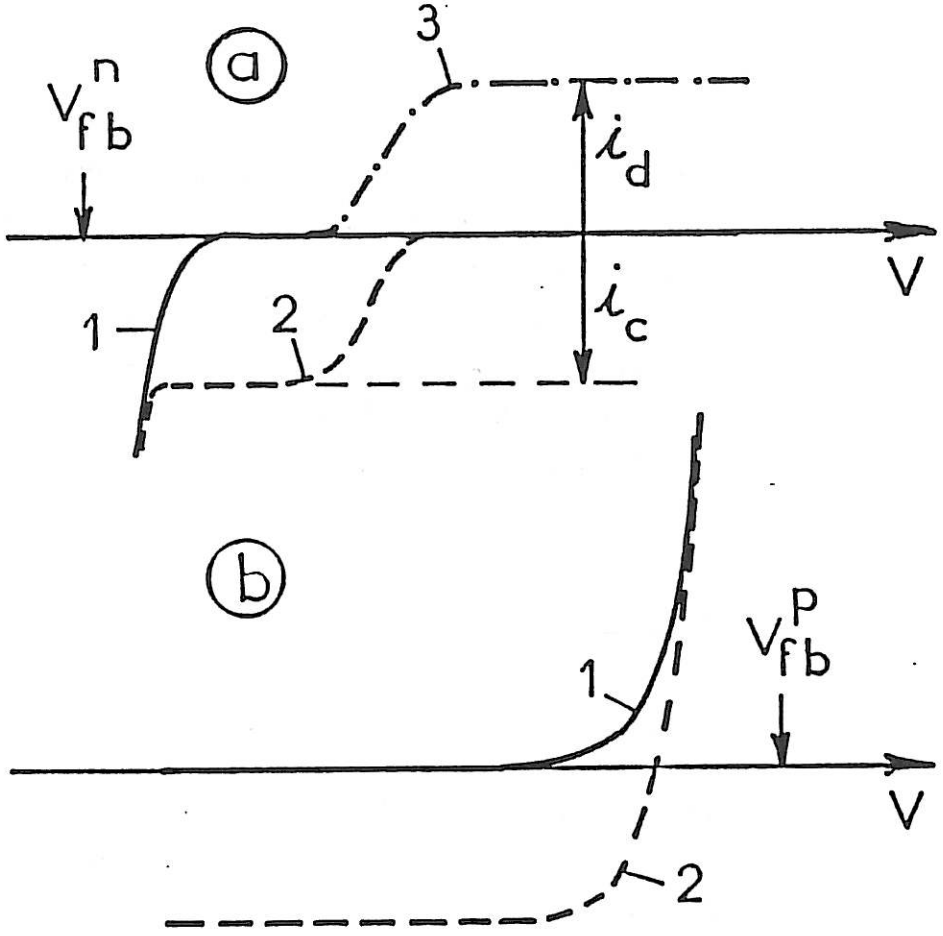


Figure 8 : *Caractéristiques i-v typiques d'une jonction semi-conducteur/électrolyte dans différents cas.*
(a) Electrode de type n : (1) électrolyte indifférent ou cas d'un couple redox peu oxydant : le courant cathodique (direct) correspond à la réduction du solvant (dégagement de H_2) et/ou du couple redox respectivement ; (2-3) solution très oxydante : (3) est la courbe virtuelle représentant la dissolution du matériau (en régime de déplétion). Généralement $i_d = - i_c$.
(b) Electrode de type p : (1) électrolyte indifférent ou cas d'un couple redox peu oxydant : le courant anodique (direct) correspond à la dissolution du matériau et/ou du couple redox respectivement ; (2) solution très oxydante.

quitté la liaison celle-ci est brisée. Quand toutes les liaisons sont brisées ou remplacées par d'autres avec des ligands en solution (par exemple OH^-), les atomes de surface sont susceptibles de passer dans la solution (voir figure 9). Le courant de dissolution anodique croît avec la densité de trous en surface ; celle-ci est d'autant plus grande que la courbure des bandes est petite sur un semi-conducteur de type p car les trous sont les porteurs majoritaires (voir figure 8b). Sur une électrode de type n, la corrosion est faible car $p_s \simeq 0$, sauf si l'on éclaire la jonction (voir plus loin).

Les caractéristiques courant-tension peuvent s'écrire sous la forme (pour un SC de type n) :

$$J = J_o \left(\exp \frac{eU}{nkT} - 1 \right) \qquad (32)$$

où $U = V^o_{sc} - V_{sc}$ est la surtension appliquée dans le semi-conducteur, n le facteur d'idéalité, et J_o un préfacteur qui dépend de la cinétique et de la hauteur de barrière [5]. L'expression 32 est analogue à celle obtenue avec des jonctions solides, le terme J_o ayant pour origine, dans les diodes Schottky (métal / semi-conducteur), l'émission thermoionique [17]. Dans le cas des jonctions semi-conducteur / liquide, l'expression de J_o peut être beaucoup plus complexe, surtout dans le cas de la dissolution d'une électrode de type p. n, le coefficient d'idéalité, peut rendre compte du déplacement des bandes et vaut 1 lorsque la jonction est idéale.

b. Injection des trous dans le semi-conducteur

Par opposition au paragraphe précédent, le potentiel Redox est situé dans la bande de valence. C'est le cas des couples Redox très oxydants. Le recouvrement entre la distribution $D_{Ox}(E)$ et l'énergie de la bande de valence en surface est bon et des trous sont injectés dans la bande de valence depuis la solution. Le courant d'injection de trous J_{-v} (voir équation 22) peut être contrôlé par la diffusion si la cinétique est suffisamment rapide. J_{-v} s'écrit alors :

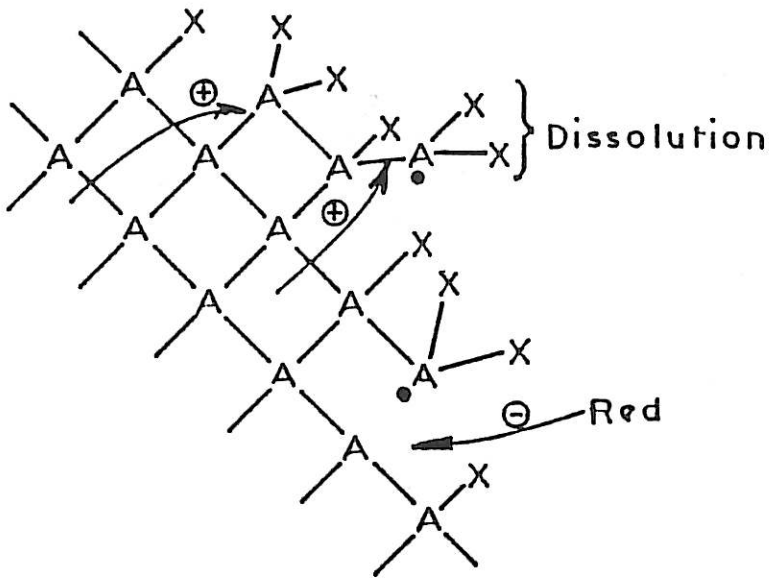


Figure 9 : Représentation schématique de la dissolution d'un semi-conducteur élémentaire. On observe la capture de trous dans des liaisons de surface et l'intervention de ligands depuis la solution (d'après [5]).

$$J_{-v} = \frac{J1}{1 + (J_1 / e\, N_v k_{va} C_{Ox} D_{Ox}(E_{vs}))} \qquad (33)$$

où J_1 est le courant limite de diffusion pour l'injection et est donné par :

$$J_1 \propto C_{Ox} \sqrt{\Omega} \qquad (34)$$

où Ω est la vitesse de rotation de l'électrode.

Le courant d'injection de trous est indépendant de la différence de potentiel appliqué .

Dans ces conditions particulières les caractéristiques i-v de la jonction sont décrites dans la figure 8. Si le semi-conducteur est de type n, le champ électrique en régime de déplétion est dirigé vers la surface et retient les trous au voisinage de la surface. Ceux-ci sont alors capturés par les liaisons de surface, donnant lieu au mécanisme de dissolution décrit plus haut. Le courant de dissolution est un courant de sortie de trous sous forme de produits de décomposition qui compense le courant d'injection : le courant total est nul comme le montre la figure 8a (courbe 2). Lorsque V se rapproche de V_{fb}, la courbure de bande diminue. La densité d'électrons à la surface augmente, ce qui permet principalement la réduction des espèces oxydantes qui voient leur concentration interfaciale diminuer. Quand on atteint le palier de diffusion la corrosion devient nulle car $C_{ox} = 0$ à l'interface. Pour des potentiels plus négatifs on retrouve la réaction de dégagement d'hydrogène.

Si le semi-conducteur est de type p, le champ électrique en régime de déplétion est tourné vers le volume. Les trous sont alors évacués vers l'intérieur du semi-conducteur, ce qui empêche la dissolution, et on observe un courant cathodique indépendant du potentiel en régime de déplétion (voir figure 8b). Lorsque V_{sc} diminue (ou V devient plus positif), la densité de trous p_s augmente et le courant d'injection est progressivement compensé par la dissolution de l'électrode (courbe 2, Fig. 8b).

c. Le photocourant

L'illumination d'un semi-conducteur entraîne la génération de paires électron-trou. Dans la zone de charge d'espace, celles-ci sont séparées par le champ électrique qui y règne et les porteurs minoritaires sont drainés vers la surface par le champ électrique. Pour un semi-conducteur de type n, le photocourant est un courant de trous ; il s'exprime par la formule de Gärtner [23] :

$$J_G = q\phi_o \left(1 - \frac{\exp(-\alpha w)}{1 + \alpha L_p}\right) \qquad (35)$$

L_p est la longueur de diffusion des trous en volume, α le coefficient d'absorption du semi-conducteur (α dépend de la longueur d'onde) et ϕ_o le flux lumineux entrant dans le semi-conducteur (en tenant compte des réflexions de surface). Le photocourant dépend de la courbure de bande et donc du potentiel appliqué (voir figure 10) par l'intermédiaire de l'épaisseur de la zone de charge d'espace w qui est proportionnelle à $\sqrt{V_{sc}}$ (Cf. équation 17). On devrait donc observer un photocourant dès que l'on s'écarte de V_{fb} (figure 10). Expérimentalement le photocourant démarre pour des courbures de bandes pouvant atteindre 0,5 Volt sur certains matériaux (p-GaAs par exemple [19]). Ce retard provient de phénomènes de recombinaison des porteurs minoritaires (voir paragraphe suivant) et aussi de la cinétique interfaciale. Notons que le photocourant sur une électrode de type n résulte de la compétition entre la dissolution anodique et la réaction Redox. Sur une électrode p, il y a compétition entre la réduction du solvant, le courant Redox et la dissolution cathodique dans certains cas .

d. Le courant de recombinaison

Une partie du retard du photocourant s'explique par l'annihilation des paires électron-trou par le mécanisme de recombinaison . Celles-ci peuvent avoir lieu dans la zone de charge d'espace et le courant correspondant s'écrit [24] :

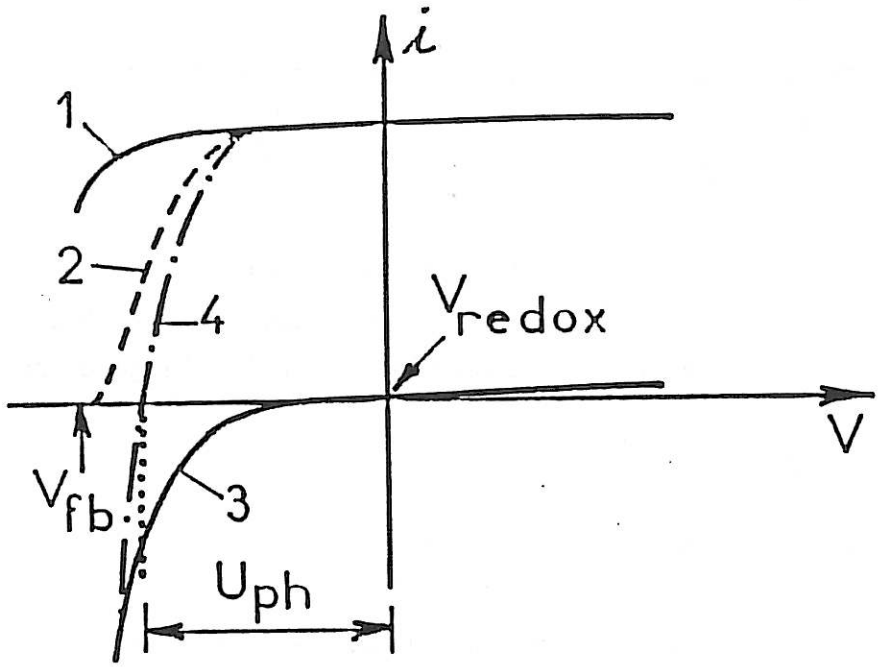


Figure 10 : *Caractéristiques i-v d'une jonction semi-conducteur (type n) / électrolyte sous illumination.*
(1) photocourant selon l'équation de Gärtner.
(2) photocourant généralement observé (recombinaisons incluses).
(3) courant direct.
(4) courant total traversant la jonction.

$$J_{sc}^{R} = \frac{en_i w}{2\tau} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) \qquad (36)$$

où n_i est la concentration intrinsèque d'impuretés dans le matériau, et τ la durée de vie d'un trou. L'ordre de grandeur du préfacteur est de 1 $\mu A/cm^2$. Les autres paramètres ont été définis plus haut.

Si les recombinaisons se produisent sur des états de surface, celles-ci donnent lieu à un courant de recombinaison de surface J_s qui s'exprime, dans le cas de recombinaison sur la charge de surface Q_s, par [21] :

$$J_s^{R} = n_s Q_s k_{rs} \qquad (36bis)$$

où k_{rs} est une constante cinétique.

Les courants de recombinaison de surface et en volume sont négligeables si la courbure des bandes augmente, car la densité de porteurs majoritaires devient très petite (équation 36 bis) et U devient $\cong 0$ ou négatif. Pour les faibles V_{sc}, J_{sc}^{R} devient petit devant le courant direct (équation 32) car il varie en exp(eU/2kT).

I.3.2.2. *Le courant total de la jonction, stabilité et photopotentiel*

Lorsqu'une jonction comportant un électrolyte Redox est illuminée, le courant total de la jonction résulte en principe de la superposition de tous les courants. On a alors (voir équation 32) :

$$J = J_{ph} - J_o \left(\exp\left(\frac{eU}{nkT}\right) - 1\right) \qquad (37)$$

avec $$J_{ph} = J_G - J_s^{R} - J_{sc}^{R} \qquad (38)$$

On définit le photopotentiel comme la valeur de U pour laquelle J = 0, c'est-à-dire (voir figure 10) :

$$U_{ph} = \frac{nkT}{e} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_o} + 1\right) \qquad (39)$$

J_o dépend aussi de V_{sc}^{o}, la courbure de bande à l'équilibre. Pour une diode Schottky la mesure du photopotentiel est un moyen de déterminer la

hauteur de barrière. Dans une jonction semi-conducteur / électrolyte, il faut pouvoir rendre compte de toutes les cinétiques qui figurent dans J_o, ce qui rend les mesures de photopotentiel difficiles à interpréter. Notons qu'en général J_o est nettement plus petit avec une jonction liquide, ce qui explique que l'on observe des photopotentiels plus importants qu'avec des jonctions solides [5].

Il reste à définir un paramètre important de la jonction : sa stabilité. Il concerne principalement les photoanodes où il y a compétition entre la réaction Redox et la dissolution. Si la cinétique de transfert Redox est plus rapide que celle de dissolution, l'électrode est stable.(La photoanode n'est pas déteriorée par la dissolution). On définit alors le coefficient de stabilité, s, comme le rapport entre le courant d'oxydation et le courant anodique total :

$$s = \frac{J_{+v}}{J_{ph}} \qquad (40)$$

où J_{ph} est la somme des courants Redox (J_{+v}) et de dissolution. Le coefficient de stabilité varie entre 0 (lorsque la dissolution est très grande devant l'oxydation) et 1 lorsque l'électrode est complètement stabilisée. Nous avons vu que les courants étaient activés par le déplacement, le coefficient de stabilité est donc fonction du déplacement de bandes pour une jonction donnée. ALLONGUE et CACHET ont montré [25] que la stabilité pouvait être caractérisée par le déplacement des bords de bandes : plus le déplacement est petit et meilleure est la stabilité.

I.4. EQUIVALENCE ENTRE SEMI-CONDUCTEURS DE TYPE n ET p POUR LE TRANSFERT DE CHARGES

REINEKE et MEMMING [26] ont montré que l'on pouvait interpréter les mécanismes de stabilisation sur des électrodes de type n à partir de la mesure du courant direct sur une électrode de type p, car les réactions interfaciales sont les mêmes sur les deux types d'électrode lorsque les trois conditions suivantes sont remplies (Figure 11) :

(i) A l'équilibre les positions des bords de bande, pour un même matériau, sont les mêmes pour des électrodes de type n et p.

(ii) Toutes les réactions anodiques ne dépendent que de la densité de trous en surface.

(iii) Pour l'électrode de type p, la densité de trous en surface p_s est pratiquement en équilibre avec celle du volume.

L'hypothèse (i) est expérimentalement vérifiée sur GaAs et InP. L'hypothèse (ii) est souvent vérifiée. Cependant, comme plusieurs auteurs l'ont déjà signalé, il peut exister une contribution électronique non négligeable au courant de corrosion, notamment sur InP [27] et GaP [27-28]. On peut donc déjà prévoir des difficultés dans l'application du principe d'équivalence, car le champ électrique interfacial est de sens opposé sur les types n et p. Sur le type p il s'oppose à l'injection des électrons dans la bande de conduction, alors qu'il le favorise sur le type n. Nous reviendrons en détail sur ce point, dans le chapitre III. La troisième hypothèse (iii) est généralement admise dans les calculs des courants dans les jonctions semi-conducteur/métal et semi-conducteur/électrolyte, où l'on considère que le niveau de Fermi des porteurs majoritaires est plat dans toute la zone de charge d'espace.

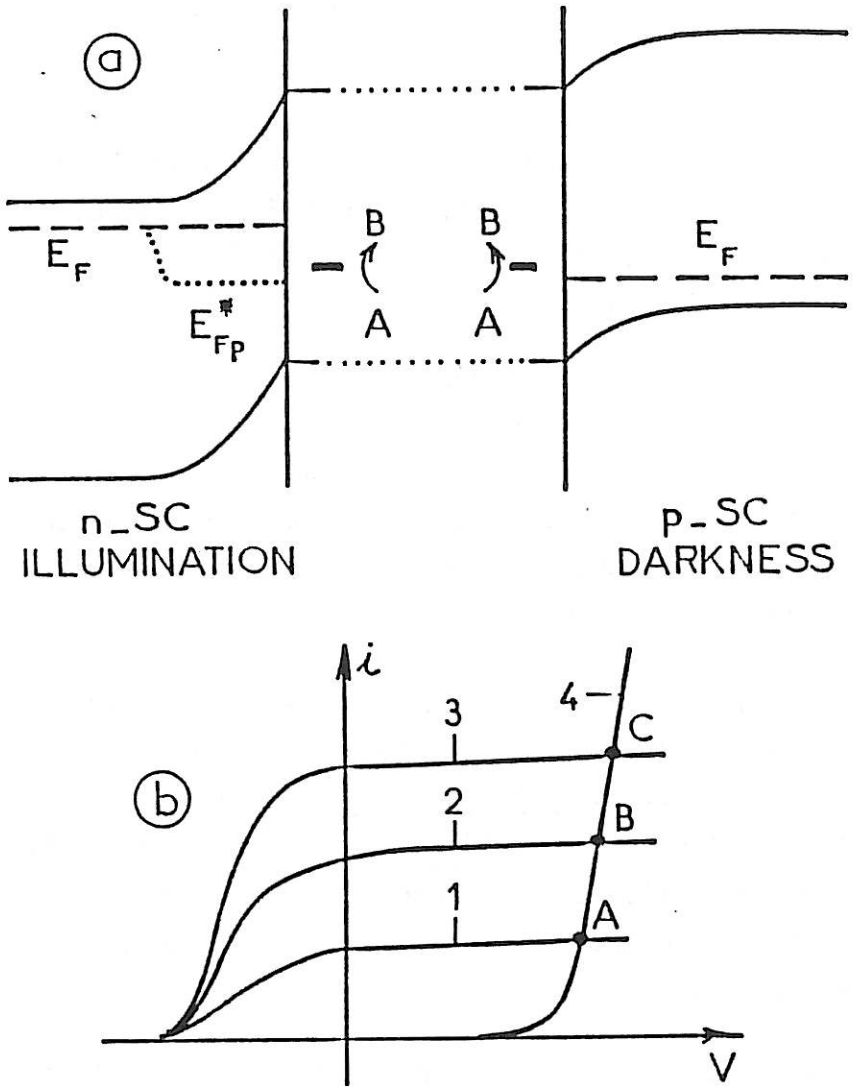


Figure 11 : *(a) Principe d'équivalence entre semi-conducteur de type n et p. Sous illumination, le quasi-niveau de Fermi des trous E^*_{Fp} représente la photogénération des porteurs minoritaires dans le semi-conducteur de type n. Pour l'électrode de type p, E_F est le niveau de Fermi et donne directement la densité de trous p_s. Si les 4 conditions définies dans le texte sont remplies, $E^*_{Fp} = E_F$ lorsque les deux interfaces sont traversées par le même courant.*
(b) Courbes de photocourant schématiques (1-3) et de courant direct (4) pour les électrodes de type n et p respectivement. Pour utiliser le principe d'équivalence entre les deux types d'électrodes il faut ajuster le photocourant de saturation et le courant direct (points A-C).

REINEKE et MEMMING ont développé cette approche pour évaluer la position du quasi-niveau de Fermi des trous E_F^* sous éclairement pour un semi-conducteur de type n. La connaissance de $E_{F_p}^*$ permet ainsi d'exprimer la densité de trous sous éclairement :

$$p_s^* = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_{F_p}^*}{kT}\right) \qquad (41)$$

Si les trois conditions mentionnées plus haut sont satisfaites pour un courant donné, la concentration des trous en surface est identique pour une électrode de type n ou p.

Lorsqu'il existe des recombinaisons (en volume ou en surface), le courant associé diminue le photocourant sur le type n et augmente le courant direct sur le type p. Le principe d'équivalence ne peut donc s'appliquer que si les recombinaisons sont négligeables. C'est-à-dire qu'il faut considérer la région de saturation dans le courbe $i_{ph}(V)$ et des potentiels correspondants à de faibles courbures de bandes pour la courbe i(V) (voir figures 10 et 8b dans I.3.2.1.).

Pour utiliser le principe d'équivalence, il faut donc ajuster soit l'intensité lumineuse sur la photoanode, soit le potentiel appliqué à l'électrode de type p pour avoir l'égalité (Figure 11b) :

$$i_{ph}^n = i_d^p(V) \qquad (42)$$

où i_{ph}^n représente le photocourant sur le plateau de saturation sur l'électrode de type n, et $i_d^p(V)$ le courant direct sur celle de type p.

Nous verrons dans les chapitres suivants qu'il existe une relation étroite entre i_{ph}^n et le déplacement des bandes du semi-conducteur sous illumination. Cette dépendance est reliée aux mécanismes interfaciaux (corrosion, stabilisation). On peut donc écrire dans le cadre de l'équation 42 :

$$i_{ph}^n(\delta V_H) = i_d^p(V) \qquad (43)$$

Il suffit alors de mesurer le potentiel correspondant au courant sur l'électrode de type p (c'est-à-dire son niveau de Fermi) pour obtenir une mesure de $E_{F_p}^*$. La figure 11 décrit la situation. S'il existe un

déplacement des bandes identique, le principe de mesure de $E_{F_p}^*$ reste valable, pourvu que le déplacement des bandes soit le même pour les deux types d'électrodes (on verra que ce n'est pas toujours le cas).

Pour une électrode de type p, on peut écrire, d'une manière analogue à l'équation 19 :

$$V_{fb} - V = V_{sc} - \delta V_H \qquad (44)$$

En dérivant par rapport au courant :

$$\frac{\partial V}{\partial i_d^p} = - \frac{\partial V_{sc}}{\partial i_d^p} + \frac{\partial \delta V_H}{\partial i_d^p} \qquad (45)$$

Sachant que $\frac{\partial V_{sc}}{\partial i} = - 60$ mV/dec (selon l'équation 24 ou plus généralement pour une diode polarisée en direct), on s'attend à ce que la pente $\partial V/\partial i$ soit supérieure à 60 mV/dec dès que les bords de bandes glissent avec le courant i. Si l'on se place dans les conditions d'équivalence entre les électrodes de conduction n et p, on a :

$$\frac{\partial \delta V_H}{\partial i} = \frac{\partial \delta V_H}{\partial i_{ph}^n}$$

et l'équation 45 peut se réécrire :

$$\frac{\partial V}{\partial i_d^p} = \frac{\partial \delta V_H}{\partial i_{ph}^n} + \frac{\partial V_{sc}}{\partial i_d^p} \qquad (45bis)$$

et on a l'inégalité :

$$\frac{\partial V}{\partial i_d^p} \geq \frac{\partial \delta V_H}{\partial i_{ph}^n} \qquad (46)$$

REFERENCES DU CHAPITRE I

[1] V.A. MYAMLIN, Y.V. PLESKOV, "Electrochemistry of Semiconductors", Plenum Press, New York (1967).

[2] H. GERISCHER, "Physical Chemistry", Hering W. Jost, D. Henderson Eds, Vol. IV.A, Chap. 5, Academic Press, New York (1970).

[3] S.R. MORRISON, "Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes", Plenum Press, New York (1980).

[4] L.M. PETER, Specialist Periodical Reports, 9, 66 (1984).

[5] R. MEMMING, "Topics in current chemistry", 143, Springer Verlag (1987).

[6] H. GERISCHER, W. EKART, Appl. Phys. Lett., 43, 393 (1983).
H. REISS, A. HELLER, J. Phys. Chem., 89, 4207 (1985).

[7] W. SCHMICKLER, Ber. Bunsengen. Phys. Chem., 92, 1203 (1988).

[8] M.L. ROSINBERG, Thèse d'Etat, Paris (1983).

[9] K.W. FRESE, Jr., J. Chem. Phys., 85, 3911 (1981).

[10] H. GERISCHER, D.M. KOLB and J.K. SASS, Advances In Physics, 27, n° 3, 137 (1978).

[11] R. DE GRYSE, W.P. GOMES, F. CARDON, J. VENNIK, J. Electrochem. Soc., 122, 711 (1975); W.P. GOMES, Ecole d'Hiver "Conversion Photoélectrochimique", Aussois (1984).

[12] H. GERISCHER, Z. Phys. Chem. NF, 27, 48 (1961).

[13] J.N. CHAZALVIEL, T.B. TRUONG, J. Electroanal. Chem., 114, 299 (1980).

[14] (a) A.J. BARD, A.B. BOCARSLY, F.R.F. FAN, E.G. WALTON, M.S. WRIGHTON, J. Am. Chem. Soc., 102, 3671 (1981).

(b) G. NAGASUBRAMANIAN, B.L. WHEELER, A.J. BARD, J. Electrochem. Soc., 130, 1680 (1983).

[15] W.P. GOMES, F. CARDON, Prog. Surf. Sci., 12, 155 (1982).

[16] P. ALLONGUE, H. CACHET, G. HOROWITZ, J. Electrochem. Soc., 131, 2563 (1984).

[17] L.J. BRILLSON, Surf. Sci. Report, 2 (1982).

[18] P. ALLONGUE, H. CACHET, J. Electroanal. Chem., 176, 369 (1984).

[19] J.J. KELLY, R. MEMMING, J. Electrochem. Soc., 129, 720 (1982).

[20] P. ALLONGUE, H. CACHET, J. Electrochem. Soc., 132, 45 (1985).

[21] (a) D. LINCOT, J. VEDEL, J. Phys. Chem., 92, 4103 (1988).

(b) D. LINCOT, Thèse d'Etat, Paris (1984).

[22] J.N. CHAZALVIEL, J. Electrochem. Soc., 129, 963 (1982).

[23] W.W. GÄRTNER, Phys. Rev., 116, 84 (1959).

[24] (a) C.T. SAH, R.N. NOYCE, W. SHOCKLEY, Proc. IRE, 45, 1128 (1957).

(b) C.H. HENRY, A. LOGAN, F.R. MERRITT, J. Appl. Phys., 44, 3530 (1978).

[25] P. ALLONGUE, H. CACHET, Electrochim. Acta, 33, 79 (1988).

[26] R. REINEKE, R. MEMMING, "Photocorrosion Processes for energy and chemicals", D.O. Hall and G. Grassi Editeurs, Elsevier Applied Science (1989) ; 175ème Réunion de l'Electrochemical Society, Los Angeles (mai 1989), résumé n° 351.

[27] A. ETCHEBERRY, B. FOTOUHI, J. GAUTRON, S. PELLETIER, J.L. SCULFORT, J. Electroanal. Chem., 269, 351 (1989).

[28] D. VANMAEKELBERGH, J.J. KELLY, J. Electrochem. Soc., 136, 108 (1989).

[29] J.O'M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY, Modern Electrochemistry, Vol. 2, Plenum Press, New York (1970).

[30] P.H.L. NOTTEN, Thèse PhD, Eindhoven (1989).

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. ELECTRODES SEMI-CONDUCTRICES

Les électrodes semi-conductrices sont réalisées à partir d'échantillons de GaAs ou d'InP monocristallins d'orientation <100>, provenant de M.C.P. Ltd (Royaume-Uni). Les taux de dopage utilisés varient entre $10^{16} cm^{-3}$ et 10^{18} cm^{-3}, la nature des dopants étant le zinc pour le type p et le silicium pour le type n. Pour assurer un contact ohmique, les échantillons sont métallisés sur la face arrière, par évaporation sous vide d'un alliage or-germanium 88 % - 12 %. Ils sont ensuite recuits à 450°C pendant vingt minutes, pour permettre la diffusion dans le matériau de la couche déposée sous balayage d'argon pour éviter toute oxydation. Les échantillons sont façonnés sous forme de disque de 6 mm de diamètre (≅ 0,28 cm^2 de surface) et collés avec de la laque à l'argent sur un support métallique. L'ensemble est ensuite moulé avec une résine Epoxy d'origine BUEHLER, de manière à ne laisser apparaître que la surface active du semi-conducteur.

Avant toute mesure, les électrodes sont polies mécaniquement avec de la pâte diamentée de granulométrie décroissante (6,3 et 1 µm) puis décapées chimiquement. La procédure de décapage chimique est la suivante : dans le cas de GaAs l'électrode est d'abord trempée dans un mélange $H_2O/H_2SO_4/H_2O_2$

(25/2/2 en volume) pendant deux minutes, puis elle est rincée à l'eau distillée, après quoi elle est plongée dans une solution Br_2-MeOH (0,1 %) pendant une minute pour éliminer l'oxyde résiduel.

Dans le cas d'InP, on remplace le mélange acide de la première étape par une solution de Br_2MeOH (0,6 %).

II.2. MESURES DE CAPACITE

Les mesures ont été effectuées dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes. L'électrode de référence est une électrode au calomel en solution saturée de KCl (S.C.E.). La contre-électrode est une grille de platine dont la surface est très grande devant l'électrode de travail, cette dernière étant l'électrode semi-conductrice décrite précédemment.

La caractérisation des jonctions semi-conducteur / électrolyte par mesures d'impédances a été effectuée au moyen d'un banc de mesure décrit sur la figure 1. L'électrode de travail (ET) est polarisée par rapport à la référence (REF) à une tension continue V_o maintenue constante par le potentiostat (POT). Le sommateur (Σ) permet de superposer une tension alternative $\Delta\tilde{V}$ (amplitude = 10 mV) générée par l'analyseur de fonction de transfert (AFT) [1]. Pour s'affranchir de la fonction de transfert du potentiostat, $\Delta\tilde{V}$ est remesurée entre REF et ET à l'aide d'un amplificateur différentiel de gain G, dont la sortie est reliée à l'entrée Y de l'analyseur. Dans le circuit de la contre-électrode (CE) et de l'électrode de travail (ET) naît alors une perturbation sinusoïdale de courant $\Delta\tilde{i}$ qui est mesurée aux bornes de la résistance (R) par un amplificateur différentiel de même gain que le précédent. Après amplification, la tension $RG\Delta\tilde{i}$ est envoyée sur la voie X de l'analyseur qui détermine le rapport complexe $\frac{Y}{X}$:

$$\frac{Y}{X} = \frac{G.\Delta\tilde{V}(\omega)}{G.R.\Delta\tilde{i}(\omega)} \qquad (1)$$

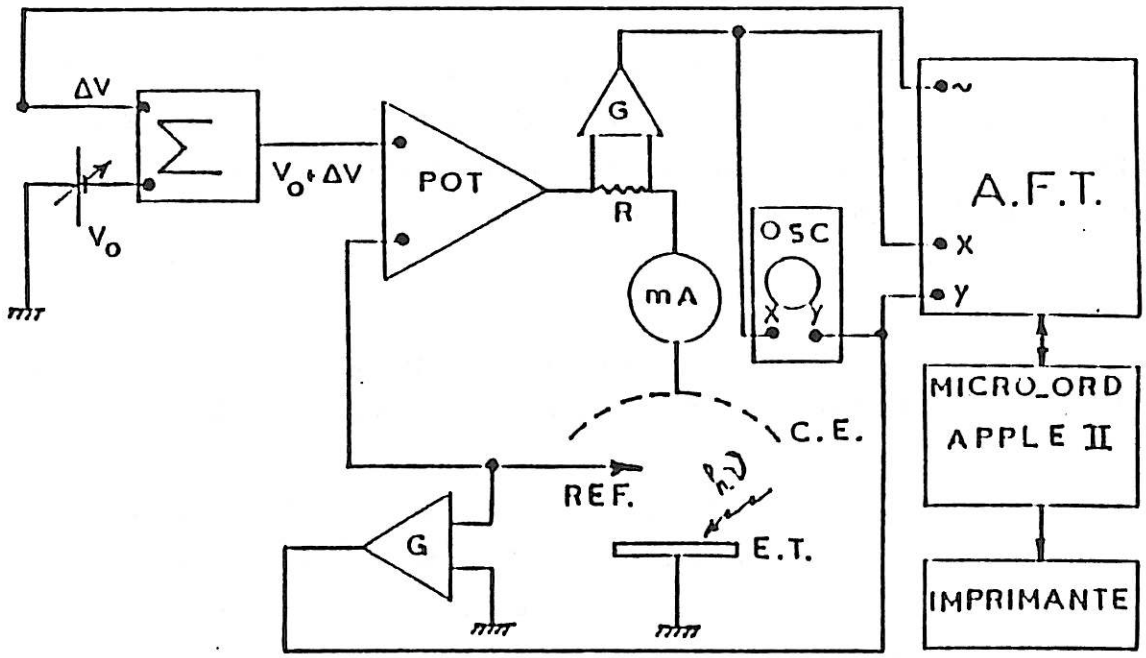


Figure 1 : Schéma de principe du banc de mesure d'impédance SOLARTRON. AFT : Analyseur de fonction de transfert ; OSC : Oscilloscope de contrôle ; POT : Potentiostat comprenant un sommateur (Σ) et deux amplificateurs différentiels (G) ; R est la résistance pour la mesure du courant alternatif ; mA : Mesure du courant continu ; CE : Contre-électrode ; REF : Electrode de référence ; ET : Electrode de travail.

On en tire directement l'impédance cherchée, $Z = \Delta\tilde{v}/\Delta\tilde{i}$, soit $Z(\omega) = R(Y/X) = A + jB$, où A et B sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance. $Z(\omega)$ est analysée suivant le schéma équivalent de la figure 2c, d'où l'on déduit C_p et R_p par :

$$\frac{(A - R_S) - jB}{(A - R_S)^2 + B^2} = \frac{1}{R_p} + JC_p\omega \qquad (2)$$

R_S est connue expérimentalement à partir de la limite à fréquence infinie de l'impédance de la cellule de mesure. Dans les conditions de notre travail, R_S est suffisamment faible (même en solvant organique) pour ne pas influencer la détermination de C_p.

Tout le système est géré par un microordinateur Apple II qui assure l'acquisition et le traitement des données d'impédance.

La connaissance de $C_{SC}(V)$ permet, par l'intermédiaire de la relation de Mott-Schottky (voir équations I.16 et I.20), de remonter au potentiel de bandes plates. L'accès à la capacité de charge d'espace par mesures d'impédances nécessite le recours à un schéma électrique équivalent de l'interface semi-conducteur/électrolyte.

Le schéma équivalent classiquement utilisé [2,3] est donné dans la figure 2a. La résistance série R_S prend en compte les pertes série dues au semi-conducteur et à l'électrolyte. R_F, en parallèle sur les éléments capacitifs, est liée aux transferts de charges à l'interface SC/El. En série avec C_{SC}, apparaissent d'une part la capacité de Helmholtz C_H, d'autre part, C_{OX}, qui représente la contribution d'une éventuelle couche d'oxyde en surface. Les capacités C_{SC}, C_{OX} et C_H peuvent être considérées comme indépendantes de la fréquence dans nos conditions de mesure ($f < 100$ kHz). Enfin, il est nécessaire d'introduire les réponses capacitives liées aux relaxations de charges dans les états de surface sous forme de couples résistance-capacité (R_{SS}, C_{SS}) en parallèle sur C_{SC}. L'analyse de la réponse en fréquence permet d'évaluer les différents éléments du schéma équivalent. Cette approche,

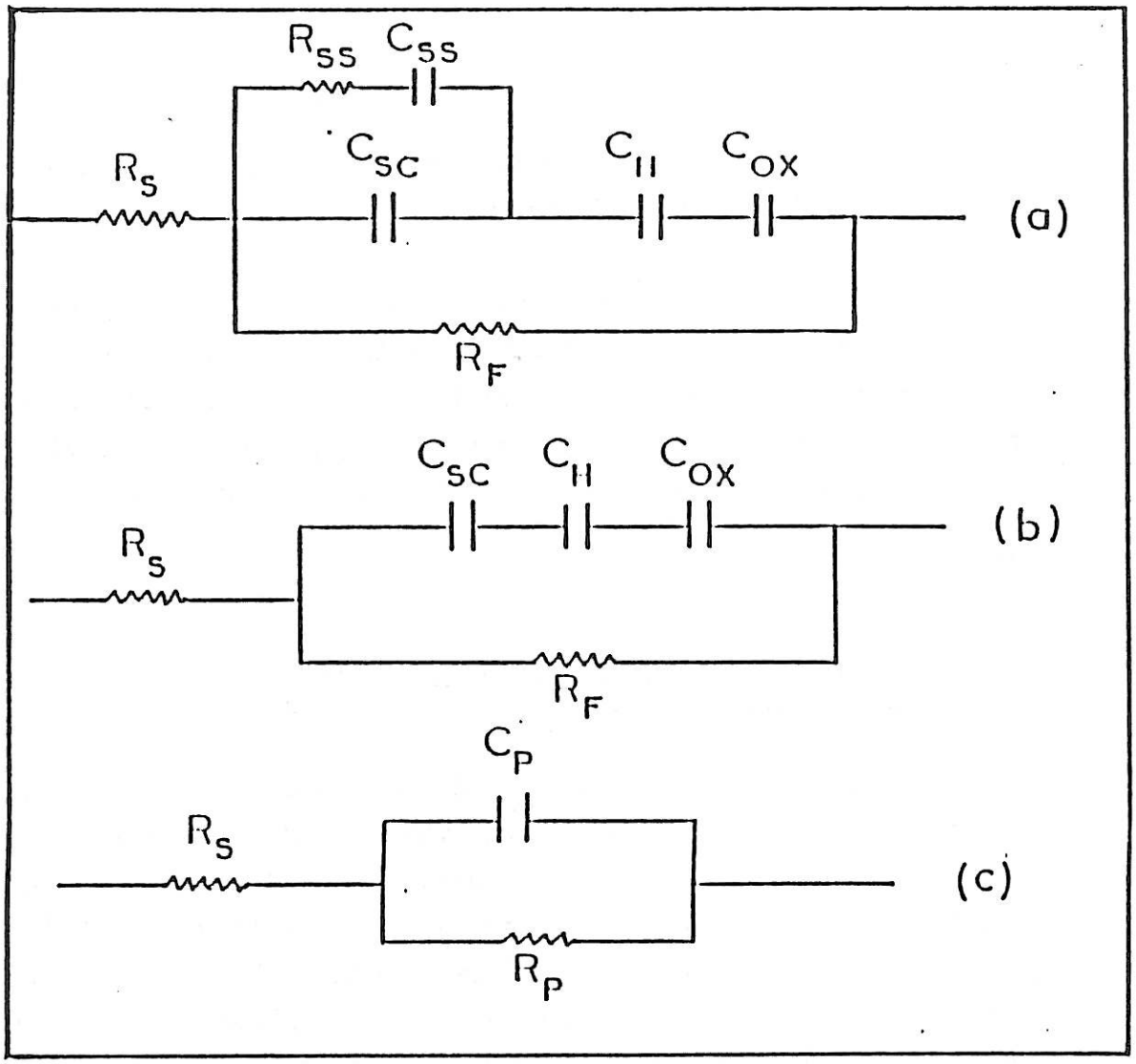


Figure 2 : *Circuit équivalent de l'interface SC/EL.*
a) Schéma complet.
b) Schéma complet à haute fréquence.
c) Schéma réduit à haute fréquence.

nécessaire si l'on s'intéresse à la réponse des états de surface, s'avère très lourde si l'on veut seulement mesurer C_{SC}.

A condition d'opérer à une fréquence suffisamment élevée (devant les fréquences caractéristiques des circuits R_{SS}, C_{SS}), le schéma équivalent de la jonction SC/EL se réduit à celui de la figure 2b. Les capacités C_{OX} et C_H restent en série avec C_{SC}. Toutefois, C_{OX} et C_H étant environ deux à trois ordres de grandeur plus élevés que C_{SC}, la combinaison série C_{SC}, C_{OX}, C_H, se réduit à C_{SC} à mieux de 1 %.

II.3. RELEVE DE CARACTERISTIQUES $i_{ph}(\delta V_H)$

Pour les mesures des caractéristiques de photocourant-déplacement des bandes des chapitres suivants, nous avons procédé comme suit :

On commence par tracer le diagramme de Mott-Schottky, $\frac{1}{C^2} = f(V)$ dans l'obscurité, ce qui donne le potentiel de bandes plates V_{fb}^o et la position des bords de bandes. On place ensuite l'électrode semi-conductrice sous illumination, et l'on mesure la valeur du plateau de photocourant i_{ph} (voir relation de Gärtner I.35). Pour des potentiels qui appartiennent au domaine du plateau, on procède, toujours par mesure de capacité, à un nouveau diagramme de Mott-Schottky qui donne le potentiel de bandes plates sous éclairement. La différence $\delta V_H = V_{fb}^* - V_{fb}^o$ donne la valeur du déplacement de bandes en fonction du photocourant. On trace ensuite la courbe $i_{ph}(\delta V_H)$.

II.4. MESURES DE RENDEMENT QUANTIQUE

Des mesures de rendement quantique relatives ont été effectuées en utilisant comme source un laser He-Ne (λ = 633 nm), l'intensité lumineuse étant ajustée à l'aide de filtres neutres. Le photocourant mesuré dans la jonction semi-conducteur/électrolyte a été comparé à celui mesuré dans une diode solide au silicium.

II.5. SPECTROSCOPIE DE PHOTOCAPACITE

Le principe de la mesure consiste à suivre les variations de la capacité de charge d'espace C du semi-conducteur (c'est-à-dire la capacité haute fréquence de la jonction) en fonction de l'énergie hν du faisceau incident, hν étant inférieur à la largeur de la bande interdite du semi-conducteur [4-5]. On génère ainsi des transitions électroniques entre les bandes du semi-conducteur et les états, en volume ou en surface, qui modifient la valeur de la capacité C_{sc}(Figure 3).L'intérêt de la technique réside dans l'existence d'un seuil en énergie. En effet, pour un état donné, le signal ΔC reste nul tant que l'énergie hν n'est pas suffisante pour exciter un électron depuis l'état vers la bande de conduction (ou l'inverse, depuis la bande de valence vers l'état), le signe de la transition ΔC indiquant de quel type de transition il s'agit [4-5]. Le tableau 1 donne la correspondance entre le signe de la marche et la nature de la transition.

Pour distinguer les états en volume de ceux en surface, ALLONGUE a proposé [5] d'une part de comparer des jonctions où seules les propriétés de surface sont modifiées (par le choix de l'électrolyte au contact, par dépôt de métal) ; d'autre part de superposer un faisceau bande à bande, au faisceau sonde (subgap). Le premier point est fondamental car en opérant ainsi les effets de volume sont"gelés" d'un spectre de photocapacité à l'autre et toutes les différences pourront être attribuées sans ambiguïté à des états de surface. Le second point s'avère complémentaire et aussi intéressant pour identifier le rôle de certains états de surface dans le transfert électrochimique.

Ainsi utilisée, la spectroscopie de photocapacité a permis d'identifier [5] (i) les états de surface intervenant dans la corrosion de GaAs, (ii) les états induits par un dépôt de Pt ou de Ru à la surface de GaAs. En couplant ces résultats à des observations de surface, ALLONGUE et SOUTEYRAND [6] ont aussi démontré qu'un dépôt métallique revient à modifier les distributions spatiales et énergétiques des états de surface.

Transition	n-SC	p-SC
Etat → BC	> 0	< 0
BV → Etat	< 0	> 0

Tableau I

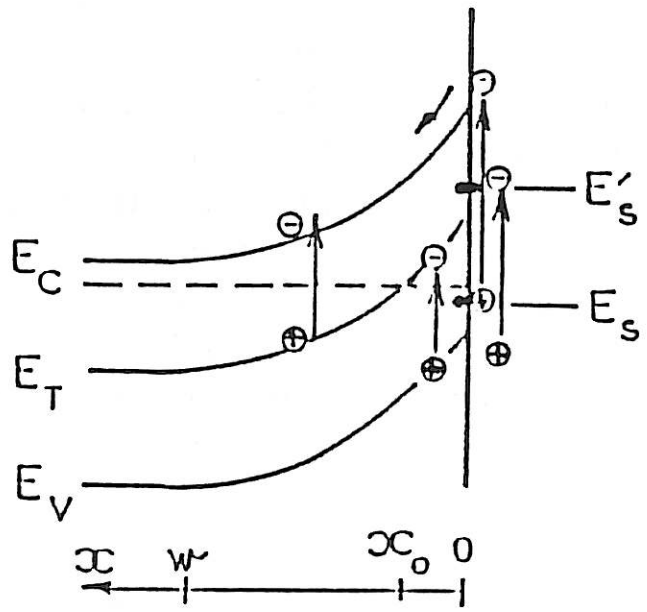


Figure 3 : Principales transitions optiques existant dans une jonction semi-conducteur (de type n) / électrolyte polarisée en inverse lorsque le faisceau incident présente une énergie hν inférieure à celle de la bande interdite. E_C et E_V sont le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence respectivement. E_T est un état en volume, E_S et E'_S sont des états en surface.

REFERENCES DU CHAPITRE II

[1] C. GABRIELLI, Techniques de l'Ingénieur, D901, 1-22 (1980).

[2] P. ALLONGUE, H. CACHET, J. Electrochem. Soc., 132, 45 (1985).

[3] M. TOMKIEWICZ, dans "Semiconductor-liquid junction solar cells", A. Heller Editeur, The Electrochemical Society, p. 92 (1977).

[4] P. ALLONGUE, H. CACHET, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91, 386 (1987) ; ibid, 92, 566 (1988).

[5] P. ALLONGUE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92, 895 (1988) ; Thèse de l'Université Paris 6 (1988).

[6] P. ALLONGUE, E. SOUTEYRAND, Electrochim. Acta, 34, 1717 (1989).

CHAPITRE III

ANALYSE QUANTITATIVE DES DEPLACEMENTS DE BANDES EN REGIME DE PHOTOCORROSION DE GaAs ET InP

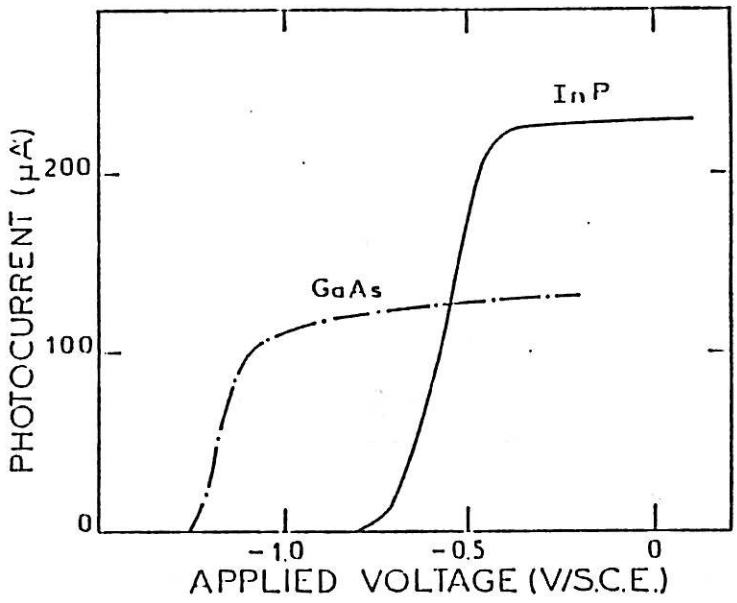
CHAPITRE III

ANALYSE QUANTITATIVE DES DEPLACEMENTS DE BANDES EN REGIME DE PHOTOCORROSION DE GaAs ET InP

INTRODUCTION

Au cours du premier chapitre nous avons montré que la charge de surface déterminait la position des bords de bandes d'énergie du semi-conducteur relativement à la solution. Les courants qui traversent l'interface sont susceptibles de faire varier cette charge par l'intermédiaire de la capture de trous par les états de surface. L'excès de charge positif provoque un glissement positif des bords de bandes (par l'intermédiaire de l'équation I-26). Comme le montre la figure 1 donnée dans l'introduction, le glissement des bandes du semi-conducteur est lié au transfert de charges à l'interface. En présence d'un couple Redox réducteur (stabilisant) le déplacement des bandes sous illumination est moindre qu'en milieu support. Ceci est une première preuve de ce que le déplacement des bandes, c'est-à-dire le décalage d'extrapolation des droites de Mott-Schottky, contient une information sur la cinétique de transfert chimique et sur les mécanismes interfaciaux (processus de corrosion/stabilisation).

Dans ce chapitre nous proposons d'exploiter systématiquement les mesures de déplacement de bandes en régime de corrosion sur GaAs et InP en faisant varier les conditions de pH, le taux de dopage du matériau. Ces mesures seront ensuite discutées à l'aide d'un premier modèle cinétique.



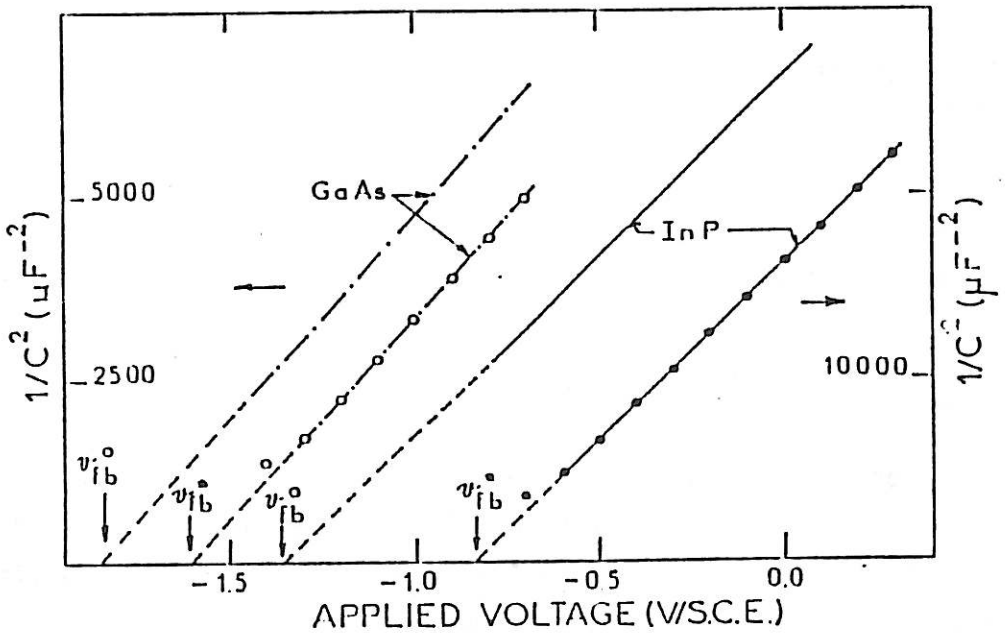


Figure 1 : a) Courbes de photocourant-potentiel pour les interfaces n-GaAs et n-InP / 1M KOH sous la même illumination.
b) Diagrammes de Mott-Schottky correspondant à la figure 1.a. L'extrapolation de la partie linéaire en $1/C^2 = 0$ se déplace depuis vfb^o (dans l'obscurité) vers vfb^* (sous illumination). $\delta V_H = vfb^* - vfb^o$ = positif.

III.1. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CORROSION ET DE LA PHOTOCORROSION

III.1.1. Principe de mesure des glissements de bandes sur semi-conducteur de type n et p

Nous avons reporté sur la figure 1 les caractéristiques photocourant-tension relevées sur des électrodes de n-GaAs et n-InP sous la même illumination en milieu 1M KOH, ainsi que les diagrammes de Mott-Schottky correspondants. La différence $\delta V_H = V_{fb}^* - V_{fb}^o$ représente le décalage des positions des bords de bandes. Le démarrage des courbes de photocourant se produit pour des valeurs du potentiel voisines de V_{fb}^*. L'augmentation du flux lumineux incident entraîne une augmentation proportionnelle du plateau de photocourant en accord apparent avec la formule de Gärtner (Eq. I.35). Le phénomène de décalage des bandes traduit le stockage de trous dans les états de surface et a été relevé par différents auteurs [1-14].

Sur un semi-conducteur de type p (en régime de déplétion, le champ électrique de la zone de charge d'espace est dirigé vers le volume et empêche les trous d'aller vers la surface), il faut polariser la jonction en direct de manière à réduire la courbure de bande et donc obtenir une densité de trous suffisante pour obtenir le passage du courant. Le domaine de polarisation correspondant se trouve en dehors du domaine de linéarité des courbes de Mott-Schottky. Il est donc difficile de déterminer expérimentalement s'il existe un décalage des bandes associé au courant. Pour surmonter cette difficulté, on peut, comme l'a proposé NOTTEN [9b] :

(i) prépolariser l'électrode à un potentiel pour lequel celle-ci se corrode avec un certain courant i ; (ii) appliquer ensuite des échelons de tension vers des potentiels pour lesquels la courbe de Mott-Schottky est mesurable. On peut ainsi espérer accéder à la capacité de la jonction en régime de corrosion, si la charge de surface ne relaxe pas plus vite que le temps nécessaire pour faire la mesure de capacité. La figure 2 montre différentes courbes de Mott-Schottky obtenues de cette

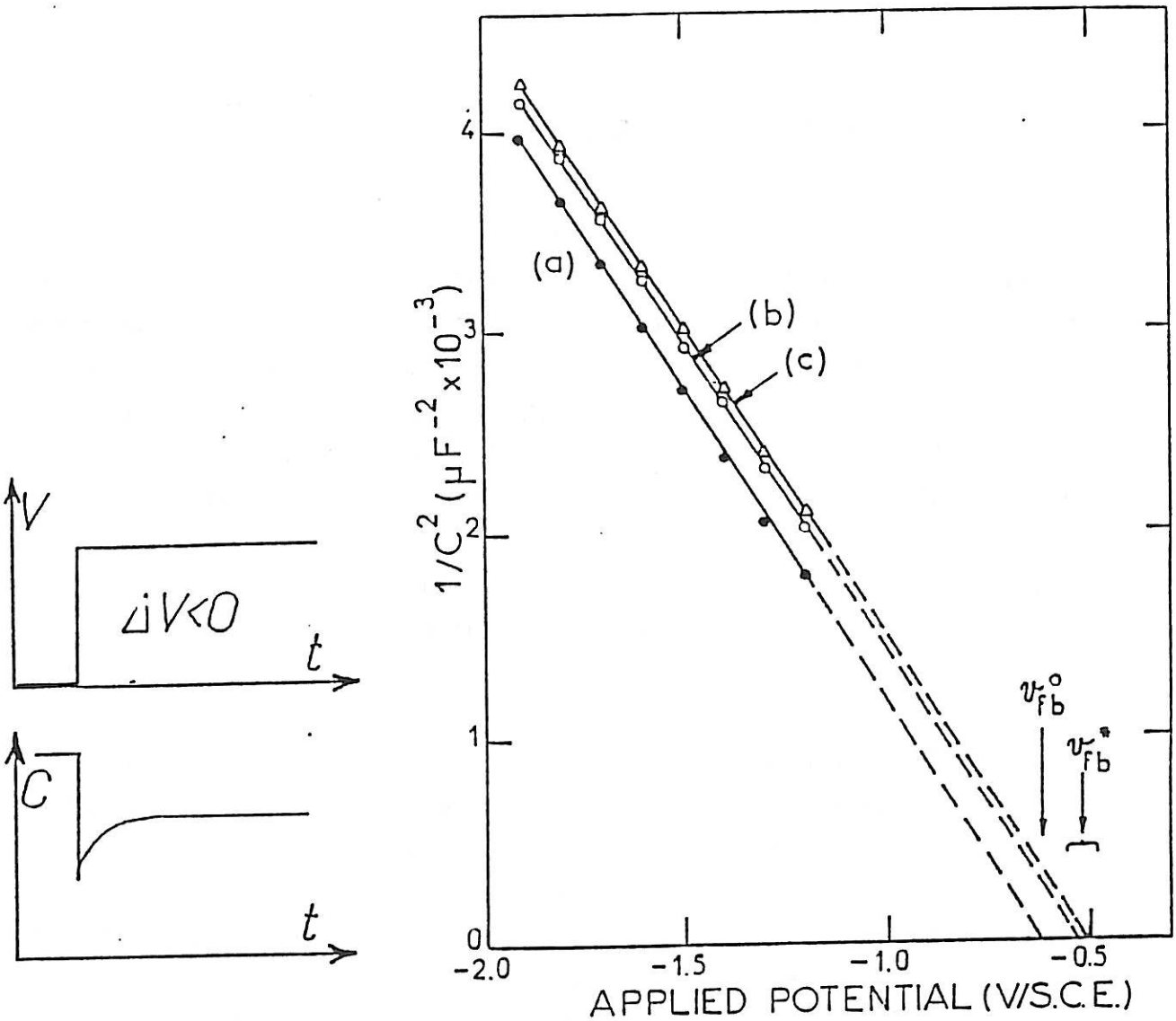


Figure 2 : *a) Variations schématiques du potentiel et de la capacité du semi-conducteur avec le temps lorsque l'on applique un échelon de tension.*
b) Courbes de Mott-Schottky pour l'interface p-GaAs / 1M KOH (N_A = 2 10^{16} cm^{-3}).
La courbe (a) a été obtenue en balayant le potentiel dans une zone où le substrat ne se corrode pas. Les courbes (b) et (c) ont été obtenues en prépolarisant l'électrode de telle manière que le courant de corrosion soit de 3 et 8 μA respectivement, avant d'appliquer successivement des sauts croissants de potentiel. On constate un déplacement positif des bandes depuis v_{fb}^{o} vers v_{fb}^{*}.

manière après une prépolarisation d'une électrode de p-GaAs pendant une minute à différents courants de dissolution. De même que pour l'électrode de type n, on observe un glissement positif des bords de bandes.

Pour des courants de corrosion supérieurs à 20 µA la charge de surface relaxe probablement trop vite par rapport au temps nécessaire pour la mesure (environ 1 s) et le décalage des bandes n'augmente apparemment plus (les points n'ont pas été reportés sur la figure). La comparaison du glissement des bandes en fonction du courant de corrosion, sur des électrodes de type n et de type p, est nécessaire si l'on veut utiliser le principe d'équivalence introduit dans le chapitre I.3.

III. 1. 2. Résultats

a) GaAs

Notre approche expérimentale repose sur la comparaison systématique entre les caractéristiques de courant direct i(V) et de photocourant $i_{ph}(\delta V_H)$ en régime de corrosion.

Sur la figure 3 nous avons reporté les courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ et i(V), pour n et p-GaAs dans une solution alcaline (1M KOH). Nous avons considéré différents taux de dopage pour l'électrode. Nous avons choisi de reporter la courbe $i_{ph}(\delta V_H)$ de manière à éliminer l'effet de la position du niveau de Fermi dans le semi-conducteur entre deux électrodes de différents dopages. Il est frappant de constater que le dopage provoque un effet très faible vis-à-vis du courant direct (figure 3.2) comparativement aux différences relevées pour le déplacement des bandes (figure 3.1) : δV_H est nettement plus petit, pour un courant i_{ph} donné, lorsque N_D est plus élevé. La figure 3 montre aussi que, lorsqu'elles sont possibles, les mesures de δV_H sur p-GaAs sont cohérentes avec celles obtenues sur n-GaAs. Le principe d'équivalence entre deux électrodes pourra ainsi s'appliquer. Les courbes de courant direct sur p-GaAs suivent une loi exponentielle analogue à celle observée avec des jonctions Schottky (voir équation I.32) avec des pentes de 75 mV/décade et 90 mV/décade respectivement pour les matériaux

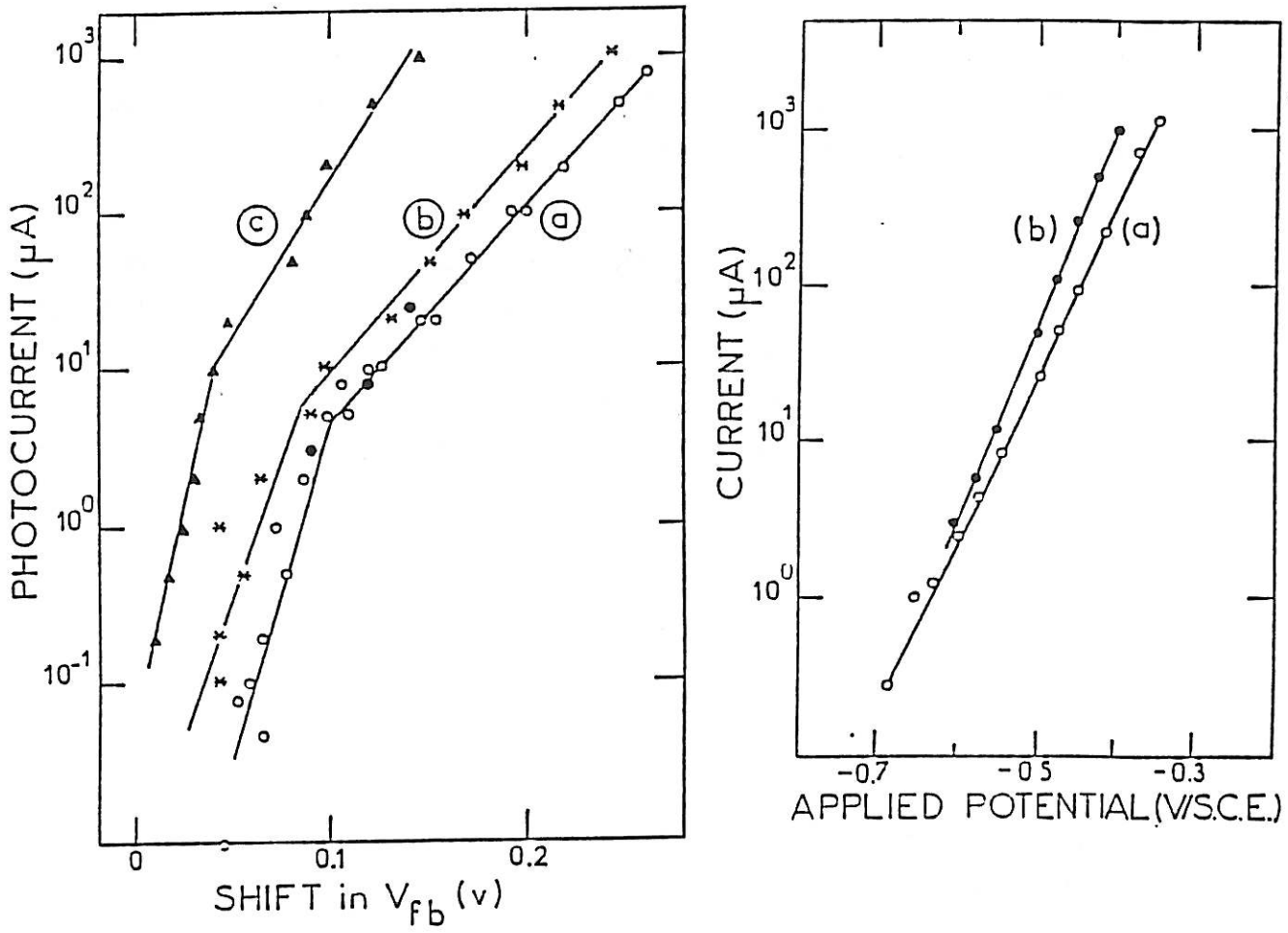


Figure 3 : (1) Caractéristiques $i_{ph}(\delta V_H)$ pour l'interface n-GaAs / 1M KOH. Les courbes (a-c) correspondent à des dopages de 2 10^{16}, 10^{17} et 10^{18} cm^{-3} respectivement. Les points (c) ont été relevés sur une électrode de type p-GaAs de dopage 2 10^{16} cm^{-3} selon la méthode présentée sur la figure 2. Les points correspondant au dopage N_D = 10^{17} cm^{-2} ont été tirés de la réf. [9b].
(2) Courbe de courant direct pour l'interface p-GaAs / 1M KOH pour différents dopages : (a) N_A = 2 10^{16} cm^{-3}
(b) N_A = 10^{18} cm^{-3}.

de dopages 10^{18} cm^{-3} et 210^{16} cm^{-3}. En terme d'une description de type barrière de Schottky, ces pentes correspondent à des coefficients d'idéalité n = 1,25 et n = 1,50 respectivement. (Idéalement la pente est de 60 mV/décade pour une diode Schottky).

La densité de trous en surface de l'électrode de type p en fonction du potentiel appliqué suit la loi de Boltzmann (voir équation I.9) et est indépendante du taux de porteurs N_A pour le même potentiel appliqué, si les bandes présentent les mêmes positions en surface. Dans le cas idéal les courbes i(V) devraient donc être indépendantes du dopage, comme dans le cas d'une barrière semi-conducteur/métal. Le fait que la valeur du pseudo-coefficient d'idéalité diminue sensiblement avec N_A (voir figure 3.2), de manière reproductible, provient probablement de la différence de déplacements de bandes, comme l'indiquent les courbes $i(\delta V_H)$ (figure 3.1). En effet, cette variation de n n'est pas attribuable aux courants de fuite par effet tunnel, qui peuvent devenir importants lorsque le dopage du matériau augmente, car ils ont tendance à diminuer la pente de la caractéristique directe pour une diode semi-conducteur/métal [15].

D'une manière analogue, nous avons tracé les courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ et i(V) de GaAs dans une solution 0,5M H_2SO_4 pour deux taux de dopage (figure 4). Les mêmes remarques que pour le milieu KOH s'appliquent. On constate un faible effet du taux de porteurs sur les courbes i(V), alors qu'il est nettement marqué sur les courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ pour lesquelles les déplacements de bandes sont encore plus petits si le taux de dopage augmente.

De plus, un fait remarquable apparaît lorsque l'on compare les courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ entre les deux milieux (figures 3 et 4). Aussi bien à pH 0 qu'à pH 14 on observe une rupture de pentes dans la caractéristique photocourant-déplacement des bandes. Elles sont de signe opposé pour chacun des deux milieux : la pente augmente en milieu acide au-delà de $i_{ph} \geq 1$ µA alors qu'elle diminue en milieu basique pour $i_{ph} \geq 10$ µA. (Les différentes valeurs des pentes sont consignées dans le tableau 1 , p. 83).

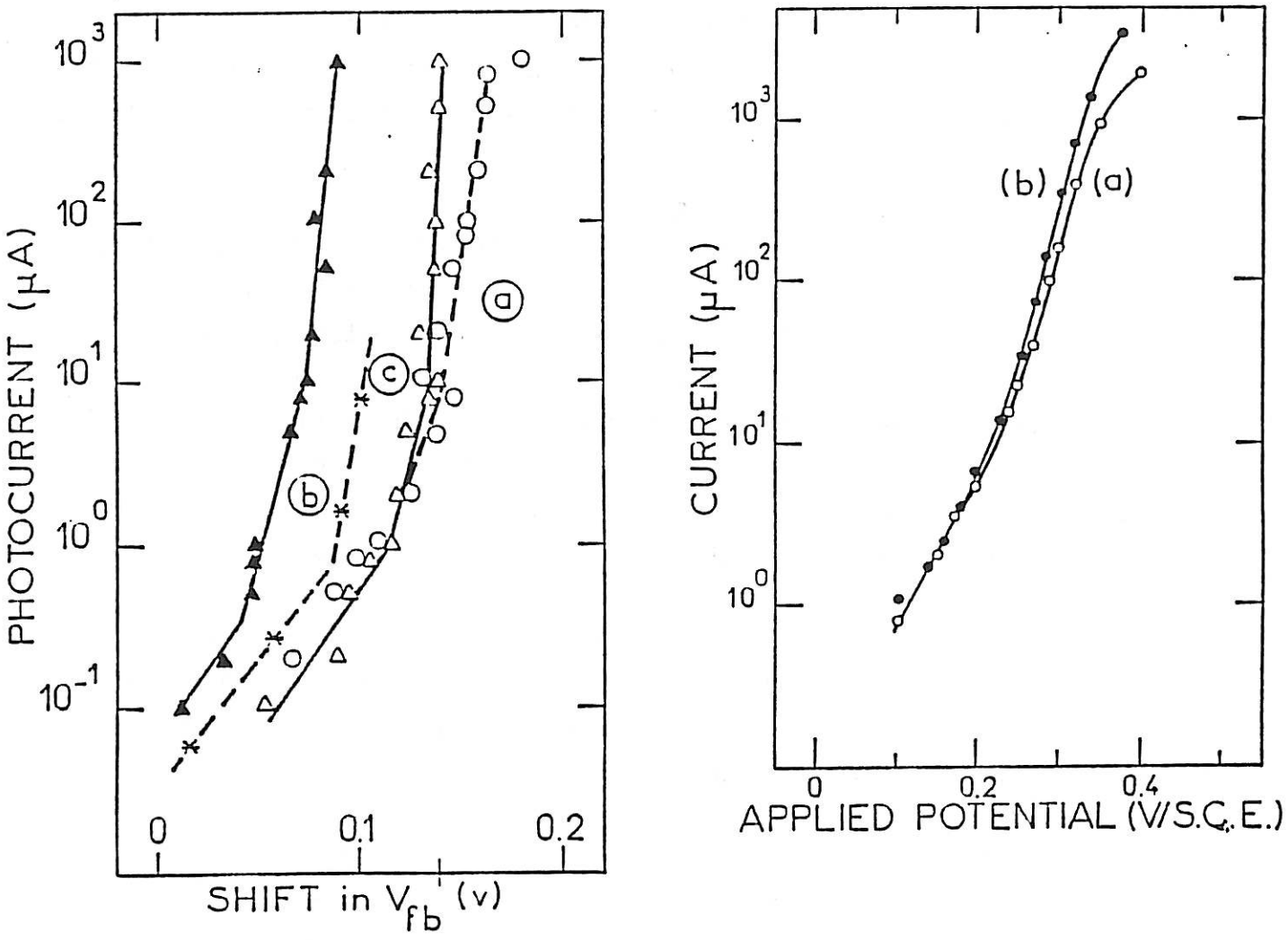


Figure 4 : *(1) Caractéristiques $i_{ph}(\delta V_H)$ pour l'interface n-GaAs/0,5M H_2SO_4. Les courbes (a-b) correspondent à des dopages de 2 10^{16} cm^{-3} et 10^{18} cm^{-3} respectivement. La courbe (c) est déduite des données de Notten [9b] pour un dopage de 10^{17} cm^{-3}.*
(2) Courbes de polarisation directe pour l'interface p-GaAs/ 0,5M H_2SO_4 pour deux dopages du matériau (a) N_A = 2 10^{16} cm^{-3} (b) N_A = 10^{18} cm^{-3}.

On relève aussi que les courbes i(V) en milieu H_2SO_4 ne présentent pas dans tout le domaine de potentiel un comportement exponentiel comme en milieu basique. On observe en effet deux régimes et les courbes i(V) sont confondues pour les faibles courants lorsque N_A varie. Les pentes des différentes courbes i(V) ont aussi été reportées sur le tableau 1, dans lequel on a aussi indiqué la variation du courant de corrosion en fonction de la courbure de bande déduite de l'équation I.45. On note une différence nette entre les deux solutions. En milieu basique on obtient une dépendance du type

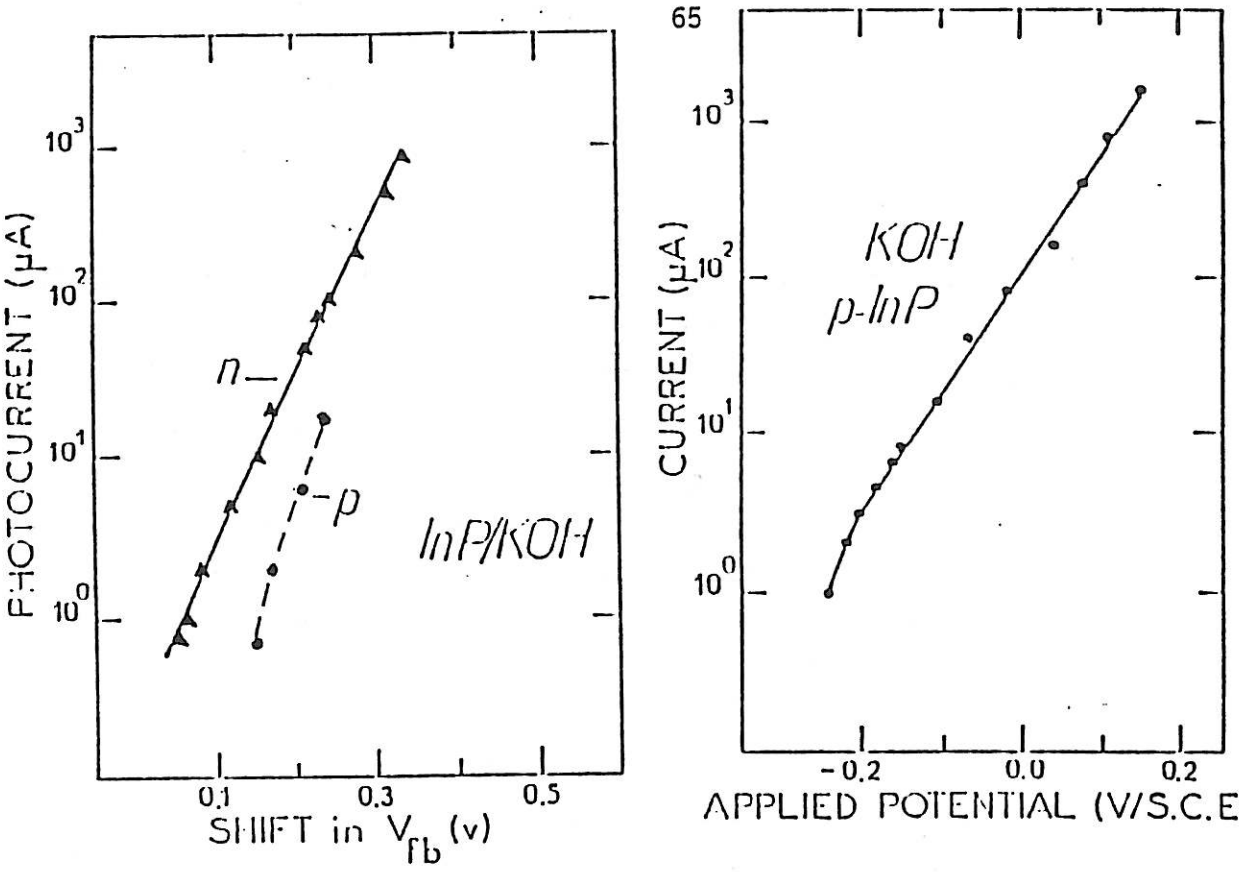
$$i(V_{sc}) \propto \exp\left(\frac{2eV_{sc}}{kT}\right)$$

c'est-à-dire un courant variant comme p_s^2. En milieu acide on trouve un courant en p_s. Il est à noter que l'inégalité I.46 est, comme il fallait s'y attendre, toujours satisfaite.

b) InP

Le même type d'étude que pour GaAs a été entreprise sur InP. La figure 5 représente les courbes de photocourant $i_{ph}(\delta V_H)$ et de courant direct i(V) pour un seul dopage ($6{,}8\ 10^{15}\ cm^{-3}$) dans une solution 1M KOH. On constate que la rupture de pente dans la courbe 5.1 est de même signe que pour la courbe obtenue avec n-GaAs dans le même milieu, même si le courant pour lequel a lieu le changement de pente est beaucoup plus faible sur n-InP ($\cong$ 0,8 µA) que pour GaAs ($\sim$ 8 µA). De plus, la pente est plus petite sur InP que sur GaAs (voir tableau 1).

En milieu acide (figure 6) le comportement du photocourant semble être opposé à celui présenté par GaAs dans les mêmes conditions. On observe pratiquement un plateau dans la courbe de photocourant qui indique que les bandes glissent fortement pour $i_{ph} > 500$ µA. Cet effet a vraisemblablement pour origine la passivation de InP car on trouve aussi une brusque courbure de la caractéristique de courant direct sur p-InP pour cette même valeur du courant (elle n'est pas montrée sur la figure 6.2). Cependant, de même que pour GaAs les pentes des parties supérieures du photocourant sont plus petites en milieu basique qu'en milieu acide. On a aussi reporté sur le tableau 1 les pentes des différents courants relatifs à InP.



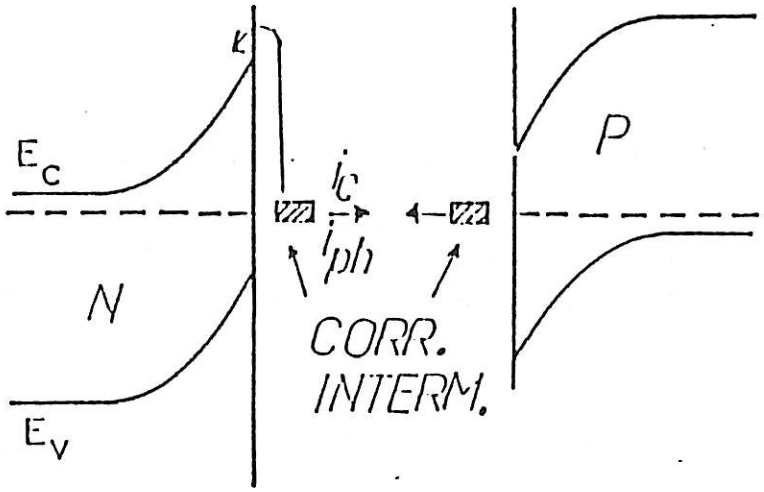
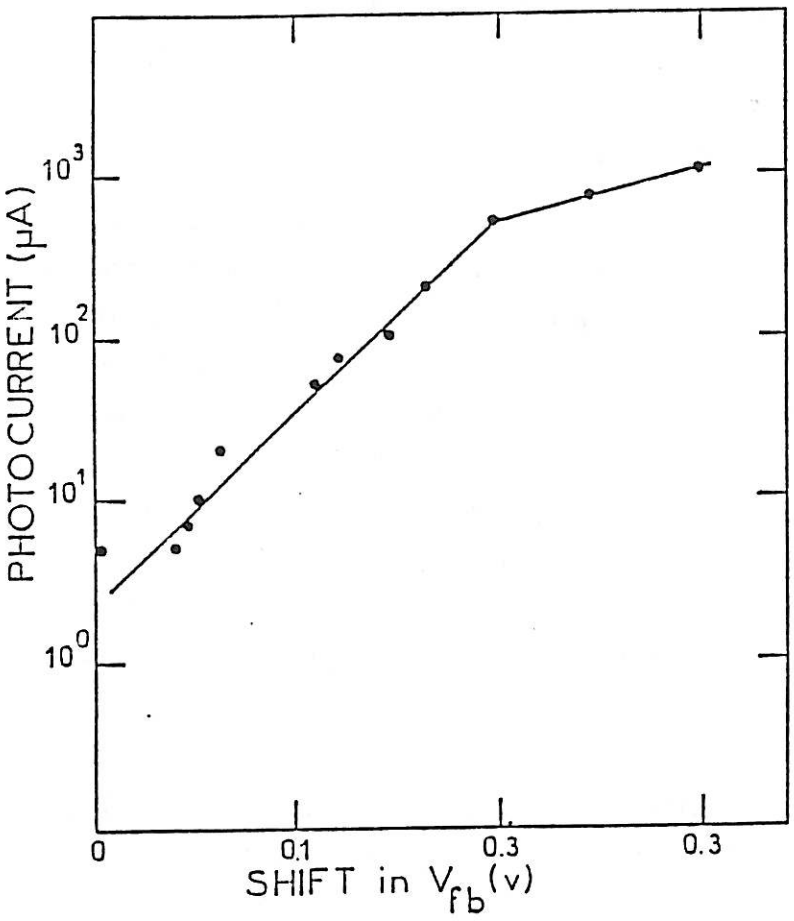


Figure 5 : *(1) Caractéristique $i_{ph}(\delta V_H)$ pour l'interface n et et p-InP/1M KOH pour un dopage de 6,8 10^{15} cm^{-3}. Les points correspondant à p-InP ont été obtenus de la même manière que dans la figure 2b.*
(2) Courbe de polarisation directe pour l'interface p-InP/1M KOH (N_A = 6,8 10^{15} cm^{-3}).
(3) Schéma des bandes d'énergies aux interfaces n et p-InP/ électrolyte. Sur l'électrode de type n le photocourant total de corrosion, qui correspond au photocourant de la figure 5.1, est la somme des courants de trous i_c et du courant d'injection électronique i_a. Sur l'électrode de type p le champ électrique maintient les électrons p de la surface et le courant de corrosion correspond seulement au courant i_c. C'est pourquoi pour un même déplacement de bandes le courant de corrosion est plus petit que sur l'électrode de type n.



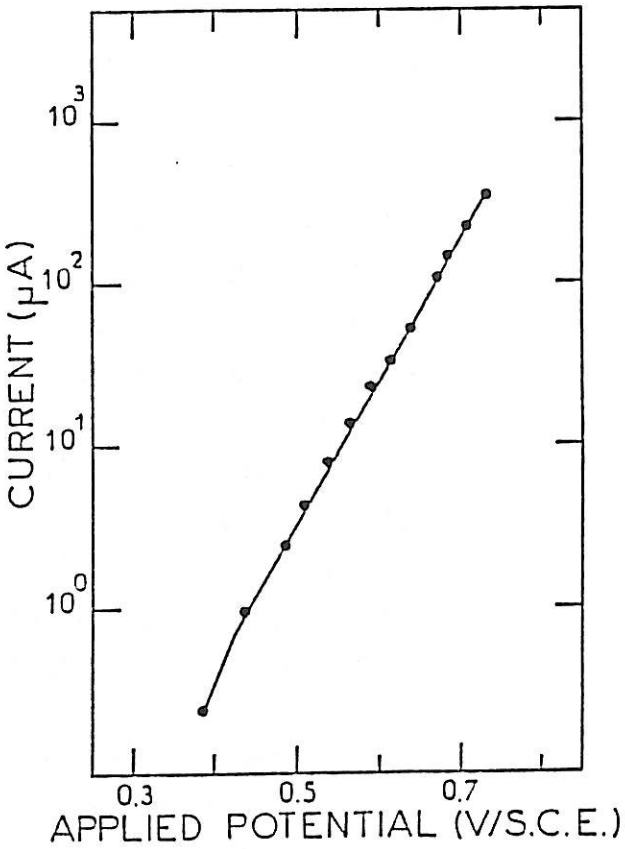


Figure 6 : (1) Caractéristique $i_{ph}(\delta V_H)$ pour l'interface n-InP/0,5M H_2SO_4 (N_D = 6,8 10^{15} cm^{-3}).
(2) Courbe de polarisation directe pour l'interface p-InP/0,5M H_2SO_4.

Nous avons déjà mentionné que certains auteurs avaient déjà observé une contribution électronique au courant total de corrosion pour certains matériaux. Pour vérifier ce point nous avons reporté (figure 7) les variations du photocourant de saturation (généré avec un Laser He Ne λ = 632 nm) sur n-InP et sur n-GaAs en fonction du flux lumineux mesuré par l'intermédiaire d'une diode Si solide en court-circuit.

Si les courants sont donnés par la formule de GÄRTNER (équation I.35), la différence de pente entre deux dopages provient de la différence d'épaisseur de la zone de charge d'espace qui varie comme $N_D^{-1/2}$. Sachant que, pour GaAs, le coefficient d'absorption $\alpha = 5\ 10^4\ cm^{-1}$ (pour λ = 632 nm) et que la longueur de diffusion des trous $L_p \cong 0{,}3$ nm, on obtient un rendement quantique de 0,8 pour $N_D = 210^{16}$ et 0,6 pour $N_D = 10^{18}$ ($L_p \cong 0{,}15$ nm). Le rapport des pentes $i(q\phi_o)$ pour les deux électrodes de GaAs est en bon accord avec les rendements quantiques mesurés aussi bien sur des interfaces stabilisées par un couple Redox [16] que sur des interfaces en régime de corrosion [17], ce qui indique que la contribution des électrons est vraisemblablement faible dans ce cas.

Pour InP le rendement quantique calculé par la relation de GÄRTNER est proche de 1 si l'on tient compte d'une grande longueur de diffusion en accord avec le plateau de photocourants plus plat que dans le cas de GaAs.

Compte tenu du rapport des pentes obtenues pour GaAs ($2.10^{16} cm^{-3}$) et InP, on trouve que le rendement quantique en régime de corrosion est supérieur à 1 pour InP : il vaut 1,32. Ceci confirme l'existence d'un courant supplémentaire, proportionnel au flux lumineux et l'on peut écrire :

$$i_{ph} = e\phi_o\rho + ke\phi_o \qquad (1)$$

où ρ est le rendement quantique en trous et k une constante. Sachant que $\rho \cong 1$, on trouve $k \cong 0{,}32$, ce qui indique que 25 % du courant n'a pas pour origine un transfert de trous mais un transfert de charges générées lors du processus de photocorrosion. Cette valeur est assez voisine de celle observée par ETCHEBERRY et coll. (36 %) en milieu Ce^{4+} [18].

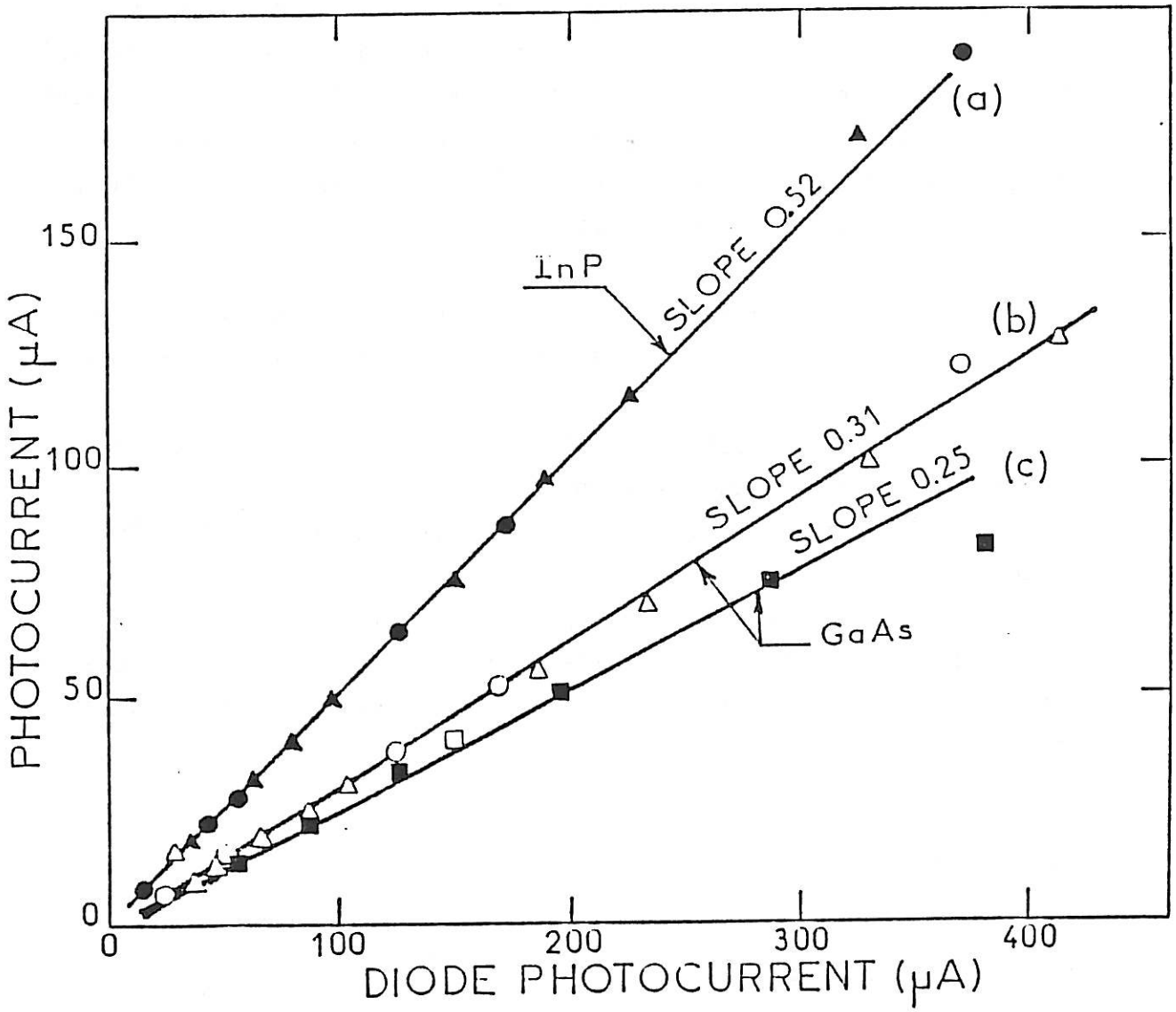


Figure 7 : Variations du photocourant de saturation en fonction du courant mesuré sur une diode au silicium en court-circuit. (a) InP, (b) GaAs (2 10^{16} cm^{-3}), (c) GaAs (10^{18} cm^{-3}), en milieu KOH (Δ , Δ , □) et H_2SO_4 (Δ , o).

A cause de la courbure de bande inverse sur p-InP, ce courant électronique ne doit pas exister pour ce type d'électrodes (figure 5.3). On s'attend donc à ce que, pour un même courant, le déplacement de bandes soit différent sur l'électrode de type n que sur celle de type p. Effectivement, nous avons mesuré par la technique des sauts de potentiel que les déplacements de bandes sont plus grands avec p-InP. (Les points (o) de la figure 5.1 correspondent à une électrode de p-InP.)

Pour résumer, les mesures de déplacement de bandes ont mis en évidence l'effet de différents paramètres relativement à la dissolution de l'électrode.

(i) La courbe $i_{ph}(\delta V_H)$ est plus raide lorsque le taux de dopage augmente pour un semi-conducteur donné.

(ii) La forme de la courbe $i_{ph}(\delta V_H)$ dépend du pH de la solution pour un matériau donné.

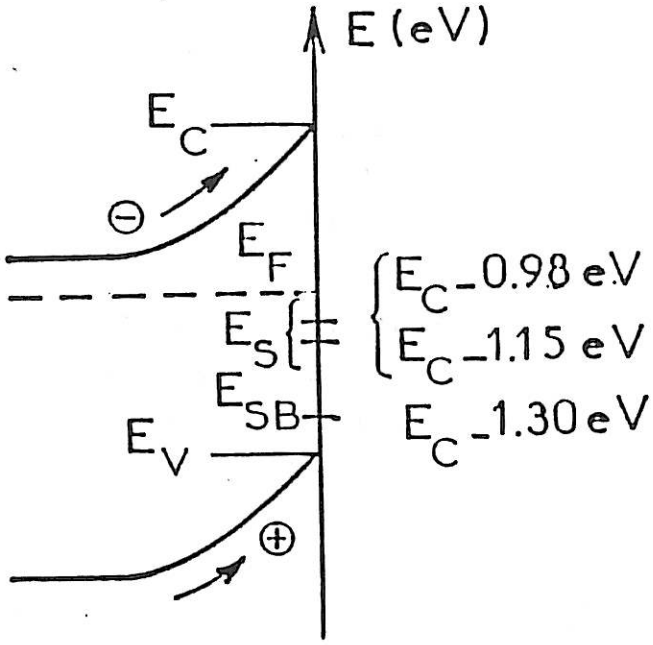
(iii) La courbe $i_{ph}(\delta V_H)$ dépend du matériau.

(iv) La courbe $i_{ph}(\delta V_H)$ dépend du type de conduction de l'électrode lorsqu'il existe un courant d'injection électronique dans la bande de conduction.

III. 2. DISCUSSION

III. 2. 1. Schéma réactionnel

Dans cette partie nous voulons décrire les caractéristiques de $i_{ph}(\delta V_H)$ et i(V) à partir d'un modèle réactionnel simple, mettant en jeu le minimum de paramètres possibles. Un tel modèle a été formulé par FRESE, MADOU et MORRISON [19], puis étendu par ALLONGUE et CACHET [11]. Ce modèle suppose que la corrosion des semi-conducteurs III-V est un mécanisme comprenant deux étapes : la première est réversible et correspond à la capture d'un trou depuis la bande de valence dans une liaison complète entre deux atomes de surface. Cette liaison, notée <A:B> (A et B représentent les espèces qui constituent le composé III-V), est associée à un état de surface



$$h^+ + X_0 \underset{k_1}{\overset{k_{-1}}{\rightleftharpoons}} X_1 \xrightarrow{k_2} \text{Corrosion}$$

$$X_1 \longrightarrow \text{Corrosion} + e^-$$

Figure 8 : (a) Représentation de la distribution des états intermédiaires de corrosion de GaAs, d'après [22] : on a représenté la correspondance entre les niveaux d'énergie E_{sb} et E_s et les états de surface détectés par mesure de photocapacité.
(b) Schéma réactionnel.

d'énergie E_{SB} [11,19] et la première étape de la réaction de corrosion s'écrit :

$$< A : B > + h \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} < A . B > \qquad (2)$$

où <A.B> représente la liaison affaiblie après la capture d'un trou, c'est-à-dire le départ d'un électron. On inclut implicitement dans le terme <A.B> les éventuelles liaisons avec un ligand de la solution. k_1 et k_{-1} sont les constantes de vitesse de la réaction (2).

Lors de la seconde étape l'intermédiaire <A.B> auquel on associe un état de surface d'énergie E_S [11,19] situé plus haut dans la bande interdite (la liaison étant plus faible), capture un second trou et la liaison initiale est alors complètement brisée. Les constituants du semi-conducteur forment alors des liaisons avec des ligands en solution. Ils sont pratiquement libres de passer en solution car les deux autres liaisons, les rattachant au réseau cristallin, sont nettement affaiblies par rapport aux autres atomes qui présentent toutes leurs liaisons complètes. En réalité, il faut 6 trous pour dissoudre complètement une molécule AB [20] dans le cas de GaAs et un modèle cinétique complet devrait donc comporter autant d'étapes et de constantes cinétiques qu'il y a de captures de trous. VANMAEKELBERGH et coll. [21] ont décrit ces mécanismes par un tel modèle. Du point de vue analytique on peut montrer que l'ensemble du processus peut se ramener à ne considérer que la rupture de la première liaison <A.B>. Physiquement cela signifie que l'étape limitante du processus de corrosion est la rupture de la première liaison, ce qui semble raisonnable compte tenu de ce qui précède. On peut donc représenter l'ensemble des cinq dernières étapes par l'équation :

$$< A . B > + h \overset{k_2}{\rightarrow} \text{Produits de décomposition} \qquad (3)$$

Cette étape peut aussi se produire par l'intermédiaire de l'émission d'un électron depuis l'état de surface E_S vers la bande de conduction. Ce processus correspondrait à une composante électronique dans le courant de dissolution :

$$< A \,.\, B > \xrightarrow{k_2^{ex}} e^- + < A : B > + \text{produits de décomposition} \quad (4)$$

Sur la figure 8 nous avons représenté l'ensemble du schéma réactionnel.

ALLONGUE et coll.[21,22] ont mesuré par spectroscopie de photocapacité la distribution en énergie des états de surface à l'interface GaAs/Electrolyte. ALLONGUE [22] a montré que l'on pouvait associer l'état E_{SB} à un état situé à 1,3 eV en-dessous de la bande de conduction et que l'état E_S correspondait à deux états intervenant comme intermédiaires dans la corrosion de GaAs, situés à E_c - 0,98 eV et E_c - 1,15 eV. Pour simplifier, nous ne considérons qu'un niveau d'énergie moyen dans le processus de corrosion comme l'ont fait les auteurs de la référence [11]. On ne dispose pas de telles mesures à l'interface InP/Electrolyte. Cependant, les états de surface à la jonction InP/Métal sont connus pour être beaucoup plus proches de la bande de conduction (E_c - 0,3 eV), contrairement au cas de la jonction GaAs/Métal, pour laquelle les états de surface E_S sont très voisins de ceux relevés pour la jonction GaAs/Electrolyte [23]. On verra quelles sont les implications de la distribution des états E_S sur le processus de dissolution du matériau.

Les constantes cinétiques k_1 et k_{-1} sont activées et dépendent de la différence d'énergies entre les états et le bord de la bande de valence. En reconsidérant le modèle réactionnel de la référence [11] avec ses mesures de photocapacité, ALLONGUE [22b] a montré que les constantes de vitesse s'écrivent alors :

$$k_1 = \sigma_1 \, v \exp\left(- \frac{E_V(o) - E_{SB}}{kT} \right) \quad (5)$$

$$k_{-1} = \sigma_1 \, v \exp\left(- \frac{E_S - E_V(o)}{kT} \right) \quad (6)$$

où σ_1 représente la section efficace des états E_S et E_{SB}, le reste des notations correspondent aux définitions données au chapitre I. k_1 et k_{-1} s'expriment en $cm^3\ s^{-1}$.

Les constantes cinétiques k_2 et k_2^{ex} sont, elles, activées par l'intermédiaire de la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz car cette étape correspond au passage d'un ion en solution lors du processus de dissolution . Elles s'expriment ainsi :

$$k_2 = k_{20} \exp[\frac{a\ e\delta\ V_H}{kT}] \qquad (7a)$$

$$k_2^{ex} = k_{20}^{ex} \exp[\frac{a\ e\delta\ V_H}{kT}] \qquad (7b)$$

a est le coefficient de transfert de charges pour la dissolution et k_{20}^{ex}, k_{20}, sont les constantes cinétiques de dissolution en l'absence de déplacement de bandes et s'expriment en $cm^{-2}\ s^{-1}$.

Comme dans le cas du transfert Redox, il est à noter que, à notre connaissance, aucun auteur, à part LINCOT et coll. [10] dans le cas de CdTe, n'a considéré la possibilité d'une activation électrochimique de la réaction de dissolution des semi-conducteurs.

III.2.2. Calcul du courant de corrosion et du déplacement des bandes

On désigne dans la suite par x_o et x_1 les densités en surface de <A:B> et <A.B>. Leur somme doit être égale à la concentration totale des sites en surface :

$$N = x_o + x_1 \qquad (8)$$

La charge de surface Q_S provenant uniquement des liaisons incomplètes, on peut écrire : $Q_S = ex_1$, où e est la charge portée par l'espèce <A.B>. La chute de potentiel dans la couche de Helmholtz s'écrit :

$$\delta V_H = \frac{ex_1}{C_H} \qquad (9)$$

La variation des concentrations x_1 et x_o peut être calculée à partir des réactions (2-4). En régime stationnaire on peut alors écrire :

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 x_o p_s - k_{-1} x_1 N_v - k_2 x_1 p_s - k_2^{ex} N_c x_1 = 0 \qquad (10)$$

$$\frac{dp_s}{dt} \alpha - k_1 x_o p_s + k_{-1} x_1 N_v - k_2 x_1 p_s + J_{in} = 0 \qquad (11)$$

Le fait qu'il y ait proportionnalité et non égalité vient de ce qu'il faut considérer les trous qui interviennent réellement dans la réaction. FRESE et coll. [19] ont introduit une distance de réaction, δ, pour ramener p_s (cm^{-3}) à une densité de surface de trous (cm^{-2}) traduisant le nombre de trous réagissant effectivement. Le terme $\delta.dps/dt$ est alors homogène à un flux de particules. Ceci n'entraîne évidemment aucune modification de l'équation 11.

Dans l'équation 11, J_{in} est le taux d'injection de trous dans le semi-conducteur, provenant soit du photocourant sur le type n, soit de la diminution de la courbure de bande sur le type p, et si J_{ex} désigne le taux d'émission d'électrons vers la bande de conduction ($J_{ex} = k_2^{ex} N_c x_1$), le courant de corrosion s'exprime par :

$$J_{corr} = e(J_{in} + J_{ex}) \qquad (12)$$

Le problème est de pouvoir exprimer J_{corr} en fonction du déplacement de bandes et du potentiel appliqué. Pour cela on peut éliminer x_o et x_1 en substituant les équations 8 et 9 dans 10. On obtient alors une relation ne faisant intervenir que p_s et δV_H :

$$k_1 p_s \left(N - \frac{C_H \delta V_H}{e}\right) - k_{-1} N_v \frac{C_H \delta V_H}{e} - (k_2 p_s + k_2^{ex} N_c) \frac{C_H \delta V_H}{e} = 0 \qquad (13)$$

Parallèlement, les équations 10, 11 et 12 permettent d'écrire l'expression du courant J_{corr} en fonction de p_s et de δV_H :

$$J_{corr} = 2C_H \delta V_H (k_2 p_s + k_2^{ex} N_c) \qquad (14)$$

La densité de trous en surface p_s et le potentiel appliqué sont tous les deux reliés à la courbure de bande par les équations I.9 et I.44. Pour simuler les courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ et i(v) on doit donc résoudre le système formé des quatre équations, I.9, I.44, 13, 14 , où les quatre inconnues sont δV_H, V, p_s et V_{sc}. k_2 et k_2^{ex} étant aussi des fonctions de δV_H (voir équation 7), l'équation 13 n'a pas de solution analytique.

Pour résoudre le système on procède comme suit :

On commence par fixer une courbure de bande initiale V_{sco} que l'on choisit suffisamment grande pour que l'on soit dans le domaine de linéarités des diagrammes de Mott-Schottky pour l'électrode de type p, ce qui permet de fixer la valeur initiale de p_s :

$$p_s(o) = N_A \exp\left(-\frac{eV_{sc}^o}{kT}\right)$$

Le déplacement des bandes initial δV_{Ho} doit être nul, ce que l'on vérifie en le calculant à partir de l'équation 13. L'équation I.44 permet alors de se caler en fonction du potentiel appliqué ($V_o = V_{fb}^o - V_{sc}^o$) car le potentiel de bandes plates est déterminé expérimentalement. On diminue ensuite, par incrémentation, la courbure de bande V_{sc}. Pour chaque nouvelle valeur de V_{sc} on calcule $p_s(V_{sc})$ pour l'électrode de type p, p_s suivant la loi de Boltzmann . La résolution de l'équation 13 permet d'obtenir δV_H en fonction de V_{sc} et p_s. On calcule ensuite le courant $J_{corr}(\delta V_H)$ à partir de l'équation 14. L'équation I.44 fixe le potentiel appliqué correspondant au courant, ce qui nous donne simultanément $J_{corr}(V)$.

III. 2. 3. Résultats du modèle et discussion

a) GaAs

Le courant d'injection d'électrons dans la bande de conduction étant faible sur GaAs (figure 7), on peut dans une première approche simple négliger sa contribution. Ceci revient à poser $k_{20}^{ex} = 0$ dans la résolution

précédente. Dans ces conditions le modèle contient quatre paramètres indépendants (k_1, k_{-1}, k_{20} et a), à l'aide desquels nous nous imposons de représenter l'ensemble des caractéristiques i(v) et $i_{ph}(\delta V_H)$ pour chaque situation expérimentale. De plus nous avons supposé a priori que :

(i) k_{20} et a devaient être indépendants du taux de dopage car ils sont liés à l'étape de la dissolution électrochimique proprement dite pour un milieu donné.

(ii) que seuls k_1 et k_{-1} pouvaient dépendre du taux de dopage car ils sont liés aux propriétés de surface du matériau.

On peut déterminer un ordre de grandeur des constantes k_1 et k_{-1} en prenant une valeur typique de section efficace de capture $\sigma_1 = 10^{-15}$ cm^2. Sachant que $E_{sb} = E_c - 1{,}30$ eV, et $E_s = E_c - 0{,}98$ eV, on obtient d'après les équations 5 et 6 [22] :

$$k_1 = 6\ 10^{-11}\ cm^3\ s^{-1}$$

$$k_{-1} = 2{,}5\ 10^{-16}\ cm^3\ s^{-1}$$

Compte tenu de ces deux dernières contraintes sur les constantes mentionnées plus haut, nous avons à évaluer 8 valeurs différentes de paramètres à partir de 8 courbes expérimentales (relevées pour 2 taux de dopage dans 2 solutions de pH différents).

Il faut noter d'autre part que la valeur de la capacité de la couche de Helmholtz est connue avec peu de précision. Compte tenu de la littérature [24], pour l'interface semi-conducteur/électrolyte, une valeur moyenne de 5 µF cm^{-2} semble raisonnable. Il est à noter qu'elle est faible devant celle mesurée à l'interface métal/électrolyte [25].

Dans les calculs nous utiliserons $N = 10^{15}$ cm^{-2}, ce qui correspond à peu près au nombre de liaisons de surface [11].

Chacun des 4 paramètres (a, k_{20}, k_1, k_{-1}) a un effet spécifique sur l'allure des courbes i(v) et $i_{ph}(v_{ph})$. Les figures 9-12 illustrent ces effets et montrent la sensibilité sur les courbes i(v) et $i_{ph}(\delta V_H)$ pour la même fonction GaAs/H_2SO_4 (pour $N_D = 2\ 10^{16}$ cm^{-3}).

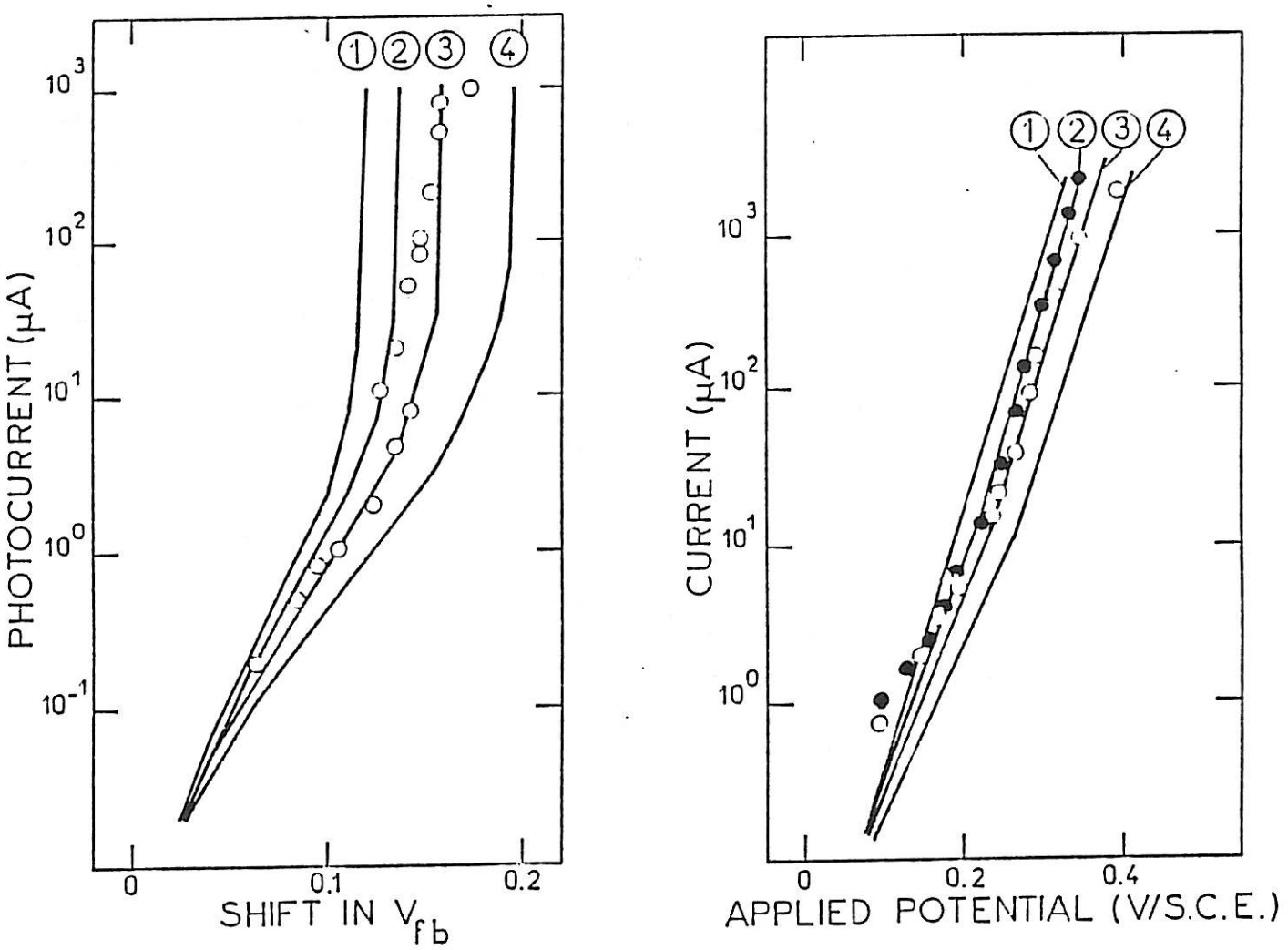


Figure 9 : *Effet du coefficient de transfert de charges, a, sur les courbes calculées $i_{ph}(\delta V_{ll})$ et i(V) correspondant à la jonction GaAs/0,5M H_2SO_4 de la figure 4. Les cercles représentent les valeurs expérimentales. Les courbes (1-4) correspondent respectivement aux valeurs de a : 0,6, 0,5, 0,4 et 0,3.*

Les valeurs des autres paramètres sont celles du tableau 2, p. 88, pour l'interface correspondante.

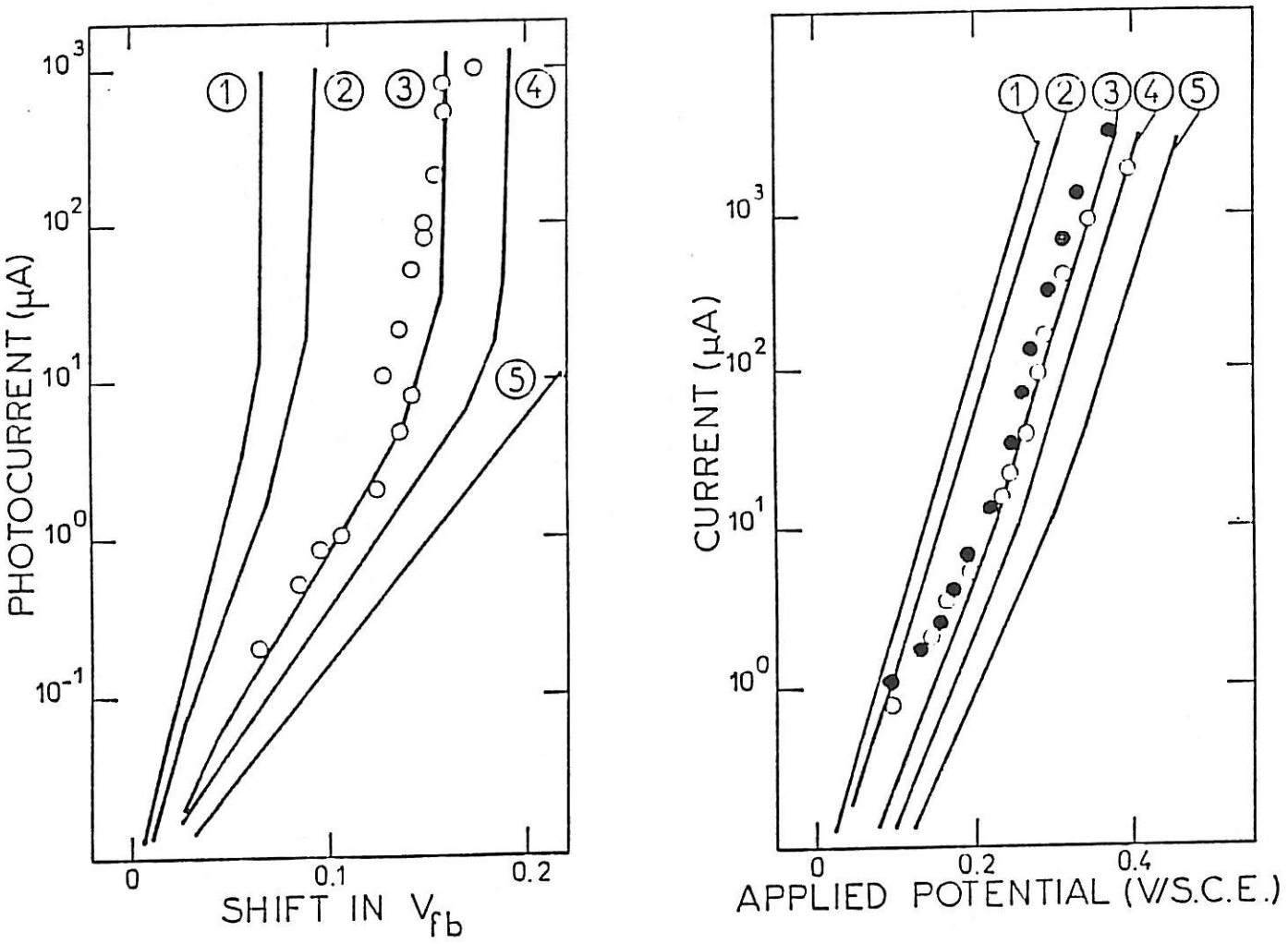


Figure 10 : *Effet de la constante cinétique k_{20} sur les courbes calculées $i_{ph}(\delta V_H)$ et $i(V)$, correspondant à la jonction GaAs/0,5M H_2SO_4 de la figure 4. Les cercles représentent les valeurs expérimentales. Les courbes (1-5) correspondent respectivement aux valeurs de k_{20} = 10^{-9}, 5 10^{-10}, 10^{-10}, 5 10^{-11} et 2 10^{-11} ($cm^3 s^{-1}$).*

Les valeurs des autres paramètres sont celles du tableau 2 pour l'interface correspondante.

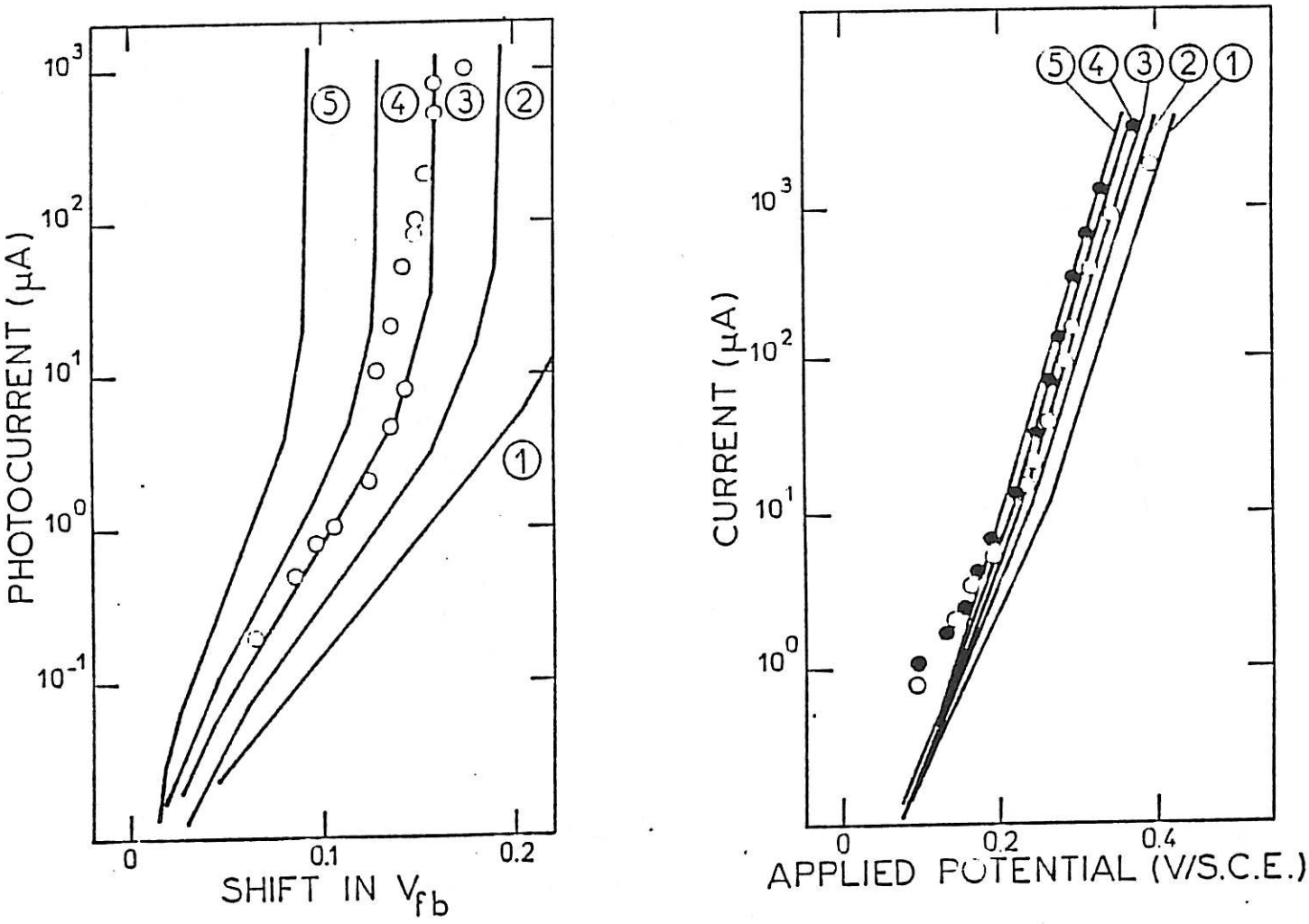


Figure 11 : *Effet de la constante cinétique k_1 sur les courbes calculées $i_{ph}(\delta V_H)$ et $i(V)$, correspondant à la jonction GaAs/0,5M H_2SO_4 de la figure 4. Les cercles représentent les valeurs expérimentales. Les courbes (1-5) correspondent aux valeurs de k_1 = 3 10^{-11}, 1,2 10^{-11}, 6 10^{-12}, 3 10^{-12} et 1,2 10^{-12} ($cm^3\ s^{-1}$). Les valeurs des autres paramètres sont celles du tableau 2, p. 88, pour l'interface correspondante.*

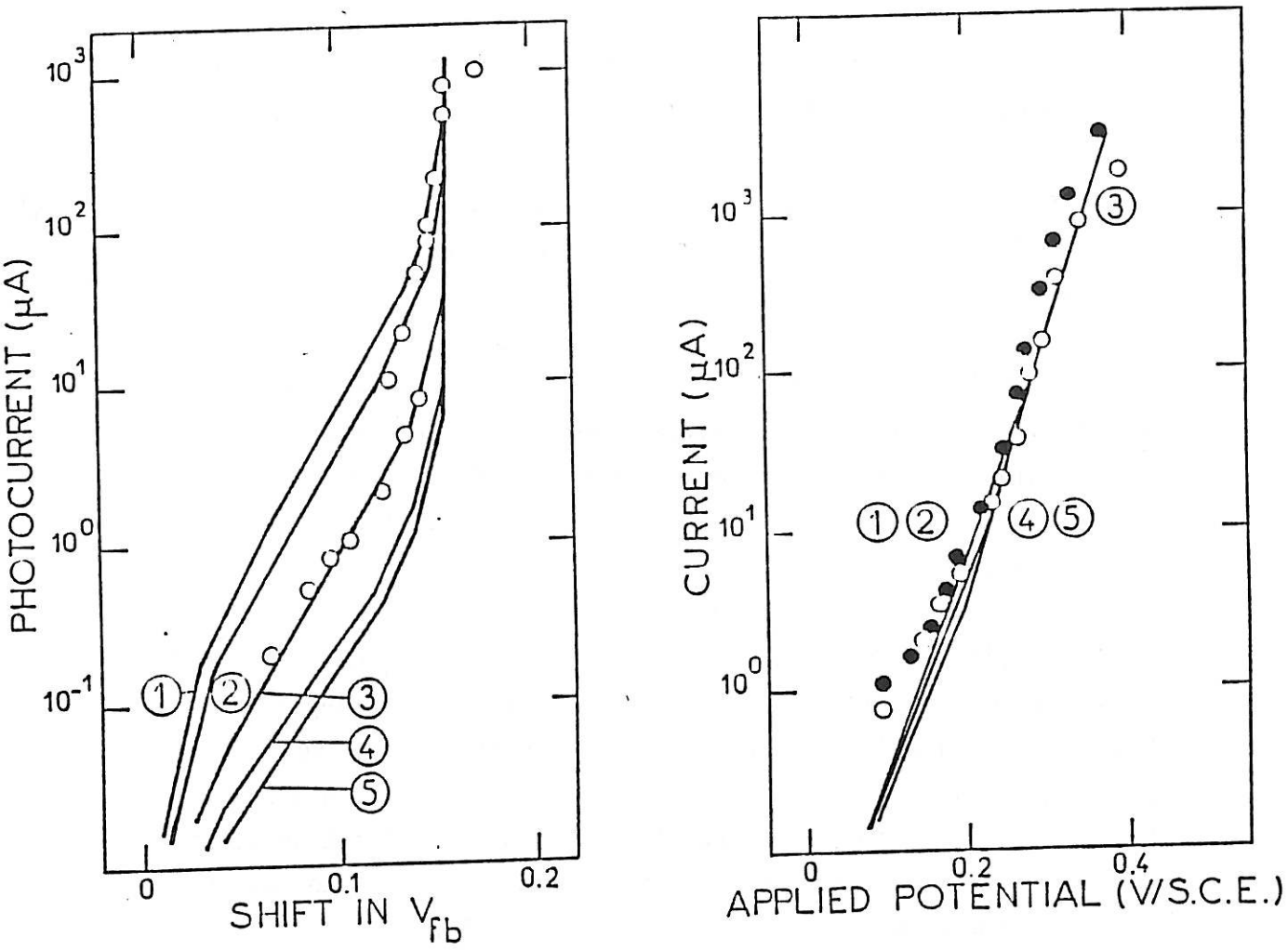


Figure 12 : *Effet de la constante cinétique k_{-1} sur les courbes calculées $i_{ph}(\delta V_H)$ et $i(V)$, correspondant à la jonction GaAs/0,5M H_2SO_4 de la figure 4. Les cercles représentent les valeurs expérimentales. Les courbes (1-5) correspondent respectivement aux valeurs de k_{-1} = 10^{-17}, 5 10^{-18}, 10^{-18}, 2 10^{-19} et 10^{-19} (cm^3 s^{-1}).*

Les valeurs des autres paramètres sont celles du tableau 2 pour l'interface correspondante.

(i) Le coefficient de transfert de l'étape de dissolution, a, présente un effet important (figure 9) sur la caractéristique $i_{ph}(\delta V_H)$ comparativement à son effet sur les courbes i(v). Comme on pouvait s'y attendre, plus a augmente et plus la charge de surface diminue (et donc δV_H) car les ions s'évacuent mieux. La pente des courbes i(v) dépend très peu de la valeur de a.

(ii) L'effet de k_{20}, figure 10, est similaire à celui de a car k_{20} influence directement la vitesse de dissolution (Réaction 3). Son augmentation entraîne, comme celle de a, la diminution du déplacement des bandes et l'augmentation du courant de corrosion. L'influence de k_{20} est plus nette sur la courbe i(v) que celle de a.

(iii) Le rôle de la constante cinétique k_1 est représenté sur la figure 11. On constate que plus k_1 est grand, plus le déplacement des bords de bandes est grand. Les courbes i(v) correspondantes se décalent anodiquement . L'effet de k_1 sur δV_H se comprend à partir de la réaction (2) qui traduit la capture des trous par l'état de surface le plus bas dans la bande interdite. La capture des trous apporte une charge positive en surface et provoque le glissement des bandes.

(iv) On constate que l'influence de k_{-1} s'exerce surtout pour les plus faibles photocourants et que les déplacements de bandes diminuent lorsque k_{-1} augmente ;le courant, voir figure 12, est indépendant de k_{-1} pour les forts courants . Cet effet, qui est opposé à celui de k_1, se comprend bien car k_{-1} représente la réaction inverse, c'est-à-dire la ré-émission de trous depuis l'état E_S vers la bande de valence, ce qui tend à diminuer la charge de surface.

Pour faciliter l'interprétation de la différence d'influence des différentes constantes cinétiques sur les courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ et i(V), comme par exemple k_1 dont l'effet est bien plus important sur les courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ que sur les courbes i(V) (figure 11), nous avons reconsidéré les différentes équations dans des situations extrêmes.

Pour les forts taux d'injection de trous les termes qui contiennent p_s sont prépondérants dans nos équations ($k_2 p_s$ et $k_1 p_s$ >> $k_{-1} N_v$ et $k_2^{ex} N_c$). Dans ces conditions, l'équation 13 permet d'approximer δV_H par :

$$\delta V_H \cong \frac{eN}{C_H} \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2}\right) \qquad (15)$$

et, de même, on peut approximer le courant par :

$$J_{corr} \cong 2eNp_s \left(\frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2}\right) \qquad (16)$$

On peut tout de suite remarquer, d'après ces expressions, que dans le cas des fortes injections, aussi bien le courant que le déplacement des bandes sont indépendantes de k_{-1} (comme le montrait la figure 12). Physiquement, cela se comprend car l'injection est bien plus grande que la réémission vers la bande de valence. L'influence de k_1 et k_2 s'explique alors : lorsque k_2/k_1 augmente, la charge s'évacue plus vite et δV_H devient plus petit. Le rapport k_2/k_1 traduit le rapport des taux de capture des trous sur le taux d'évacuation (par la dissolution). Lorsque ce rapport devient très grand, la charge de surface est pratiquement constante. Une telle situation existe expérimentalement en milieu acide, où l'on observe que δV_H n'augmente plus au-delà de 0,1 V. En milieu basique, une telle saturation n'a pas été observée pour la gamme des courants utilisés.

Corrélativement à la saturation de δV_H, le courant varie comme p_s. La courbe i(V) doit donc avoir une pente de 60 mV/décade, ce qui est vérifié expérimentalement (voir tableau 1). On pouvait prévoir ce résultat à partir de l'équation I.45 reliant les pentes des courbes i(V) et $i_{ph}(\delta V_H)$.

	$\frac{\partial \delta V_H}{\partial i}$ (mV/dec)	$\frac{\partial V}{\partial i}$ (mV/dec)	$\frac{\partial V_{sc}}{\partial i}$ (mV/dec)
GaAs/KOH			
$N_D = 2\ 10^{16}\ cm^{-3}$	66	90	- 24
$N_D = 10^{18}\ cm^{-3}$	48	75	- 27
$GaAs/H_2SO_4$			
$N_D = 2\ 10^{16}\ cm^{-3}$	8	60	- 52
$N_D = 10^{18}\ cm^{-3}$	8	55	- 47
InP/H_2SO_4	84	116	- 32
InP/KOH	90	130	- 40

TABLEAU 1 : Pentes tirées des courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ et i(V) expérimentales
Sur les courbes $i_{ph}(\delta V_H)$, les valeurs des pentes correspondent aux forts photocourants. La colonne de droite qui donne $\partial V_{sc}/\partial I$ est déduite des valeurs des deux autres colonnes par l'intermédiaire de l'équation 45 bis.

Remarque : On exprime généralement la "pente" de la caractéristique directe d'une diode en mV/dec. C'est évidemment l'inverse de la pente de la courbe i(V).

Pour les faibles injections, c'est au contraire le terme $k_{-1}N_v$ qui domine dans les équations. Si $k_{-1}N_v >> k_2^{ex}N_c$, k_2p_s, k_1p_s, l'équation 13 conduit à l'expression suivante pour le déplacement des bords de bandes :

$$\delta V_H \cong e\frac{N}{C_H}\left(\frac{k_1p_s}{k_{-1}N_v}\right) \qquad (17)$$

et le courant devient :

$$J_{corr} = 2eN\left(\frac{k_1k_2p_s^2}{k_{-1}N_v}\right) \qquad (18)$$

La charge de surface est, cette fois, déterminée par le rapport entre le taux de capture et le taux de réémission. Elle n'est pas limitée comme dans le cas précédent : le courant varie comme p_s^2, c'est-à-dire avec une pente proche de 30 mV/décade, en accord avec l'expérience (voir tableau 1). Enfin, si la vitesse de corrosion est plus faible, comme dans un milieu non aqueux (ex. Acétonitrile), on s'attend pour un courant de corrosion donné à un grand déplacement de bande car p_s sera beaucoup plus grand qu'en milieu aqueux. Ceci est bien vérifié expérimentalement [26].

On a reporté dans le tableau 2 l'ensemble des valeurs des constantes cinétiques résultant des simulations dans les différentes conditions expérimentales. En ce qui concerne GaAs, on remarque que k_1 dépend du dopage et du pH. Par contre, k_{-1} est pratiquement indépendant du pH. k_{20} est indépendant du dopage, selon la contrainte que nous avons fixée précédemment, et augmente en milieu acide d'environ deux ordres de grandeur. Le coefficient de transfert de charges, a, reste inchangé. k_{20}^{ex} a été négligé conformément à notre hypothèse sur la faible importance relative du courant électronique.

Les constantes k_1 et k_{-1} sont en bon accord avec l'ordre de grandeur tiré des équations 5 et 6. Cependant, celles-ci ne permettent pas de prévoir une dépendance explicite de k_1 et k_{-1} vis-à-vis du pH sauf par l'intermédiaire d'adsorption de ligands en solution qui seraient susceptibles de modifier la section de capture de l'état E_{SB} car les mesures de photocapacité ne montrent aucun décalage en énergie, avec le pH, des états de

corrosion pour GaAs [27]. Nous n'avons aucun moyen d'examiner cet effet expérimentalement et cela constitue une limitation de ce modèle. La dépendance de k_1 en fonction du dopage pourrait s'expliquer si l'état E_{SB} était plus bas dans la bande interdite (voir équations 5-6). De tels phénomènes n'ont pas été observés. Il n'y a donc pas de raisons évidentes pour accepter de faire varier k_1 et k_{-1} avec le dopage. Nous reviendrons sur l'effet du dopage au prochain chapitre.

La constante k_{20} augmente avec le pH, ce qui indique que la corrosion est plus forte en milieu acide qu'en milieu basique. La valeur de a ne change ni avec le dopage, ni avec le pH. Le coefficient de transfert de charges reflète le franchissement de la couche de Helmholtz par un ion lors de la dissolution. La valeur de 0,4 est tout à fait compatible avec des valeurs mesurées sur des métaux (comme Ga ou In [28]).

b) *InP*

A la différence de GaAs, nous avons vu que le courant électronique n'était pas négligeable sur InP. Dans ces conditions, la constante k_{20}^{ex} intervient dans le calcul du déplacement de bandes et du courant. L'effet des autres constantes ayant exactement le même rôle que pour GaAs, nous ne reviendrons pas sur leurs effets. Sur la figure 13, nous avons représenté l'effet de k_{20}^{ex}. Lorsque k_{20}^{ex} diminue, le courant diminue et la courbe $i_{ph}(\delta V_H)$ se décale positivement. L'influence de k_{20}^{ex} disparaît évidemment lorsque le courant électronique devient petit devant le courant de trous. En se souvenant que le courant électronique n'existe que sur n-InP (figure 5) (sur l'électrode de type p, les électrons émis vers la bande de conduction restent à la surface à cause du champ électrique), la situation où k_{20}^{ex} devient sans influence doit correspondre alors au cas de l'électrode de type p. Pour le même courant, les déplacements de bandes doivent être plus importants pour p-InP ($k_{20}^{ex} = 0$). C'est ce que nous avons observé expérimentalement (voir figure 5). Les déplacements de bandes mesurés sur n-InP sont plus petits que ceux observés sur p-InP. La correspondance entre les courbes i(V) et $i_{ph}(\delta V_H)$ qui existent dans le cas de GaAs n'est plus valable, car l'hypothèse (ii) du principe écrit au chapitre I (I.3) n'est pas satisfaite.

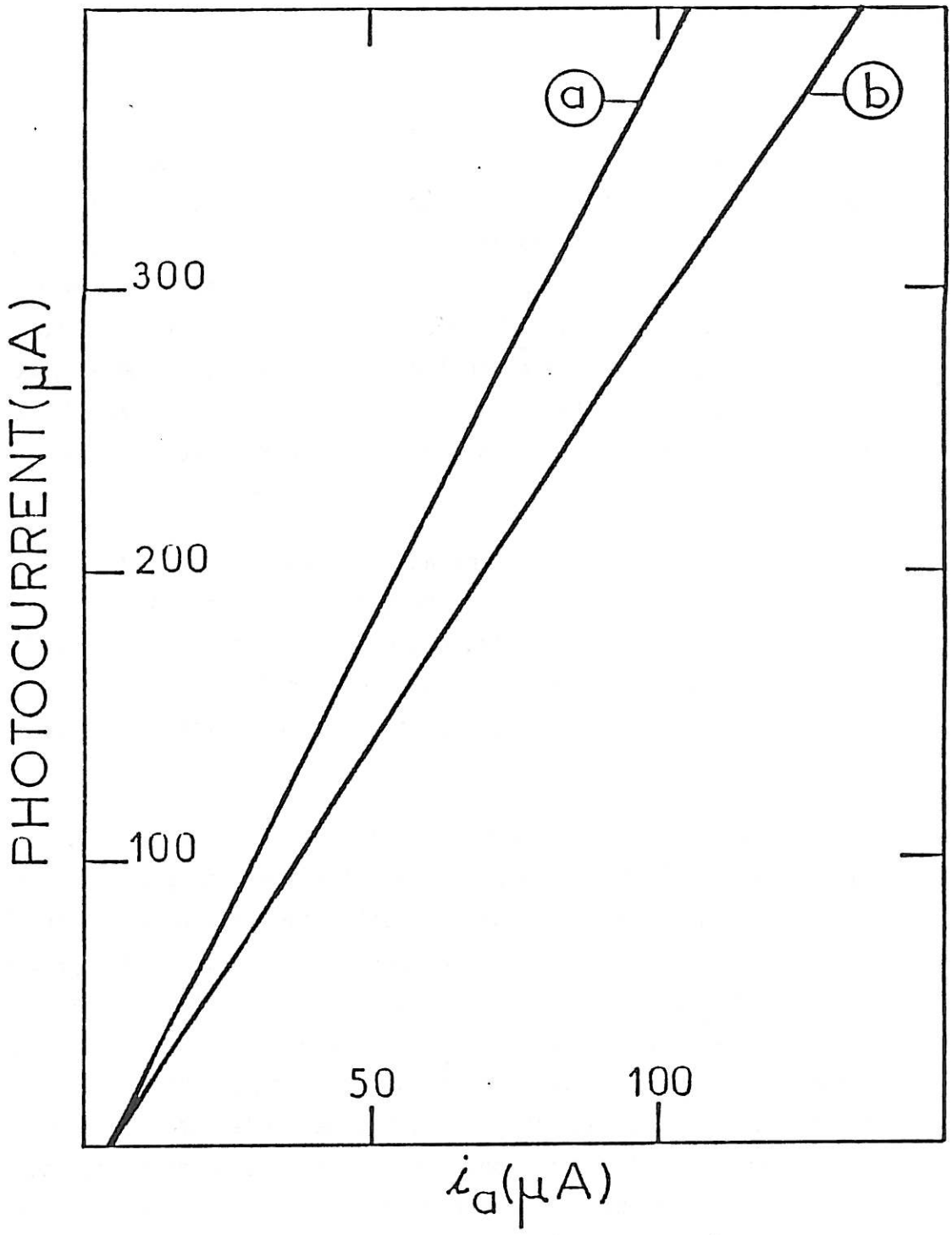


Figure 13 : *Courbes q J_{ex}/J_{corr} calculées pour InP dans 1M KOH. Les valeurs des constantes k_{20}^{ex} : 2,5 10^{-18} cm^3 s^{-1} (a), et 5 10^{-18} cm^3 s^{-1} (b). La valeur k_{20}^{ex} = 2,5 10^{-18} cm^3 s^{-1} correspond à la simulation optimale des courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ et i(V).*
Les valeurs des autres paramètres sont celles du tableau 2 pour l'interface correspondante.
i_a est le courant d'injection d'électrons dans la bande de conduction.

Dans les calculs nous avons donc utilisé les données sur l'électrode p-InP en posant $k_{20}^{ex} = 0$ pour la courbe i(V). D'autre part, nous avons vu, lors des mesures de rendement quantique (voir III.I.2.b), que le courant électronique sur InP était proportionnel au photocourant. Nous avons donc ajusté la valeur de k_{20}^{ex} pour que le rapport entre le courant électronique et le courant total soit de 0,25. A titre d'exemple, nous avons reporté sur la figure 13 l'effet de k_{20}^{ex} sur les courbes $eJ_{ex}(J_{corr})$ pour InP en milieu basique, qui sont linéaires dans le domaine des courants considérés.

Les résultats des simulations sont consignés dans le tableau 2. On constate que les ordres de grandeurs sont les mêmes pour k_{-1}, k_1 et k_{20}, sur InP et sur GaAs. Le coefficient de transfert de charges est le même dans toutes les situations. De même que pour GaAs, k_{20} est plus grand en milieu acide qu'en milieu basique et cette constatation est aussi valable pour k_{20}^{ex}.

Sachant que sur InP l'énergie de l'état de surface E_s se trouve plus haute dans la bande interdite que sur GaAs, on pouvait s'attendre, d'après l'équation 6, à ce que k_{-1} soit beaucoup plus petit sur InP (de l'ordre de 10^{-25} cm^3 s^{-1}) que sur GaAs. Lorsque nous avons pris de telles valeurs de k_{-1} pour faire nos simulations, il s'est avéré impossible de reproduire les courbes i(V) et $i_{ph}(\delta V_H)$ expérimentales. On remarque que le rapport k_{20}/k_{20}^{ex} demeure pratiquement indépendant de la variation de pH, ce qui est cohérent car les courbes de rendement quantique (Figure 7) montrent que les résultats sont indépendants du pH de la solution, indiquant ainsi que la proportion d'électrons participant au courant total reste conservée quel que soit le pH.

Matériau	G a A s				I n P			
Type	Indifférent				p	n	p	n
Dopage en cm^{-3}	$2\ 10^{16}$	10^{18}	$2\ 10^{16}$	10^{18}	$6{,}8\ 10^{15}$			
N_D (cm^{-3})	$2\ 10^{16}$	10^{18}	$2\ 10^{16}$	10^{18}	$6{,}8\ 10^{15}$	$6{,}8\ 10^{15}$	$6{,}8\ 10^{15}$	$6{,}8\ 10^{15}$
k_1 $(cm^3 s^{-1})$	10^{-12}	10^{-13}	$6\ 10^{-12}$	$9\ 10^{-13}$	10^{-11}	10^{-11}	10^{-11}	10^{-11}
$k_{-1}(cm^3 s^{-1})$	10^{-16}	$2\ 10^{-16}$	10^{-18}	$2\ 10^{-18}$	10^{-16}	10^{-16}	10^{-16}	10^{-16}
$k_{20}(cm^3 s^{-1})$	$2\ 10^{-12}$	$2\ 10^{-12}$	10^{-10}	10^{-10}	10^{-12}	10^{-12}	$2{,}5\ 10^{-11}$	$2{,}5\ 10^{-11}$
a	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
$k_2^{ex}(cm^3 s^{-1})$	-	-	-	-	0	$2{,}5\ 10^{-18}$	0	$2{,}5\ 10^{-17}$
pH	14	14	0	0	14	14	0	0

TABLEAU 2 : Résultats des simulations de notre modèle correspondants aux différents matériaux, dopages et pH. Pour InP, l'existence d'une contribution électronique importante ne permet pas d'appliquer le principe d'équivalence entre des électrodes de type n et p. Ceci explique la distinction que nous faisons entre les deux types de conduction.

III.3. COMPARAISON AVEC D'AUTRES MODELES

Pour tester plus avant la validité de notre modèle pour la corrosion des semi-conducteurs III-V, nous avons cherché à appliquer d'autres modèles. Il existe en effet d'autres approches réactionnelles [21,29-32]. Une des contributions les plus marquantes reste celle de VANMAEKELBERGH et coll.[21] qui ont développé différents modèles que l'on peut aussi présenter d'une manière simplifiée. Les principales différences entre notre approche, développée dans ce chapitre, et celle du groupe de GOMES tiennent : (i) à l'absence de réversibilité de la première étape et (ii) au fait que la seconde étape fait intervenir deux sites de surface X_1 (mobile) au lieu de faire intervenir un site X_1 et un trou libre dans le cas de GaAs. Dans le cas de GaP [29], VANMAEKELBERGH et coll. utilisent un modèle semblable au nôtre, avec toutefois une première réaction irréversible.

Dans le cadre des hypothèses (i) et (ii) , on peut écrire de la même manière l'ensemble des six étapes en deux réactions principales :

$$\langle A{:}B\rangle + h \overset{k_1}{\rightarrow} \langle A.B\rangle \qquad (19)$$

$$\langle A.B\rangle + \langle A.B\rangle \overset{k_2}{\rightarrow} \text{Pr. Decomp} + (A{:}B) \qquad (20)$$

Dans le cas de GaAs, on néglige l'émission d'électrons dans la bande de conduction. Compte tenu des deux réactions, on peut écrire :

$$\frac{dX_1}{dt} = k_1 X_o p_s - k_2 X_1^{\,2} = 0 \qquad (21)$$

$$\frac{dp_s}{dt} \propto J_{inj} - k_1 X_o p_s = 0 \qquad (22)$$

où les notations sont celles introduites précédemment. Sachant que $\delta V_H = qx_1/C_H$, le courant de corrosion s'écrit :

$$J_{corr} = e\,k_2 \left(\frac{\delta V_H C_H}{q}\right)^2 \qquad (23)$$

L'expression de J_{corr} montre que $d^2(\text{Log } J_{corr})/d\delta V_H^2 = -2/\delta V_H^2$ est toujours négatif, ce qui est en contradiction avec nos résultats en milieu acide, par exemple, où la courbure de la caractéristique $i_{ph}(\delta V_H)$ est positive, dans ce cas (voir figure 4). Même en tenant compte d'une réaction inverse dans la première étape, ce résultat se conserve car l'expression de J_{corr} reste inchangée.

L'absence de réaction inverse dans la première étape a aussi un rôle important. En effet, pour un déplacement de bandes δV_H de l'ordre de 0,2 V, on sait que x_1 est de l'ordre de quelque 10^{12} cm^{-2} (C_H = 5 $\mu F cm^{-2}$), ainsi $x_o \cong N$, et l'on peut écrire d'après l'équation 22 :

$$J_{inj} \cong ek_1 Np_s \qquad (24)$$

ce qui indique que le courant de corrosion doit présenter une pente de 60 mV/décade, si l'on considère ses variations en fonction de la courbure de bande V_{sc}. Le tableau 1 et l'équation I.44 montrent que ceci n'est pas toujours possible, sauf dans le cas de fortes injections de trous où les bandes du semi-conducteur restent fixées à la surface malgré le courant qui traverse l'interface.

L'approche de GERISCHER et LÜBKE [30] peut se ramener à celle que nous avons utilisée, mis à part l'absence de la réaction inverse dans la première étape. Dans ces conditions on retrouve les mêmes inconvénients, c'est-à-dire que les courbes i(V) devraient avoir une pente de 60 mV/décade.

Les mesures systématiques de déplacements de bandes présentent ainsi un grand intérêt car elles fournissent une information supplémentaire indispensable à la compréhension des mécanismes de corrosion. Il semble ainsi que l'on puisse alors statuer sur la validité des différentes étapes du processus de corrosion possible. Il semble que :

(i) La réversiblité de la première étape soit indispensable.

(ii) Une réaction faisant intervenir deux sites mobiles en surface ne soit pas probable.

CONCLUSION

Les mesures de déplacement de bandes ont permis de mettre en évidence expérimentalement l'influence du taux de dopage du matériau et du pH lors du processus de corrosion des semi-conducteurs III-V, GaAs et InP, alors que de simples courbes de courant ou de photocourant ne révèlent aucun changement significatif. Grâce à un modèle cinétique simple, l'effet du pH a pu être associé à la vitesse de corrosion. Nos résultats montrent que la cinétique augmente en milieu acide et il apparaît même une limitation de la charge de surface par l'injection de trous, contrairement au milieu basique. L'augmentation du taux de dopage entraîne une diminution du déplacement des bandes, bien que les courbes courant-tension ne révèlent pratiquement aucune différence. Il apparaît donc que l'approche qui consiste à coupler la détermination de la position des bandes et le courant interfacial apporte une information nouvelle sur le processus de corrosion et sa cinétique.

Néanmoins, le modèle proposé nous semble trop rudimentaire car on comprend mal pourquoi les constantes cinétiques relatives aux matériaux (k_1 et k_{-1}) dépendent du pH pour GaAs, et ne dépendent pas de la position de l'état de surface très différente entre GaAs et InP. Dans le chapitre suivant nous allons nous attacher à compléter le modèle proposé ici grâce à l'apport de nouveaux faits expérimentaux.

REFERENCES DU CHAPITRE III

[1] Y. NAKATO, A. TSUMURA, H. TSUBOMURA, J. Electrochem. Soc., 128, 1300 (1981) ; ibid, 127, 1502 (1980).

[2] J.J. KELLY, R. MEMMING, J. Electrochem. Soc., 129, 720 (1982).

[3] J.J. KELLY, P.H.L. NOTTEN, Electrochim. Acta, 29, 589 (1984); et J. Electrochem. Soc., 130, 2452 (1983).

[4] P. ALLONGUE, H. CACHET, J. Electrochem. Soc., 130, 2352 (1983) ; ibid, 132, 45 (1985).

[5] K. SCHRÖDER, R. MEMMING, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 89, 385 (1985).

[6] M.H. KÜHNE, H. TRIBUTSCH, J. Electroanal. Chem., 201, 263 (1986).

[7] D. VANMAEKELBERGH, W.P. GOMES, F. GARDON, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 89, 994 (1985).

[8] F. DECKER, Electrochim. Acta, 30, 301 (1985).

[9] P.H.L. NOTTEN, Electrochim. Acta, 32, 575 (1987) ; et Thèse de PhD, Eindhoven (1989).

[10] D. LINCOT, J. VEDEL, J. Electroanal. Chem., 220, 179 (1987) ; et J. Phys. Chem., 92, 4103 (1988).

[11] P. ALLONGUE, H. CACHET, Electrochim. Acta, 33, 79 (1988).

[12] P. ALLONGUE, H. CACHET, M. FROMENT, R. TENNE, J. Electroanal. Chem., 269, 295 (1989).

[13] J.E.A.M. VAN DEN MEERAKKER, Electrochim. Acta, 30, 435 (1985).

[14] K.W. FRESE, Jr., J. Electrochem. Soc., 130, 28 (1983).
K.W. FRESE, Jr., D.G. CANFIELD, ibid , 181, 2614 (1984).

[15] S.M. SZE, "Physics of semiconductor devices", John Wiley and Sons, New York (1980).

[16] B.J. TUFTS, I.A. ABRAHAMS, L.G. CASAGRANDE, N.S. LEWIS, J. Phys. Chem. 93, 3260 (1989).

[17] M.M. CARRABBA, N.M. NGUYEN, R.D. RAUH, J. Electrochem. Soc., 134, 1850 (1987).

[18] A. ETCHEBERRY, B. FOTOUHI, J. GAUTRON, S. PELLETIER, J.L. SCULFORT, J. Electroanal. Chem., 269, 351 (1989).

[19] K.W. FRESE, Jr., M.J. MADOU, S.R. MORRISON, J. Phys. Chem., 84, 3172 (1980) ; J. Electrochem. Soc., 128, 1527 (1981).

[20] M. GERISCHER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 69, 578 (1965).
P.A. KOHL, C. WOLOWODIUK, F.W. OSTERMAYER, Jr., J. Electrochem. Soc., 130, 2288 (1983).

[21] (a) D. VANMAEKELBERGH, W.P. GOMES, J. Phys. Chem.,
(b) W.P. GOMES, S. LINGIER, D. VANMAEKELBERGH, J. Electroanal. Chem., 269, 237 (1989).
Et références données à l'intérieur de ces deux articles.

[22] (a) P. ALLONGUE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92, 895 (1988).
(b) P. ALLONGUE, Thèse de l'Université Paris 6, Paris (1988).

[23] L.J. BRILLSON, Surf. Sci. Report 2 (1982).

[24] J.F. DEWALD, The Bell Syst. Tech. J., 39, 615 (1960).
V.A. TIAGAÏ, Electrokhimiya, 1, 377 (1965).
J.C. LAUNAY, G. HOROWITZ, J. Crys. Growth, 57, 118 (1982).
J.N. CHAZALVIEL, J. Electrochem. Soc., 129, 963 (1982).

[25] J.O'M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY, Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York (1970).

[26] A. YAO, Thèse de l'Université Paris 7, Paris (1987).

[27] Voir figure 16 du chapitre IV.

[28] Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vols 1 et 4, A.J. BARD Ed., M. Dekker Inc. New York (1976).

[29] D. VANMAEKELBERGH, J.J. KELLY, J. Electrochem. Soc., 136, 108 (1989).

[30] H. GERISCHER, M. LÜBKE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 87, 123 (1985).

[31] H. GERISCHER, W. MINDT, Electrochim. Acta, 13, 1329 (1968).

[32] P. JANIETZ, R. WEICHE, J. WESTFAHL, R. LANDSBERG, J. Electroanal. Chem. 112, 63 (1980).

CHAPITRE IV

APPORT DE L'INJECTION DE TROUS A L'ETUDE DES MECANISMES DE CORROSION

CHAPITRE IV

APPORT DE L'INJECTION DE TROUS A L'ETUDE DES MECANISMES DE CORROSION

INTRODUCTION

Nous avons montré dans le chapitre précédent qu'une partie du courant de dissolution anodique avait pour origine l'émission d'électrons depuis des états de surface dans la bande de conduction. Dans ce chapitre nous nous proposons d'étudier quantitativement la contribution de ce courant électronique au mécanisme de corrosion totale en utilisant des trous injectés depuis la solution. En effet, le phénomène d'injection de trous depuis la solution provoque la corrosion du matériau dans certainescondi-tions définies au paragraphe I.3.2. Nous examinerons aussi s'il existe une différence de comportement de la jonction lorsque les trous viennent de la solution et non plus de l'intérieur du semi-conducteur (cas du chapitre III).

Différents auteurs ont déjà étudié le phénomène d'injection d'électrons dans la bande de conduction sur GaAs [1-4], InP [5-7], GaP[2,4,8] et Ge [9]. GERISCHER et MINDT [9] ont été les premiers à montrer qu'il existait une relation étroite entre le courant d'injection de trous (courant cathodique que l'on notera dans la suite i_c) et le courant d'injection d'électrons dans la bande de conduction (courant anodique qui sera appelé i_a). Sur GaAs, Ge et InP, on trouve généralement que i_a est proportionnel à i_c,

tandis que sur GaP i_a varie comme $\sqrt{|i_c|}$. VANMAEKELBERGH et coll. [3,4,8] ont entrepris récemment une étude des phénomènes d'injection d'électrons dans la bande de conduction, ce qui les a conduits à reconsidérer leur modèle réactionnel pour la corrosion de GaAs et GaP. Ces auteurs ont introduit une étape chimique supplémentaire dans le schéma réactionnel de la dissolution de ces matériaux.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de reprendre une étude comparée entre GaAs et InP en régime d'injection de trous, car ces matériaux présentent un comportement très différent en ce qui concerne le courant anodique qui est beaucoup plus important sur InP que sur GaAs d'après les mesures de rendement quantique du chapitre précédent (voir la figure III.7). Nous nous appuierons encore sur des mesures de déplacement de bandes en fonction du courant cathodique i_c, couplées à des mesures du courant anodique i_a. Nous avons fait varier, comme au chapitre précédent, le taux de dopage et le pH de la solution. Nous analyserons ces mesures en proposant un modèle dérivé de celui donné dans le chapitre III, et discuterons ses implications au niveau des propriétés électroniques et chimiques de la surface.

IV.1. RESULTATS

a. Mesures de courant

La figure 1 montre les caractéristiques i(v) dans l'obscurité pour n et p-GaAs, n et p-InP, dans une solution oxydante de sel de Ce ium (Ce^{++}), dont le potentiel Redox, V_{redox} = + 1,2 V SCE, se trouve dans la bande de valence de GaAs et InP. Nous sommes ainsi placés dans la situation décrite dans le chapitre I, figure I.8. En régime de déplétion, les trous sont évacués vers l'intérieur du semi-conducteur pour les électrodes de type p ; pour celles de type n, les trous injectés restent bloqués en surface et il existe un courant de dissolution qui compense le courant d'injection. En fait, la figure 1 montre que cette description ne semble valable

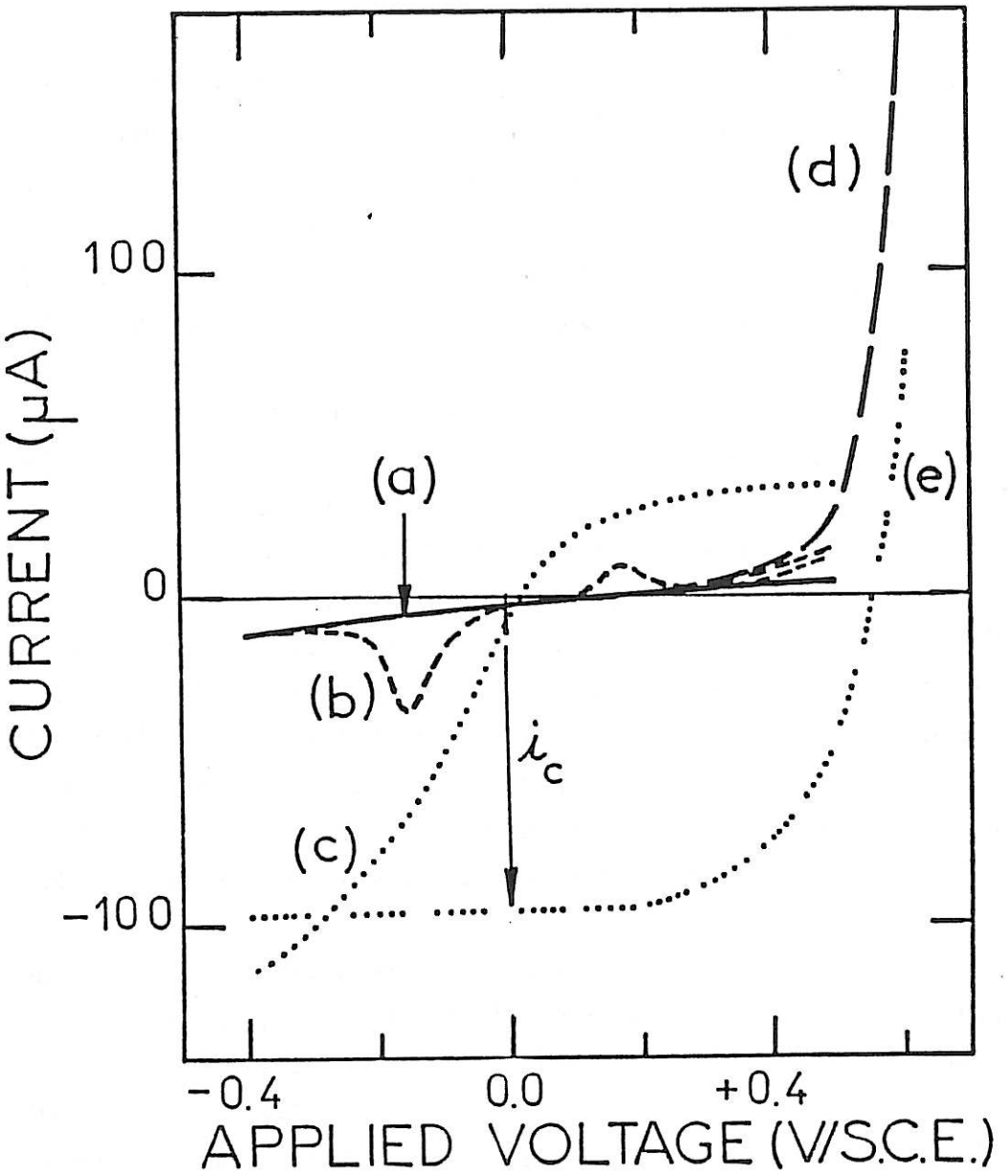


Figure 1 : *Caractéristiques courant-tension pour les interfaces n- et p-GaAs (a,b) et n- et p-InP (c,e) en contact avec une solution 10^{-3}M Ce^{4+} + 0,5M H_2SO_4.*
La courbe d correspond à l'interface p-InP/0,5 M H_2SO_4.

que pour n-GaAs. Avec n-InP, on observe un courant anodique i_a, qui dépend de la vitesse de rotation de l'électrode et de la concentration des espèces oxydantes. En fait, un comportement similaire existe sur GaAs mais le courant anodique est beaucoup plus faible qu'avec InP. La figure 2 présente les variations du courant anodique i_a en fonction du courant d'injection de trous, mesurées par le courant i_c. Compte tenu de la forme des courbes i(v) en régime de polarisation directe sur n-GaAs et n-InP, nous avons choisi de mesurer i_c sur l'électrode de type p correspondante. L'avantage est de s'affranchir des problèmes liés à la détermination de i_c : en effet, sur n-InP le plateau de diffusion (c'est-à-dire le courant de réduction) est provoqué par le courant associé au dégagement d'hydrogène. Pour n-GaAs, le problème semble moins critique à cette concentration (10^{-3} M/l) mais il le devient lorsque la concentration est plus faible. Le plateau de réduction est alors mal défini comme pour n-InP. Au contraire, l'injection de trous sur p-GaAs et p-InP est toujours facilement mesurable car il n'y a pas d'interférence avec d'autres courants pour ce type d'électrode en régime de déplétion. La figure 1 montre, en outre, que i_c a bien la même valeur pour les deux types d'électrodes de GaAs, ce qui justifie cette méthode de mesure.

La figure 2 confirme aussi les résultats des mesures de rendement quantique (figure III.7) qui montraient que la contribution des électrons au courant de dissolution du matériau était nettement plus importante avec InP. On retrouve d'ailleurs une proportion de courant électronique très similaire. Les résultats de la figure 2.1 montrent que sur GaAs pour les forts courants d'injection, la courbe $i_a(i_c)$ n'est pas linéaire, puisqu'elle s'incurve légèrement pour les courants d'injection étudiés. VANMAEKELBERG et coll. trouvent une courbe $i_a(i_c)$ linéaire avec GaAs dans une solution acide 2M H_2SO_4 [3] pour des courants $i_c \sim$ 1-4 mA/cm^2, ce qui correspond à des courants de 300 - 1200 µA pour nos électrodes. La figure 2 montre aussi que le courant anodique augmente pratiquement d'un facteur 5 lorsque le taux de dopage augmente de 2 10^{16} cm^{-3} à 10^{18} cm^{-3}. Les résultats pour InP en milieu acide (figure 2.2) montrent que la courbe $i_a(i_c)$ présente deux pentes, nettement supérieures à celles observées avec GaAs. La pente qui correspond aux plus faibles courants est de 0,23, en assez bon accord avec le rapport entre le courant d'électrons et le photocourant de trous issus de la figure III.7, qui est de 0,25.

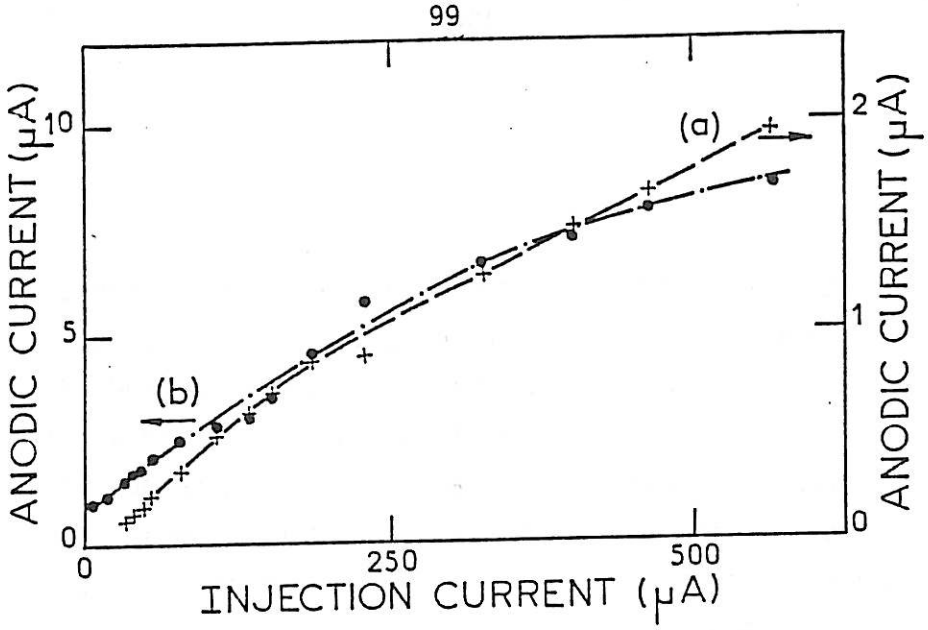


Figure 2.1 : *Variation du courant anodique i_a mesuré sur n-GaAs en fonction du courant cathodique mesuré sur p-GaAs dans une solution acide de Ce^{4+}. Influence du taux de dopage : (a) $N_D = 2\ 10^{16}\ cm^{-3}$, (b) $N_D = 10^{18}\ cm^{-3}$.*

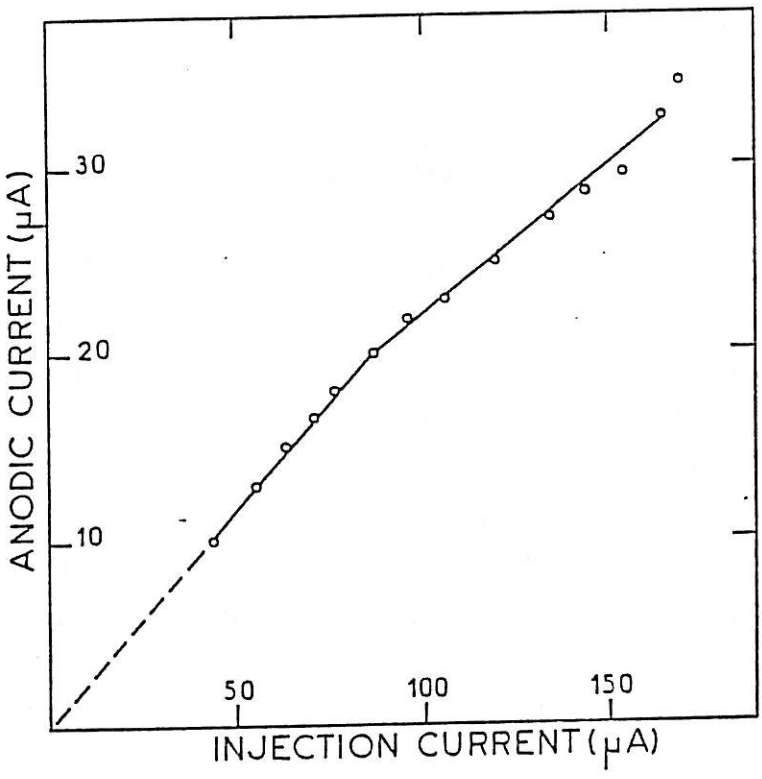


Figure 2.2. : *Variation du courant anodique i_a mesuré sur n-InP en fonction du courant cathodique mesuré sur p-InP dans une solution acide de Ce^{4+}.*

La figure 1 montre encore que le palier de courant de réduction i_c est plus petit avec InP que pour GaAs. Ce phénomène provient sans doute de la différence de recouvrement qui existe entre la bande de valence et les états D_{ox} en solution. En effet, le potentiel de bandes plates est plus positif d'environ 0,5 V pour n-InP, ce qui réduit le recouvrement (figure 3), et peut limiter la cinétique de transfert de trous depuis la solution. L'effet d'une couche de surface (une mince couche d'oxyde par exemple) ne doit pas être exclu non plus. La figure 4 présente les variations de i_c (mesuré avec p-InP et p-GaAs) en fonction de $\sqrt{\Omega}$, Ω étant la vitesse de rotation de l'électrode, ainsi que la variation de i_c^{-1} en fonction de $1/\sqrt{\Omega}$. En accord avec les observations précédentes, on constate que la courbe $i_c^{-1}(\Omega^{-1/2})$ est bien une droite. Cependant celle-ci ne passe pas par l'origine pour InP, confirmant ainsi qu'il existe une limitation cinétique pour l'injection de trous dans ce matériau si l'on considère l'expression générale du courant (voir les équations I.33 et I.34) :

$$\frac{1}{i_c} = \frac{1}{JT} + \frac{1}{eN_v k_{vc} C_{ox} D_{ox}(E_{vs})} \qquad (1)$$

Dans le cas de la solution de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ (pH = 14), on obtient des résultats similaires avec GaAs. La figure 5 décrit les courbes i(v) dans ce cas. L'analogie avec la figure 1 est forte pour GaAs car V_{redox} est encore suffisamment positif pour se trouver dans la bande de valence (voir figure 3). Pour InP, il ne semble plus y avoir de courant anodique comme dans la solution acide de Ce^{4+}. Ceci s'explique bien si l'on considère les mesures de Mott-Schottky de la figure 6 pour l'interface $InP/Fe(CN)_6^{3-/4-}$: en effet, initialement les deux niveaux de la bande de valence et du couple redox sont voisins. Il suffit alors d'une légère oxydation de la surface pour décaler positivement les bords de bandes de InP, comme le montrent les courbes de Mott-Schottky de la figure 6, et rendre l'injection des trous nettement moins efficace. En effet, la courbe d', relevée sur p-InP, montre que lorsque l'on corrode le matériau (en polarisant la "diode électrochimique" en direct), on tend à diminuer la hauteur du palier. Le pic cathodique, situé vers - 0,3 V/SCE, avec n-InP, montre qu'il existe effectivement des phénomènes d'oxydoréduction d'espèces à la surface de l'électrode lorsque l'on effectue

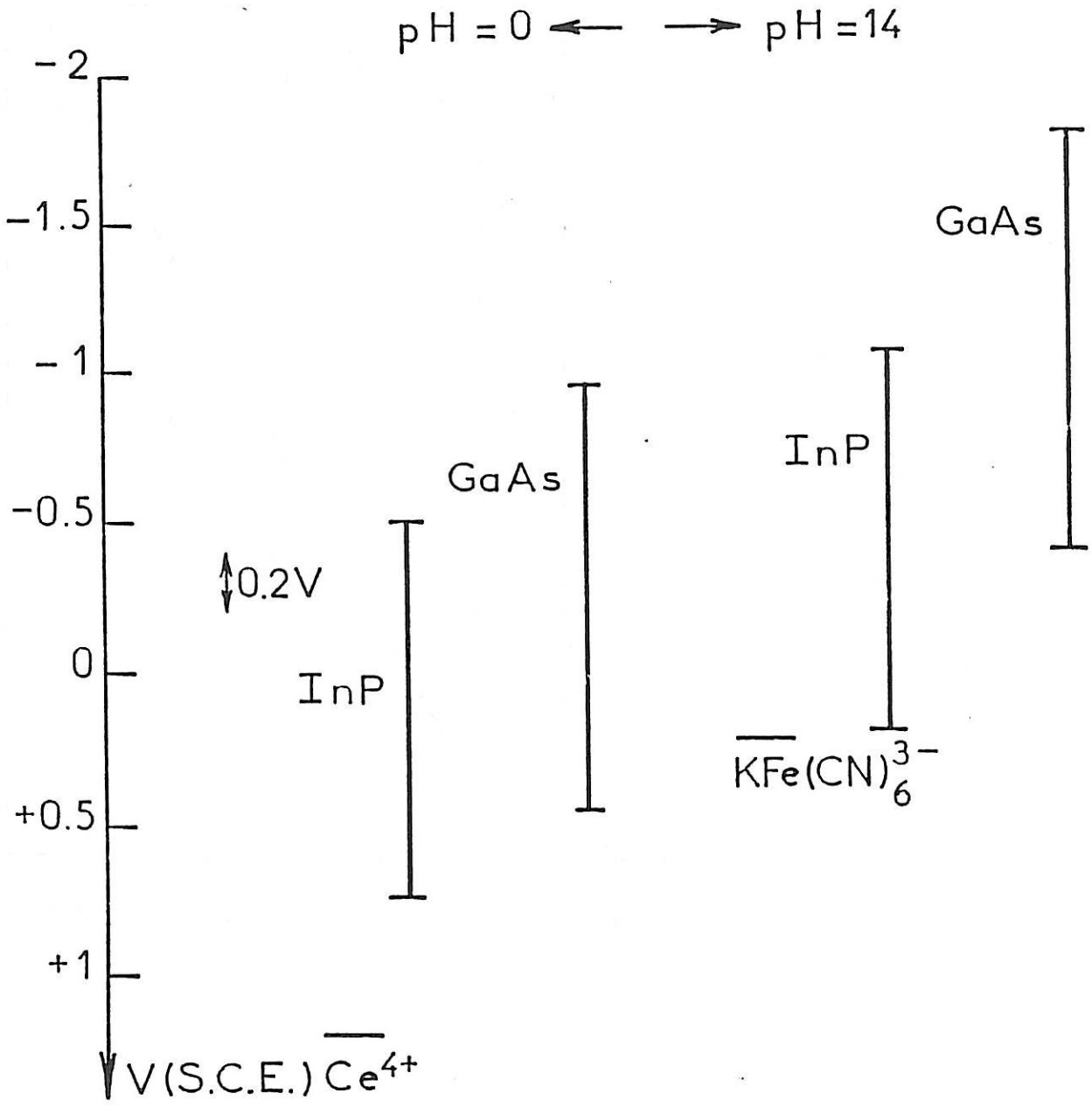


Figure 3 : *Positions relatives des bandes de GaAs et InP par rapport aux couples Redox utilisés dans cette étude.*

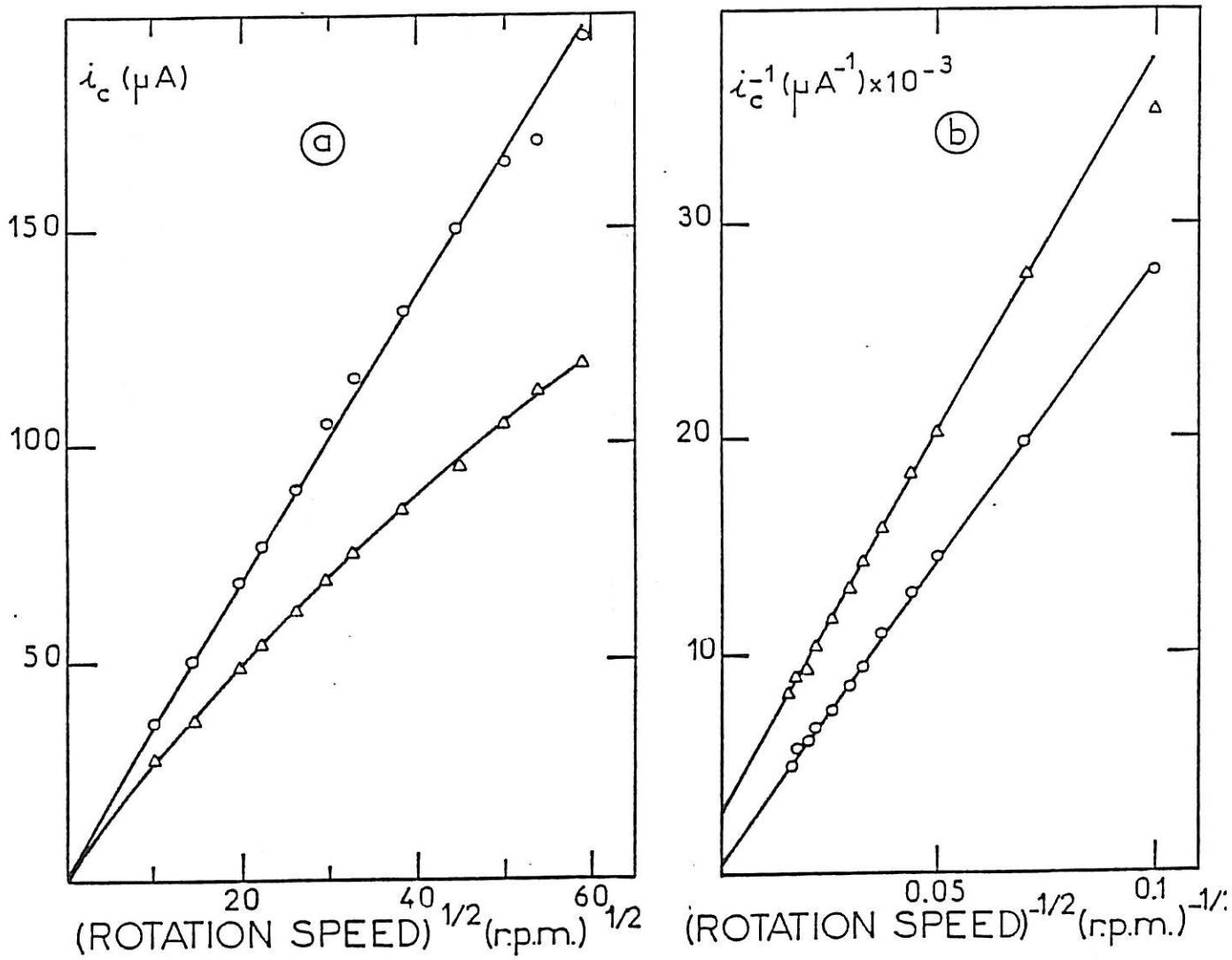


Figure 4 : $i_c(\Omega^{1/2})$ et $i_c^{-1}(\Omega^{-1/2})$ où i_c est le courant cathodique et Ω la vitesse de rotation de l'électrode.

InP (Δ) ; GaAs (o).

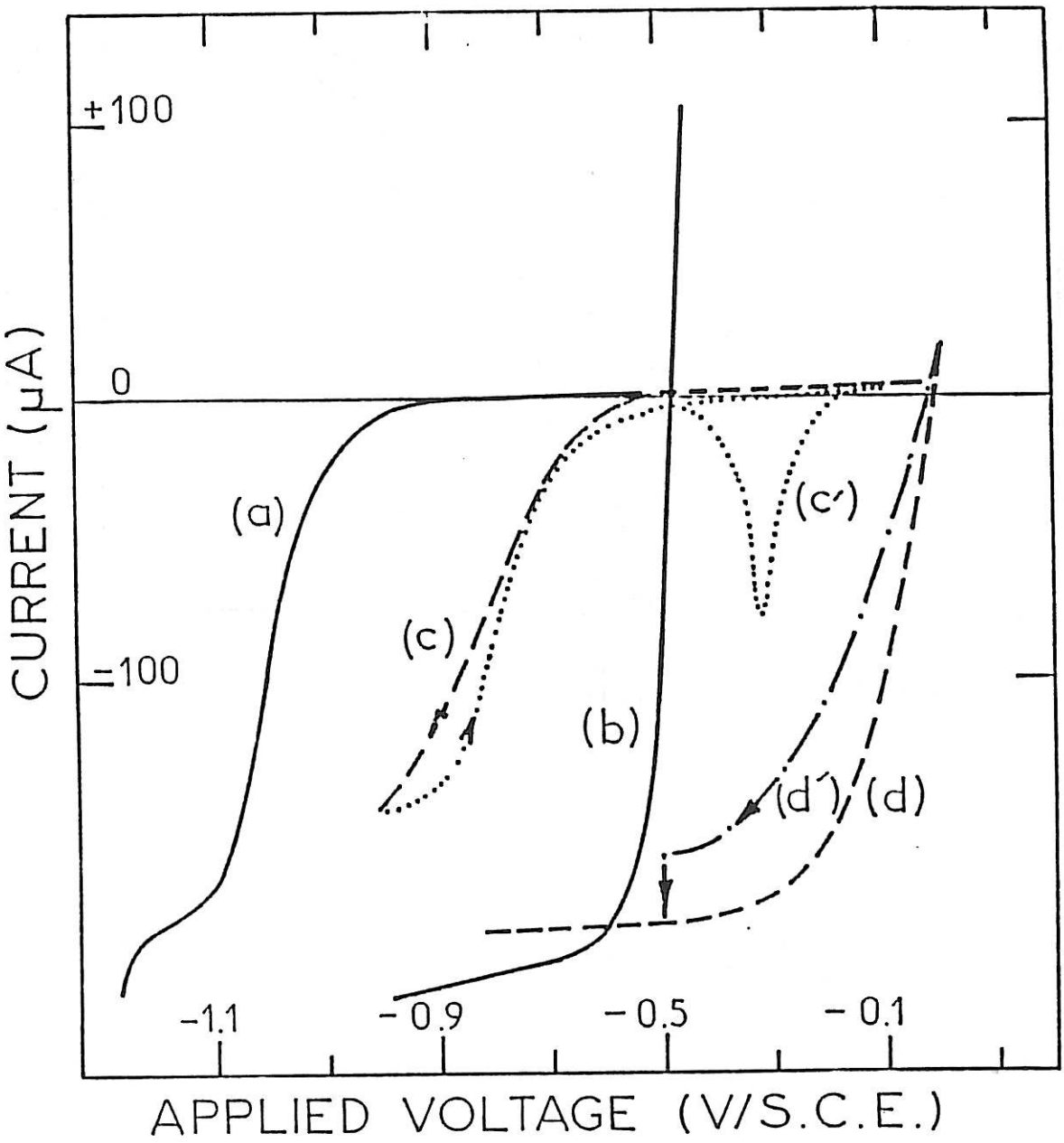


Figure 5 : Caractéristiques courant-tension pour les interfaces n-et p-GaAs (respectivement a et b) et n-et p-InP (c et d) en milieu alcalin en présence de 10^{-3}M/l de $K_3Fe(CN)_6^{3-}$.

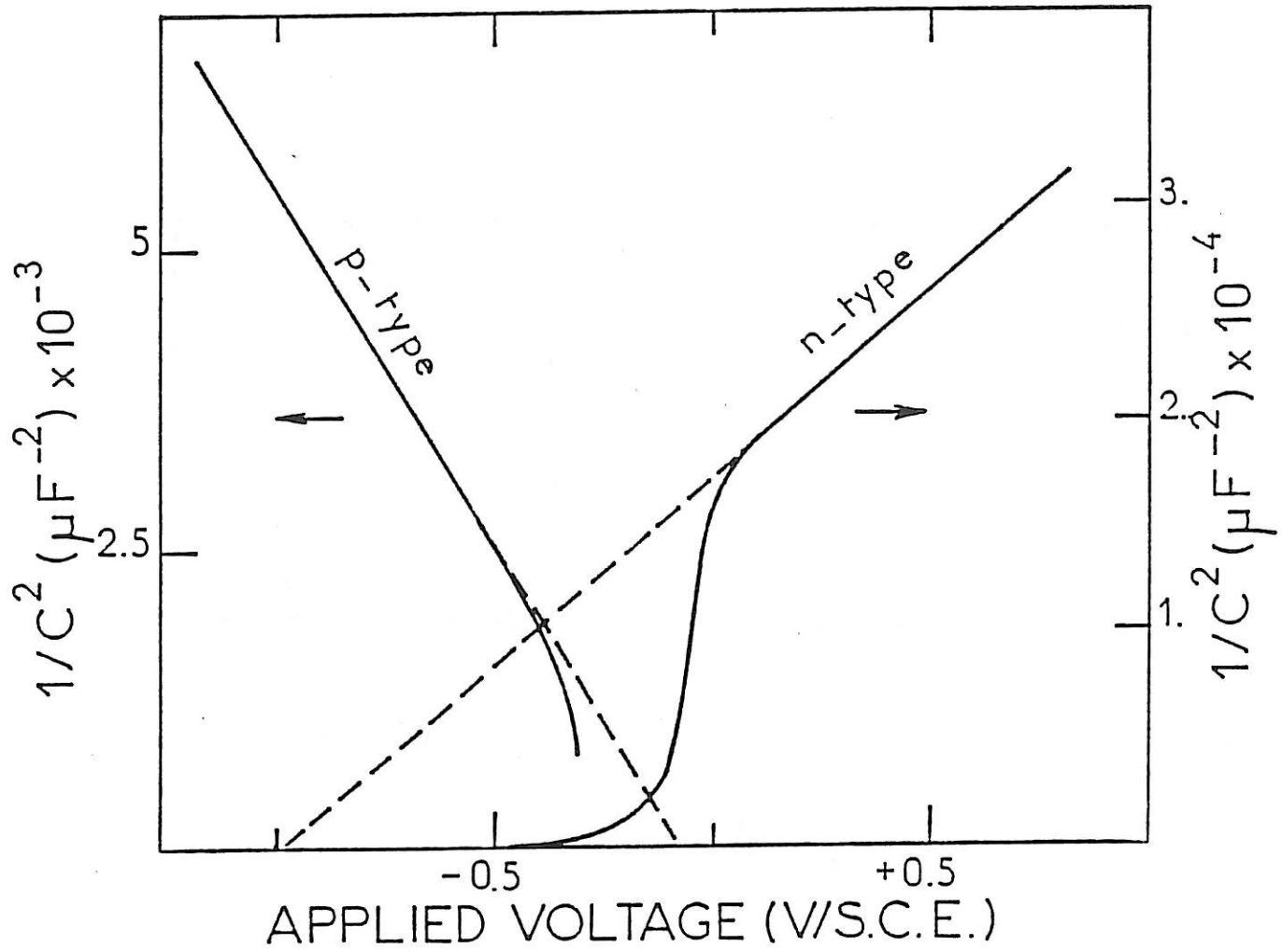


Figure 6 : *Courbes de Mott-Schottky pour n- et p-InP dans une solution 10^{-3}M $K_3Fe(CN)_6^{3-}$, à pH = 14.*

un balayage en potentiel. Ces observations expliquent que nos mesures $i_a(i_c)$ étaient peu reproductibles à l'interface InP/$Fe(CN)_6^{3-/4-}$ et nous ne les considérerons pas dans la suite.

La figure 7 montre que les courbes $i_a(i_c)$ obtenues sur GaAs présentent une forte analogie avec celles obtenues dans une solution acide de Ce^{4+}, c'est-à-dire que l'on observe aussi à pH = 14 une légère incurvation de la courbe pour les faibles courants, qui devient ensuite linéaire pour les plus forts courants. On remarque que la pente de la courbe $i_a(i_c)$ est plus faible en milieu basique qu'en milieu acide, ce qui a été déjà remarqué par d'autres auteurs [5], bien que les mesures de rendements quantiques ne montraient aucune différence en fonction du pH. En fait, il n'y a pas de contradiction dans le cas de GaAs car la contribution des électrons est négligeable ; dans le cas de InP la différence de comportement provient de l'origine des trous. Ainsi, s'il se forme un oxyde en milieu KOH [6], la photocorrosion peut se poursuivre alors que l'injection de trous est rendue inefficace (voir plus haut).

b. Glissement des bandes

Dans le chapitre précédent nous avons étudié le glissement des bandes lorsque les trous étaient photogénérés dans le semi-conducteur. Ici, les trous sont injectés depuis la solution et corrodent aussi le matériau sur l'électrode de type n. De manière analogue, nous avons fait varier le courant d'injection de trous i_c (mesuré sur l'électrode de type p) en faisant varier la concentration du couple ou la vitesse de rotation de l'électrode. On mesure le déplacement des bandes sur l'électrode de type n pour les mêmes conditions de concentration et de vitesse, et donc pour le même courant d'injection. Nous avons reporté les courbes de courant cathodique, i_c, en fonction du potentiel de bandes plates V_{fb}^* sur les figures 8-10. Celles-ci correspondent aux conditions des figures 2 et 7. Les courbes $i_c(V_{fb}^*)$ présentent un comportement analogue aux courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ dans les milieux supports correspondants. L'évolution de la forme des courbes en fonction du pH reste en particulier très voisine. Cependant, si l'on veut tenir compte du décalage

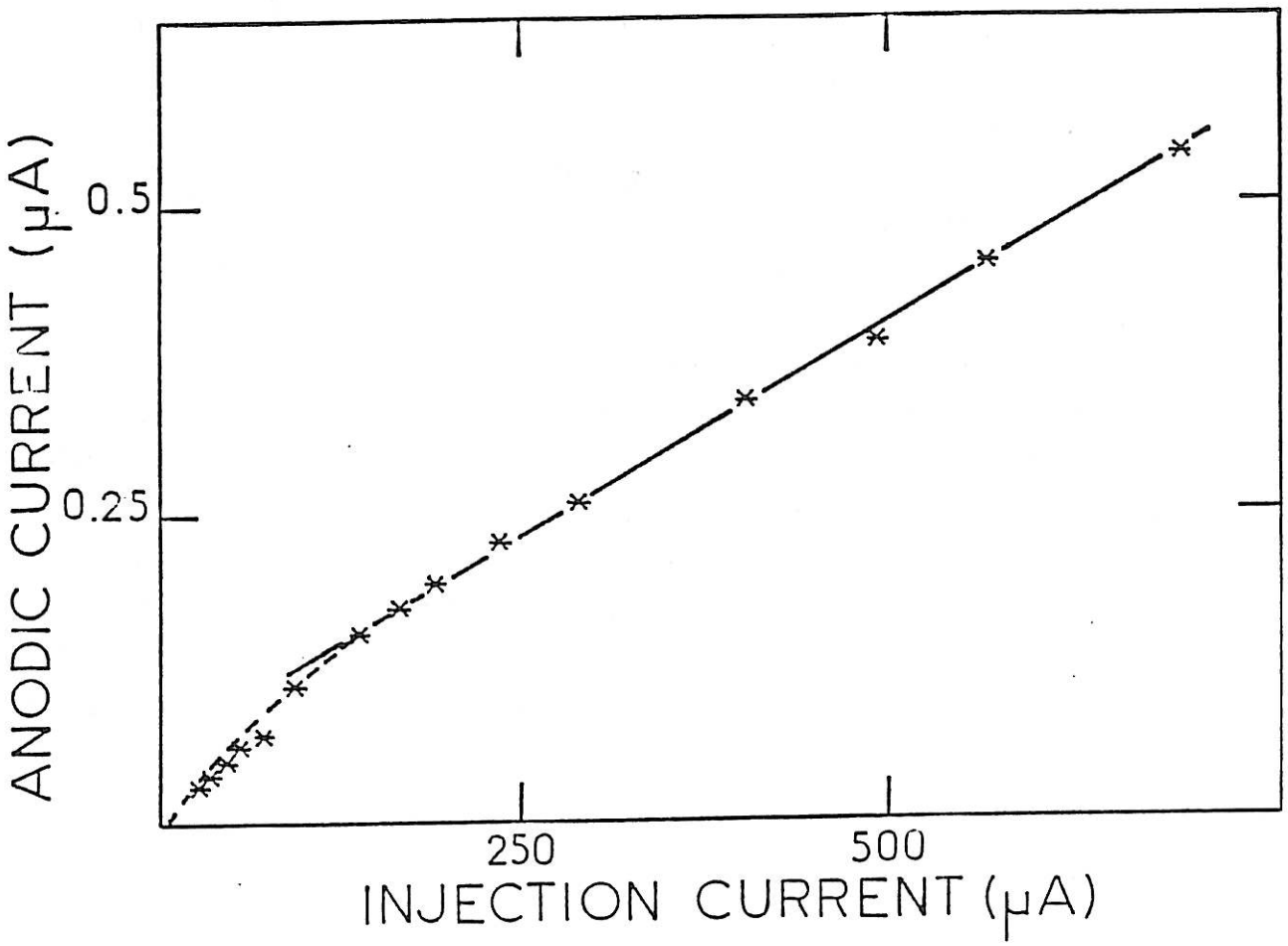


Figure 7 : *Variation du courant anodique i_a en fonction du courant d'injection i_c pour l'interface n-GaAs/$Fe(CN)_6^{3-}$ à pH = 14 (N_D = 2 10^{16} cm^3).*

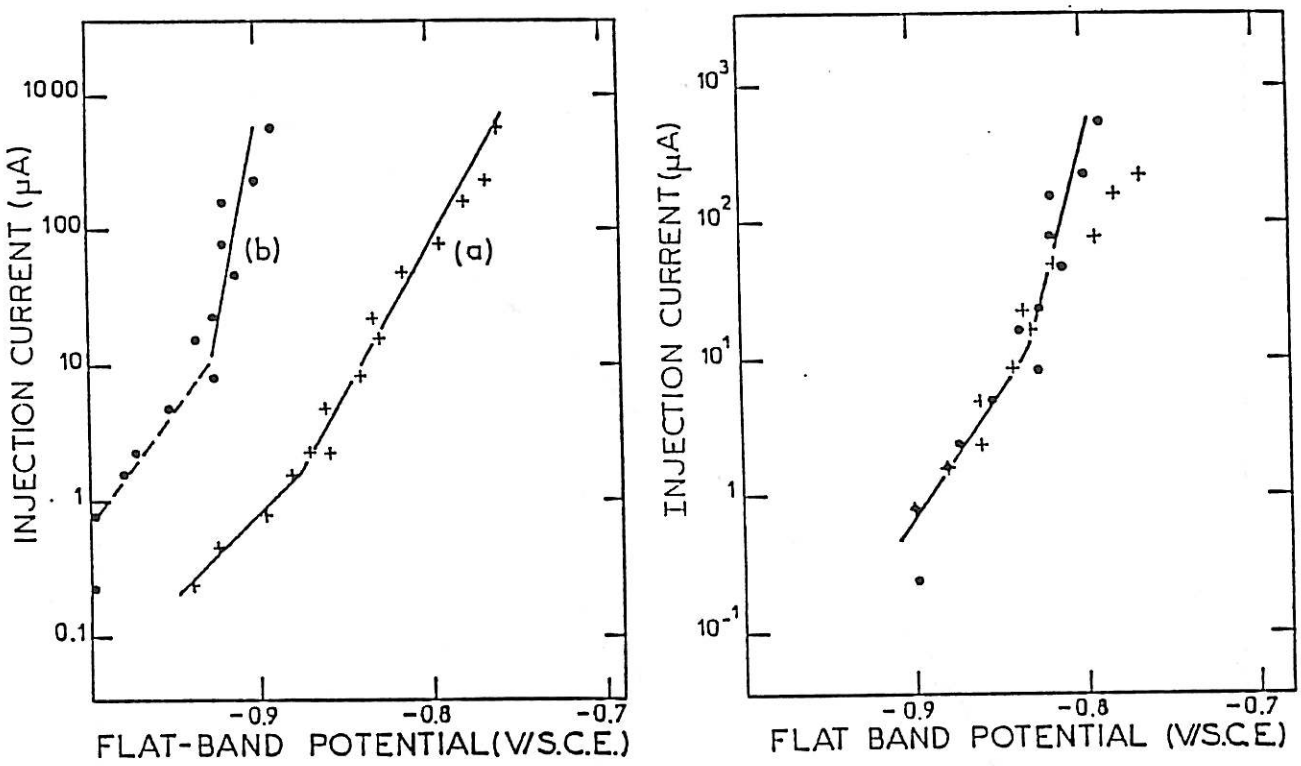


Figure 8.1 : *Variation du potentiel de bandes plates de n-GaAs en fonction du courant d'injection i_c dans une solution acide de sel de Césium. On a fait varier i_c en changeant soit la vitesse de rotation de l'électrode et/ou la concentration en sel de Césium. Les courbes (a) et (b) correspondent aux taux de dopage 2.10^{16} et 10^{18} cm^{-3} respectivement.*

Figure 8.2 : *Variation des déplacements des bandes entre des électrodes de deux dopages différents pour l'interface n-GaAs dans une solution acide de sel de Césium, déduite de la figure 8.1 en tenant compte du décalage du niveau de Fermi en fonction du dopage.*

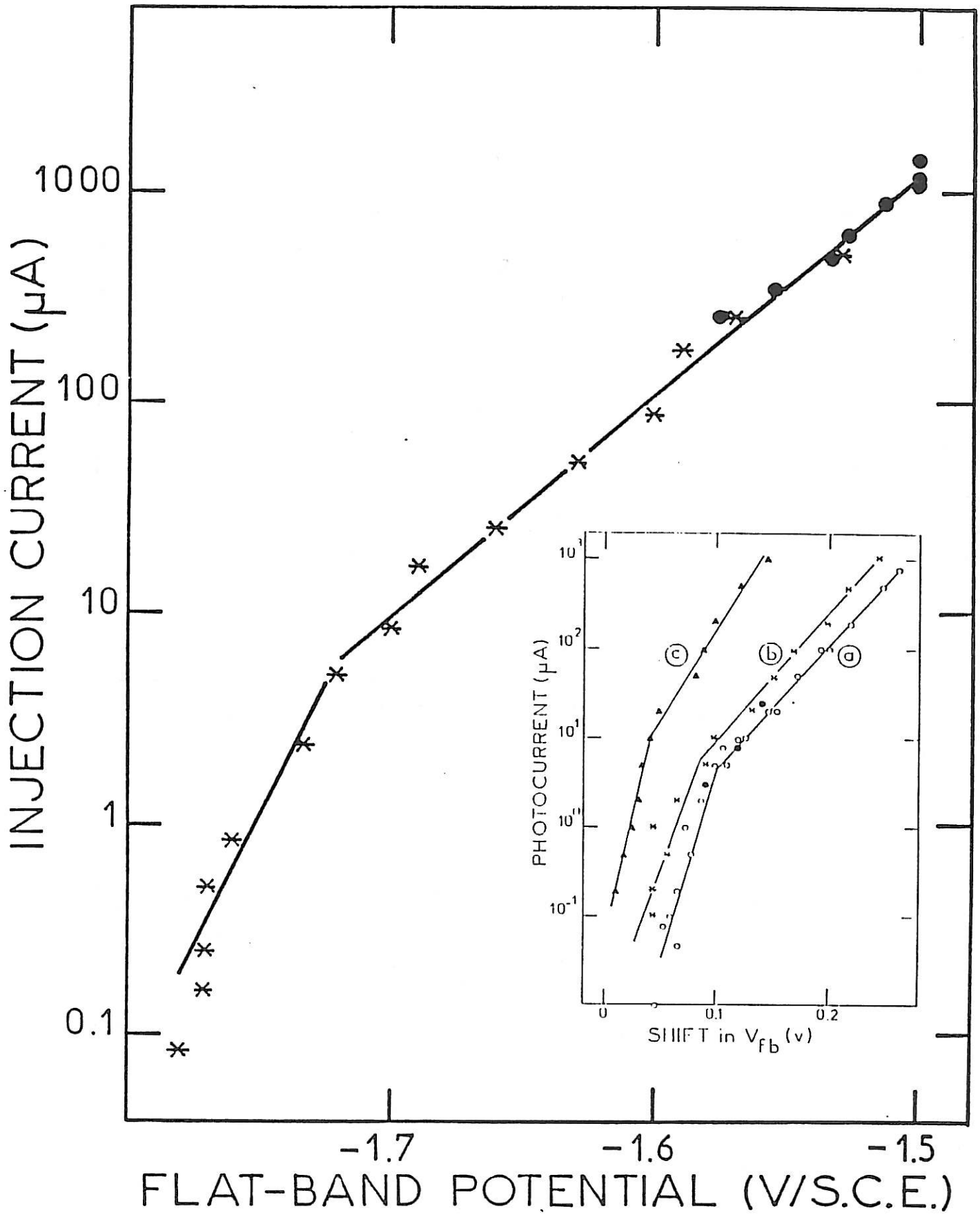


Figure 9 : *Variation du potentiel de bandes plates en fonction du courant d'injection i_c pour une électrode de n-GaAs dans une solution de $K_3Fe(CN)_6^{3-}$ à pH = 14.*

Dans l'insert on a représenté la courbe $i_{ph}(\delta V_H)$ pour le même pH.

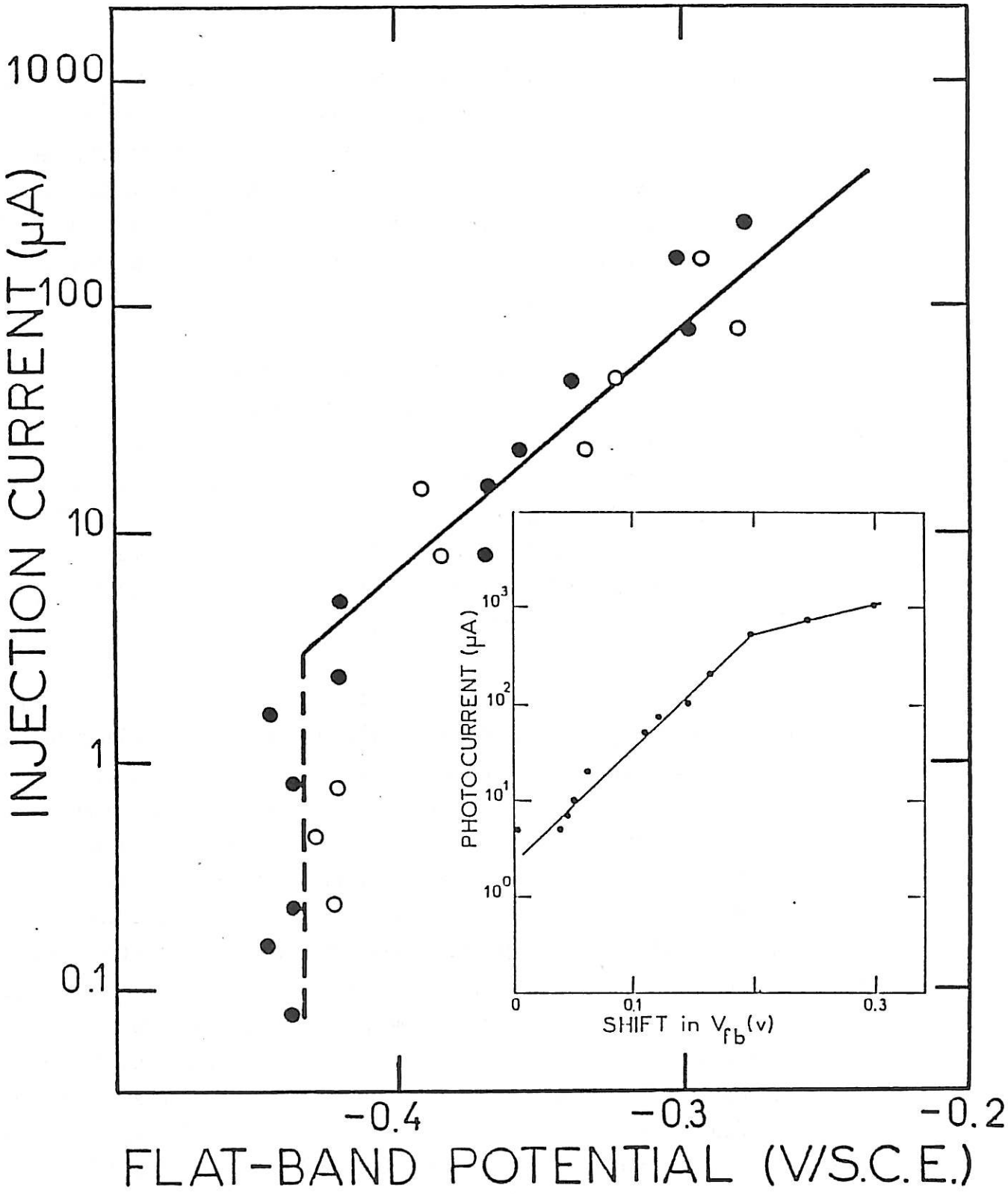


Figure 10 : *Variation du potentiel de bandes plates en fonction du courant d'injection i_c pour une électrode de n-InP dans une solution acide de Ce^{4+}.*
Dans l'insert on a représenté la courbe $i_{ph}(\delta V_H)$ pour le même pH.

du niveau de Fermi dans le volume du matériau, comme pour les courbes $i_{ph}(\delta V_H)$, il faut décaler la courbe correspondant à $N_D = 2\ 10^{16}\ cm^{-3}$ de - 0,1 Volt dans l'échelle absolue des potentiels (ce qui revient, en fait, à considérer la position du bord de la bande de conduction en surface). Après cette opération, on remarque sur la figure 8.2 que les déplacements de bandes ne dépendent plus du taux de dopage, contrairement au cas de la photocorrosion (voir chapitre III).

Pour comparer ces résultats à ceux obtenus en régime de photocorrosion (chapitre III), il faudrait tracer les courbes $(i_c + i_a)\ (V^*_{fb})$. En fait, si l'on tient compte de la contribution électronique sur InP (la contribution électronique est de 23 % d'après la figure 2.2), ceci modifie peu la courbe dans une représentation du courant en échelle logarithmique. Pour GaAs, cette approximation est encore plus juste car le courant anodique est nettement inférieur de plusieurs ordres de grandeur (Figures 2 et 7) au courant d'injection de trous i_c.

Un point important des résultats présentés ci-dessus concerne le rôle du taux de dopage : celui-ci ne semble influencer le déplacement de bandes que lorsque les trous sont photogénérés (voir chapitre III). Lorsque les trous sont injectés depuis la solution, δV_H devient indépendant du taux de porteurs N_D. Ceci suggère qu'il existe un effet propre à la surface du matériau. Lorsque les trous sont photogénérés, ceux-ci sont entourés vers la surface par le champ électrique existant dans la zone de la charge d'espace, tandis que lorsqu'ils sont injectés depuis la solution, ils atteignent la surface directement, par effet tunnel, à travers la couche de Helmholtz. Il faut remarquer que la différence de comportement vis-à-vis du dopage ne peut pas être attribuée à des mécanismes de recombinaisons car, aussi bien sur les électrodes de type p que sur celles de type n, les mesures sont faites en régime de déplétion (la concentration des porteurs majoritaires est pratiquement nulle). Notons enfin que le dopage N_D influence fortement le courant électronique comme le montre la courbe $i_a(i_c)$ de la figure 2.1. Nous reviendrons sur l'effet du dopage en détail plus loin dans ce chapitre.

En résumé, l'analogie entre les courbes $i_c(V_{fb}^*)$ et $i_{ph}(\delta V_H)$ montre que les déplacements de bandes relèvent des mêmes phénomènes électrochimiques. L'étude de la corrosion par l'injection de trous depuis la solution présente l'avantage de fournir simplement une relation quantitative entre le courant électronique et le courant total de corrosion que l'on peut associer aux déplacements des bandes issus du chapitre précédent. Nous allons utiliser ces données expérimentales nouvelles dans le paragraphe suivant pour compléter notre premier schéma réactionnel.

IV.2. MODELE REACTIONNEL : INTRODUCTION D'UNE ETAPE CHIMIQUE

IV.2.1. Mise en équation

Dans la discussion suivante nous allons tirer partie des résultats précédents pour compléter le schéma réactionnel du chapitre III. Celui-ci conduisait à une variation calculée non linéaire du courant anodique en fonction du courant d'injection de trous, suffisamment prononcée pour ne pas permettre de simuler les courbes $i_a(i_c)$ sur GaAs. Pour résoudre ce problème, VANMAEKELBERGH et coll.[3,4,8]ont proposé d'ajouter une étape chimique dans le processus de corrosion. Celui-ci met en jeu les liaisons entre les atomes de surface du semi-conducteur et les ligands en solution. Si nous adoptons l'écriture simplifiée X_o pour <A:B> et X_1 pour <A.B>, cette étape s'écrit :

$$X_1 + H_2O \underset{k_{-c}}{\overset{k_c}{\rightleftharpoons}} X_1OH + H^+ \qquad (2)$$

où X_1OH représente une liaison incomplète ayant une interaction avec la molécule de solvant.

En nous inspirant de la réaction 2, nous avons reconsidéré le schéma réactionnel donné dans le chapitre III. La modification que nous apportons consiste à décomposer la réaction III.9 (<A.B> + h → Prod. décomp.) en deux étapes : la première est strictement la réaction 2 donnée ci-dessus ; la seconde correspond à la capture d'un deuxième trou par l'espèce X_1OH et non plus par l'espèce X_1 connue précédemment. Celle-ci s'écrit :

$$X_1OH + h \overset{k_2}{\rightarrow} \text{Prod. décomp.} \qquad (3)$$

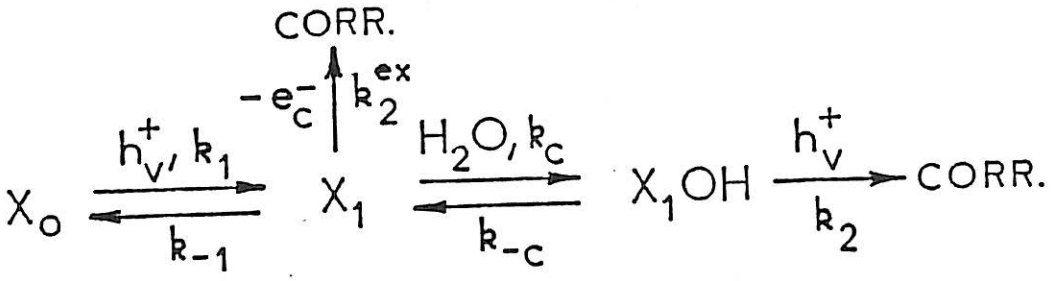
Les deux autres étapes (III.2 et III.4) restent identiques à celle du schéma initial. A la différence de VANMAEKELBERGH et coll.[3]nous considérons que la dernière étape (équation 3) de la réaction implique l'interaction entre un trou et un représentant X_1OH, alors que le groupe d'UTRECHT considère une interaction du type : $x_1 + x_1OH \rightarrow$ Prod. décomp.. Nous nous plaçons donc dans la continuité du schéma réactionnel du chapitre III au cours duquel nous avons montré que l'interaction entre deux sites de surface ne permettait pas de rendre compte de nos résultats expérimentaux. Le schéma 1 donne le mécanisme réactionnel complet utilisé dans la suite de ce chapitre.

Nous supposerons dans la suite que les vitesses de réactions k_c et k_{-c} sont aussi activées par la chute de potentiel dans la double couche car elles correspondent aussi à une étape d'adsorption. Elles s'écrivent alors :

$$k_c = K_{co} \exp\left(\frac{be\delta V_H}{kT}\right) \qquad (\text{en } cm^3\ s^{-1}) \qquad (4)$$

$$k_{-c} = K_{-co} \exp\left(-\frac{(1-b)e\delta V_H}{kT}\right) \qquad (\text{en } cm^3\ s^{-1}) \qquad (5)$$

La charge de surface varie par l'intermédiaire du nombre d'espèces x_1 et x_1OH et nous supposerons dans un premier temps que les espèces x_1 et x_1OH portent la même charge. Cette hypothèse diffère de celle de VANMAEKELBERGH et coll. [4] qui considèrent que l'espèce x_1OH est neutre et non chargée car le groupe OH^- neutralise la charge positive portée par le site x_1. L'effet de la charge portée par l'espèce x_1OH sera évalué dans la suite de ce chapitre. Nous considérerons pour l'instant que l'entité x_1OH présente une liaison entièrement polarisée qui crée un dipôle de surface dont la charge positive est sur la surface même. Un tel dipôle provoque alors un décalage positif des bords de bandes de la même façon qu'une charge positive.



SCHEMA 1

IV. 2. 2. Calcul des courants

Le calcul s'effectue d'une manière analogue à celle utilisée au chapitre III. On écrit d'abord le bilan des concentrations en surface pour chacune des différentes espèces. En régime stationnaire, on obtient :

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 x_o p_s - k_{-1} N_v x_1 - k_c x_1 + k_{-c}(x_1OH) - k_2^{ex} N_c x_1 = 0 \quad (6)$$

$$\frac{dx_1OH}{dt} = k_c x_1 - k_{-c}(x_1OH) - k_2 p_s (x_1OH) = 0 \quad (7)$$

$$\frac{dp_s}{dt} \alpha J_{in} - k_1 x_o p_s + k_{-1} N_v x_1 - k_2 p_s (x_1OH) = 0 \quad (8)$$

où les notations sont les mêmes qu'au chapitre III , si x_1OH désigne la concentration des espèces X_1OH. Pour simplifier l'écriture, on a inclu les concentrations des espèces en solution dans les constantes cinétiques de la réaction 2, c'est-à-dire que $k_{co} = K_{co}[H_2O]$ et $k_{-co} = K_{-co}[H^+]$. Les constantes cinétiques k_{co} et k_{-co} s'expriment alors en s^{-1}.

La charge de surface, compte tenu de ce qui a été supposé pour la charge de l'espèce x_1OH, s'exprime comme $Q_s = e(x_1 + x_1OH)$ et donne lieu à une différence de potentiel, δV_H, dans la couche de Helmholtz :

$$\delta V_H = \frac{e}{C_H}(x_1 + x_1OH) \quad (9)$$

N étant toujours le nombre total de sites sur la surface, on peut écrire :

$$N = x_o + x_1 + x_1OH \quad (10)$$

Le problème consiste alors à résoudre le système des cinq équations (6-10) où les inconnues x_o, x_1, x_1OH, δV_H et p_s sont au nombre de cinq.

Sachant que l'expression de J_{ex} est la même qu'au chapitre précédent (Eq. III.12), le courant de corrosion J_{corr} et le courant anodique i_a s'écrivent alors :

$$J_{corr} = (J_{inj} + J_{ex}) = 2ex_1[k_c - \frac{k_{-c}k_c}{k_{-c} + k_2p_s} + k_2^{ex}N_c] \qquad (12)$$

$$i_a = eJ_{ex} = ex_1k_2^{ex}N_c \qquad (13)$$

En substituant l'équation 7 dans 9, on élimine x_1OH et on obtient la relation suivante :

$$x_1 = \frac{\delta V_H C_H}{e(1 + \frac{k_c}{k_{-c}+k_2p_s})} \qquad (14)$$

En additionnantles équations 6 et 7 et en utilisant l'équation 10 pour éliminer x_o, on obtient une seconde expression de x_1 :

$$x_1 = \frac{k_1p_s(N - \frac{C_H\delta V_H}{e})}{k_{-1}N_v + k_2^{ex}N_c + (\frac{k_2k_cp_s}{k_{-c} + k_2p_s})} \qquad (15)$$

L'égalité entre les équations 14 et 15 conduit alors à une équation liant uniquement p_s et δV_H. Nous rappelons que les vitesses de réactions k_2, k_2^{ex}, k_c et k_{-c}, sont des fonctions de δV_H à cause de l'activation électrochimique. La relation entre p_s et δV_H s'écrit :

$$\delta V_H[(k_{-1}N_v + k_2^{ex}N_c)(k_{-c} + k_2p_s) + k_2k_cp_s + k_1p_s(k_{-c} + k_c + k_2p_s)]$$
$$- k_1p_s\frac{Ne}{C_H}(k_{-c} + k_c + k_2p_s) = 0 \qquad (16)$$

La solution numérique de l'équation 16 et le calcul des courants, du déplacement des bandes ainsi que du potentiel appliqué sont identiques à ce qui a été exposé au paragraphe III.2.2, et nous ne les décrivons pas à nouveau.

IV.3. RESULTATS DES SIMULATIONS

a. Influence des vitesses de réactions

Le modèle fait intervenir 6 constantes liées à des étapes électrochimiques (k_{20}, k_{20}^{ex}, k_{co}, k_{-co}, a, b) qui ne doivent pas, a priori, dépendre du dopage pour un même matériau. Les valeurs de k_1 et k_{-1} sont fixées par les relations II.5 et III.6, même si l'on ne connaît pas avec précision les sections efficaces de capture. Pour une densité de trous p_s donnée, le nombre de contraintes expérimentales est alors de 6 ($i_{ph}(\delta V_H)$, $i(v)$, $i_a(i_c)$ pour chacun des deux taux de dopage). De même que dans le chapitre précédent, nous allons examiner l'effet des différents paramètres cinétiques. Nous ne reviendrons pas sur ceux de k_1 et k_{-1} qui restent inchangés.

L'effet de la constante k_{co} pour l'interface GaAs/H_2SO_4 a été reporté sur la figure 11. Sur la courbe $i_{ph}(\delta V_H)$, pour un même photocourant, le déplacement de bande croît avec k_{co} et ceci est particulièrement marqué pour des courants inférieurs à 1µA. Concernant la courbe $i(v)$, on observe une très faible modification de la pente des courbes $i(v)$ avec k_{co}. Enfin la pente de la courbe $i_a(i_c)$ est très sensible à k_{co} : elle diminue lorsque k_{co} augmente.

Nous avons choisi de reporter sur la figure 12 l'effet de la constante k_{-co} pour l'interface GaAs/KOH car il est plus visible que sur l'interface GaAs/H_2SO_4 (il faudrait modifier k_{-co} de plusieurs ordres de grandeurs pour observer des effets comparables). L'effet de k_{-co} n'est sensible que sur la courbe $i_{ph}(\delta V_H)$ et seulement pour des courants faibles ($\leq$ 20 µA). L'influence de k_{-co} est l'inverse de celle de k_{co}, c'est-à-dire que pour un photocourant donné le déplacement de bande est décroissant en fonction de k_{-co}.

Les simulations pour différentes valeurs du coefficient d'activation b ont été tracées sur la figure 13 pour l'interface GaAs/H_2SO_4. Sur la courbe $i_{ph}(\delta V_H)$, pour un même photocourant, le déplacement des bandes augmente avec b,

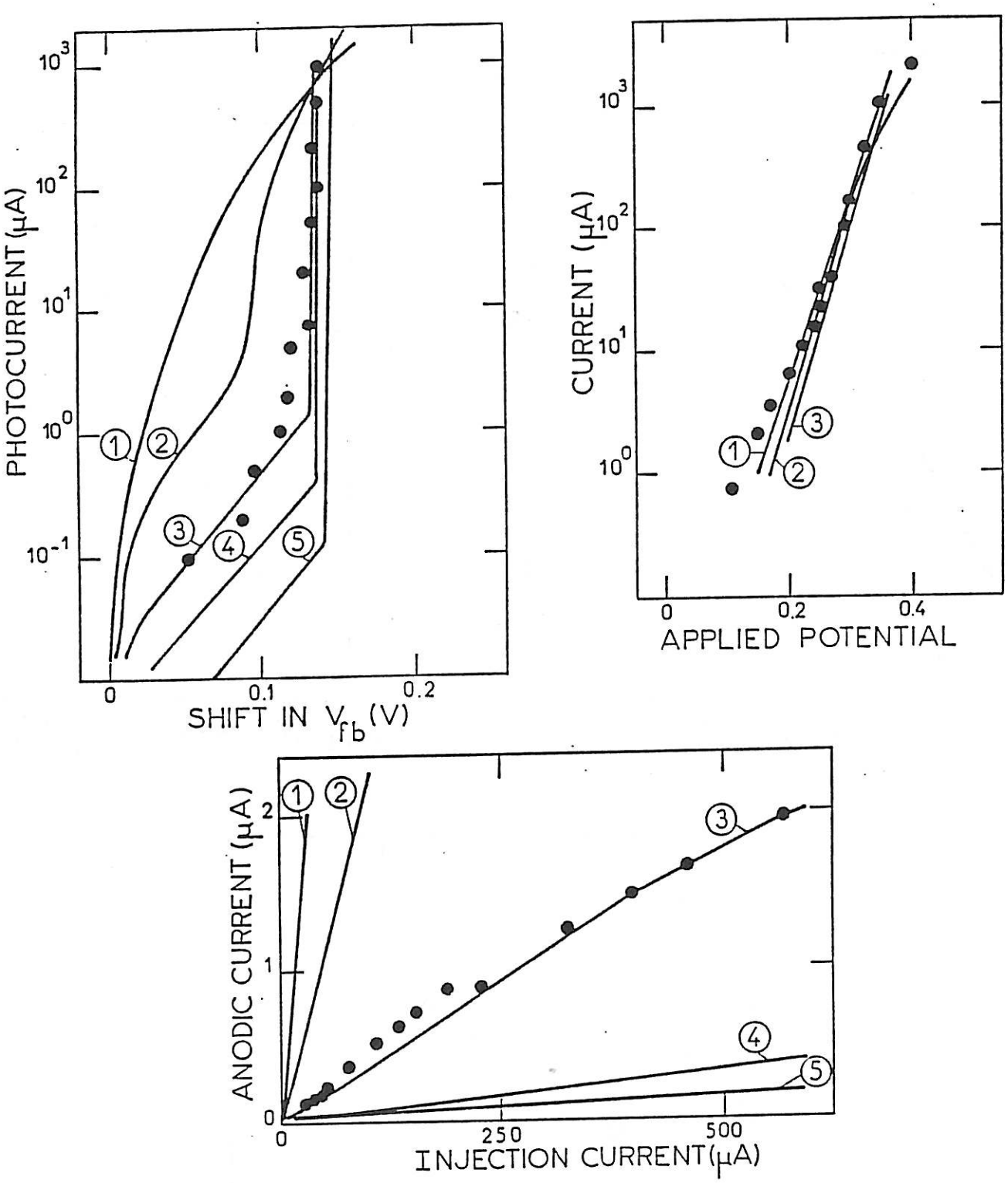
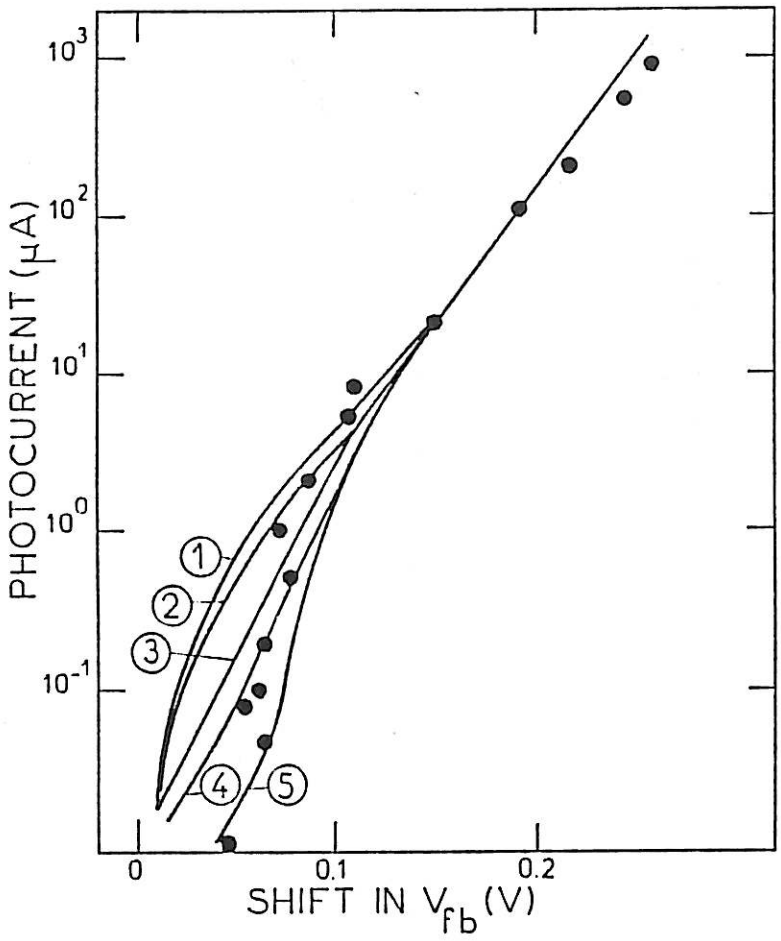
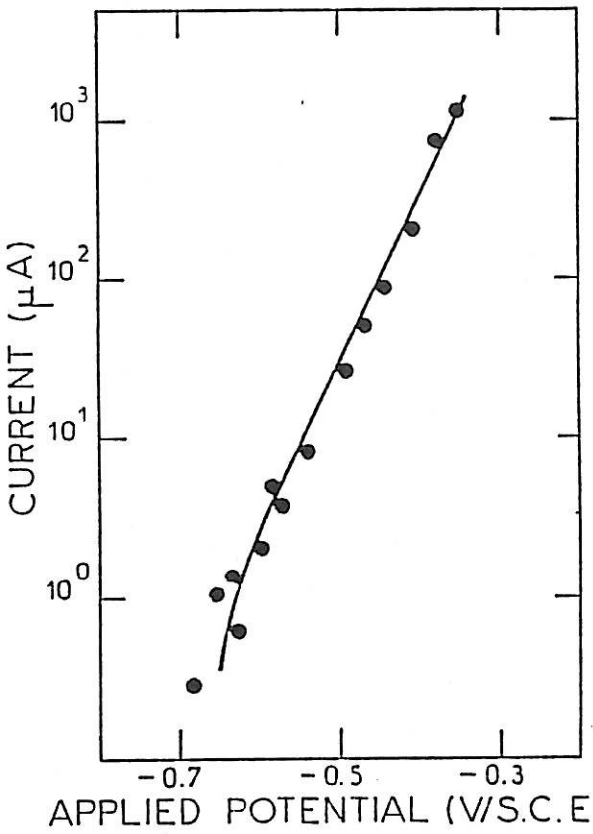


Figure 11 : *Influence du paramètre k_{co} sur les différentes caractéristiques de la jonction GaAs/0,5M H_2SO_4.*

(a) Courbe $i_{ph}(\delta V_H)$: (1-5) : $k_{c\phi} = 10^2$, $2\ 10^2$, 10^3, $5\ 10^3$, 10^4 s^{-1}.
(b) Courbe $i(v)$: (1-3) : $k_{c\phi} = 10^2$, 10^3, 10^4 s^{-1}.
(c) Courbe $i_a(i_c)$: (1-5) : $k_{c\phi} = 10^2$, $2\ 10^2$, 10^3, $5\ 10^3$, 10^4 s^{-1}.





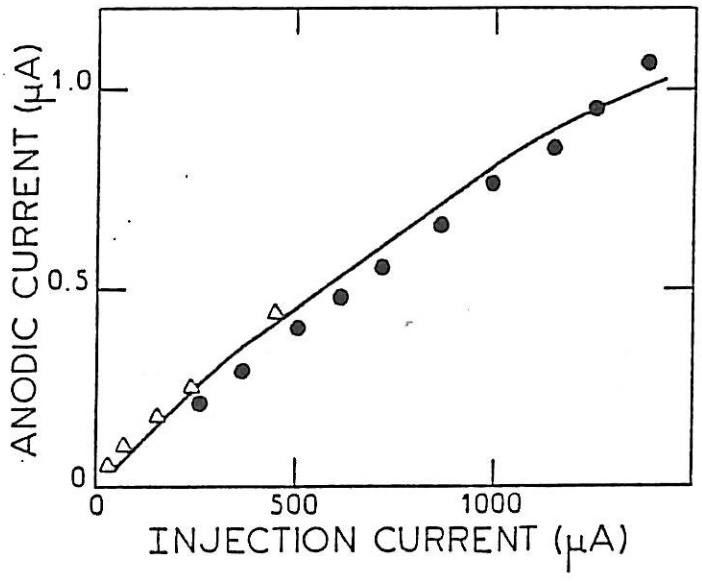


Figure 12 : *Influence du paramètre $k_{-c\phi}$ sur les différentes caractéristiques de la jonction GaAs/1M KOH.*
(a) Courbe $i_{ph}(\delta V_H)$; (b) Courbe $i(v)$; (c) Courbe $i_a(i_c)$.
Courbes (1-5) : $k_{-c\phi}$ = 10, 5, 3, 1, 0,5, 0,1.

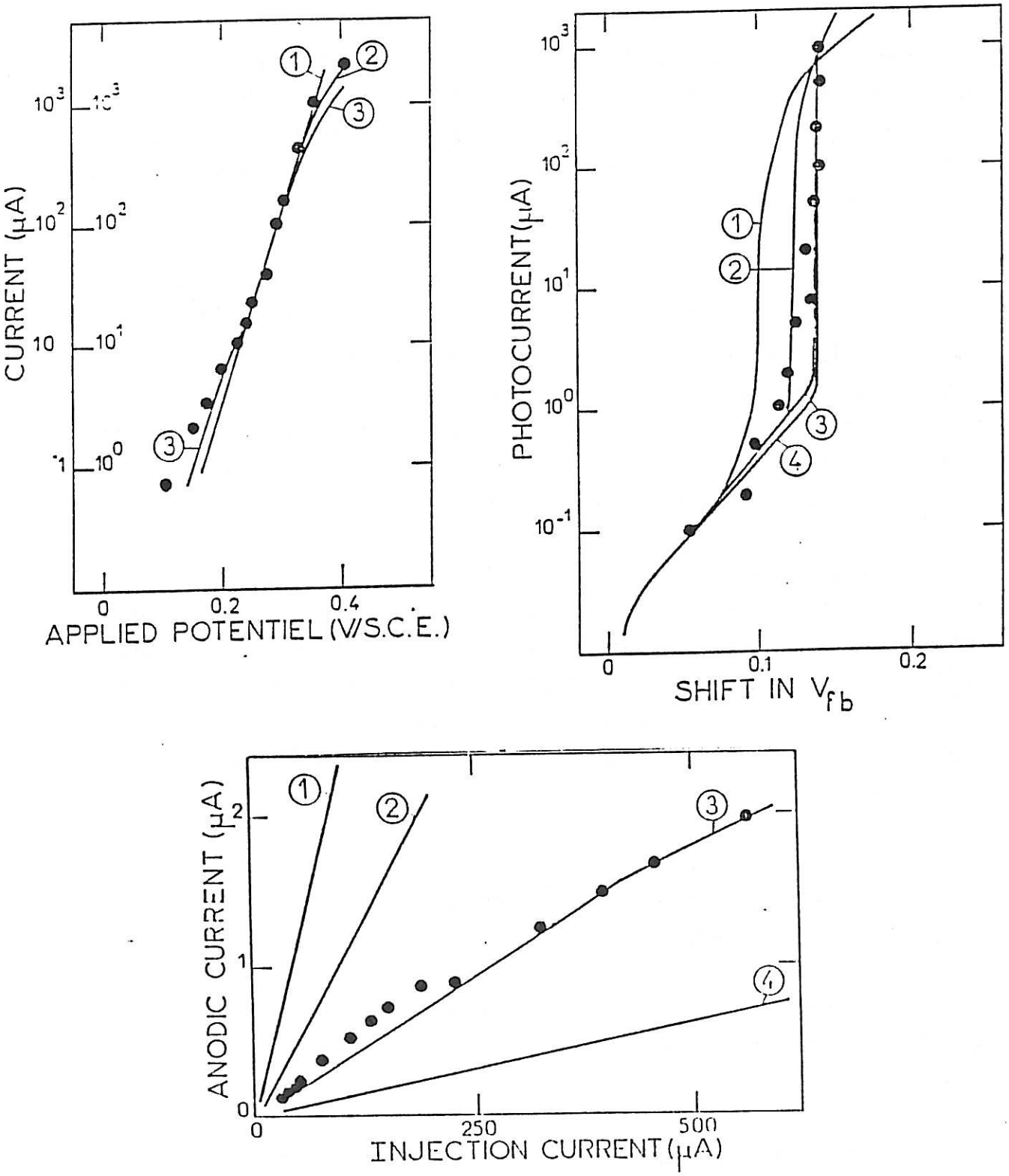


Figure 13 : *Influence du coefficient de transfert b sur les différentes caractéristiques de la jonction GaAs/0,5M H_2SO_4.*

(a) Courbe $i_{ph}(\delta V_H)$: (1-4) : b = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8.
(b) Courbe i(v) : (1-3) : b = 0,6, 0,4, 0,2.
(c) Courbe $i_a(i_c)$: 1-4) : b = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8.

sauf pour les forts courants (≥ 800 µA) où la situation s'inverse. La courbe i(v) calculée voit sa pente augmenter lorsque b est plus grand. Enfin, on remarque que la pente $i_a(i_c)$ décroît avec b. L'effet de b est évidemment analogue à celui de k_{co}, puisque augmenter b revient à augmenter k_c (et diminuer k_{-c}) pour un δV_H donné.

On peut voir l'effet de la constante k_{20} sur la figure 14 pour l'interface InP/H_2SO_4. Au-delà d'une certaine valeur de k_{20} ($1{,}5\ 10^{-10}\ cm^3\ s^{-1}$), les courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ et i(v) deviennent insensibles à k_{20}. En-deçà de cette valeur , pour un courant donné, les déplacements des bandes sont plus grands si k_{20} diminue. Il est à noter que la courbe i(v) présente une dépendance vis-à-vis de k_{20} plus marquée que celle des autres paramètres. Remarquons enfin que k_{20} n'a aucune influence sur les courbes $i_a(i_c)$.

L'influence de la variation de k_{20}^{ex} pour l'interface InP/H_2SO_4 est reportée sur la figure 15. On remarque qu'une augmentation de K_{20}^{ex} tend à diminuer le déplacement des bords de bandes. Néanmoins, pour des valeurs de k_{20}^{ex} plus petites que $1{,}3\ 10^{-18}$, k_{20}^{ex} n'a plus d'influence sur le glissement des bandes. Cet effet de saturation existe aussi sur la courbe i(v), où le courant augmente évidemment avec k_{20}^{ex}. Corrélativement, la pente des courbes $i_a(i_c)$ croît avec k_{20}^{ex}.

L'effet du coefficient de transfert de charges a se ramène pratiquement à celui de l'effet de k_{20} à k_{20}^{ex}, et nous ne donnerons pas ici les courbes qui y sont relatives.

Comme dans le chapitre III, l'influence des différents paramètres peut être comprise en utilisant certaines approximations dans les équations du modèle.

En particulier, en régime de forte injection lorsque le terme $k_2 p_s$ est grand devant les autres termes ($k_2 p_s \gg k_c$, k_{-c}, $k_{-1} N_v$, $k_2^{ex} N_c$). Dans ces conditions l'équation 16 conduit à :

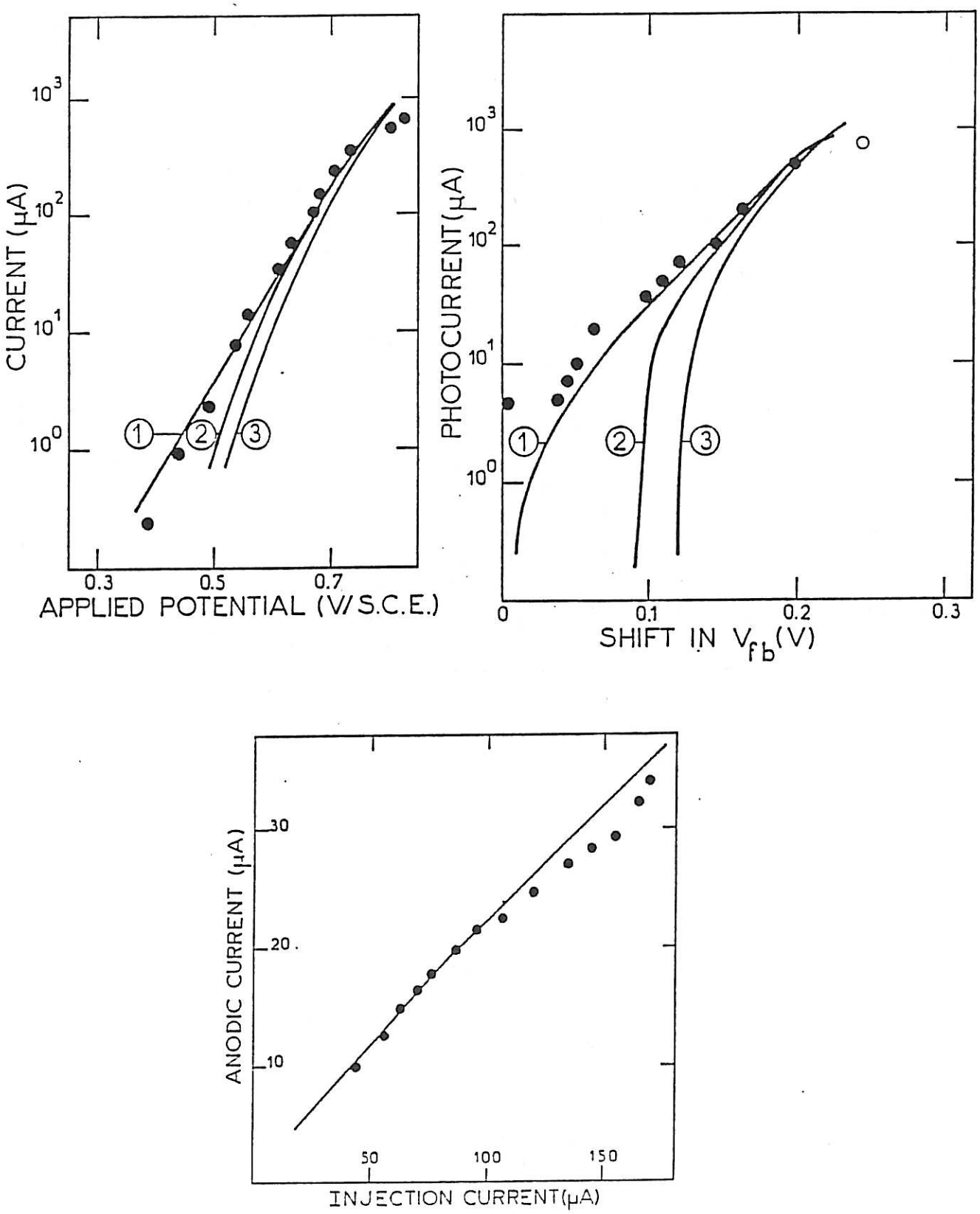


Figure 14 : *Influence de la constante $k_{2\phi}$ sur les différentes caractéristiques de la jonction InP/0,5M H_2SO_4. (a) Courbe $i_{ph}(\delta V_H)$; (b) Courbe $i(v)$; (c) Courbe $i_a(i_c)$.*
Courbes (1-3) : $k_{2\phi} \geq 1,5\ 10^{-10}$; $k_{2o} = 3\ 10^{-12}$; $k_{2o} = 1,5\ 10^{-12}$ $cm^3\ s^{-1}$.

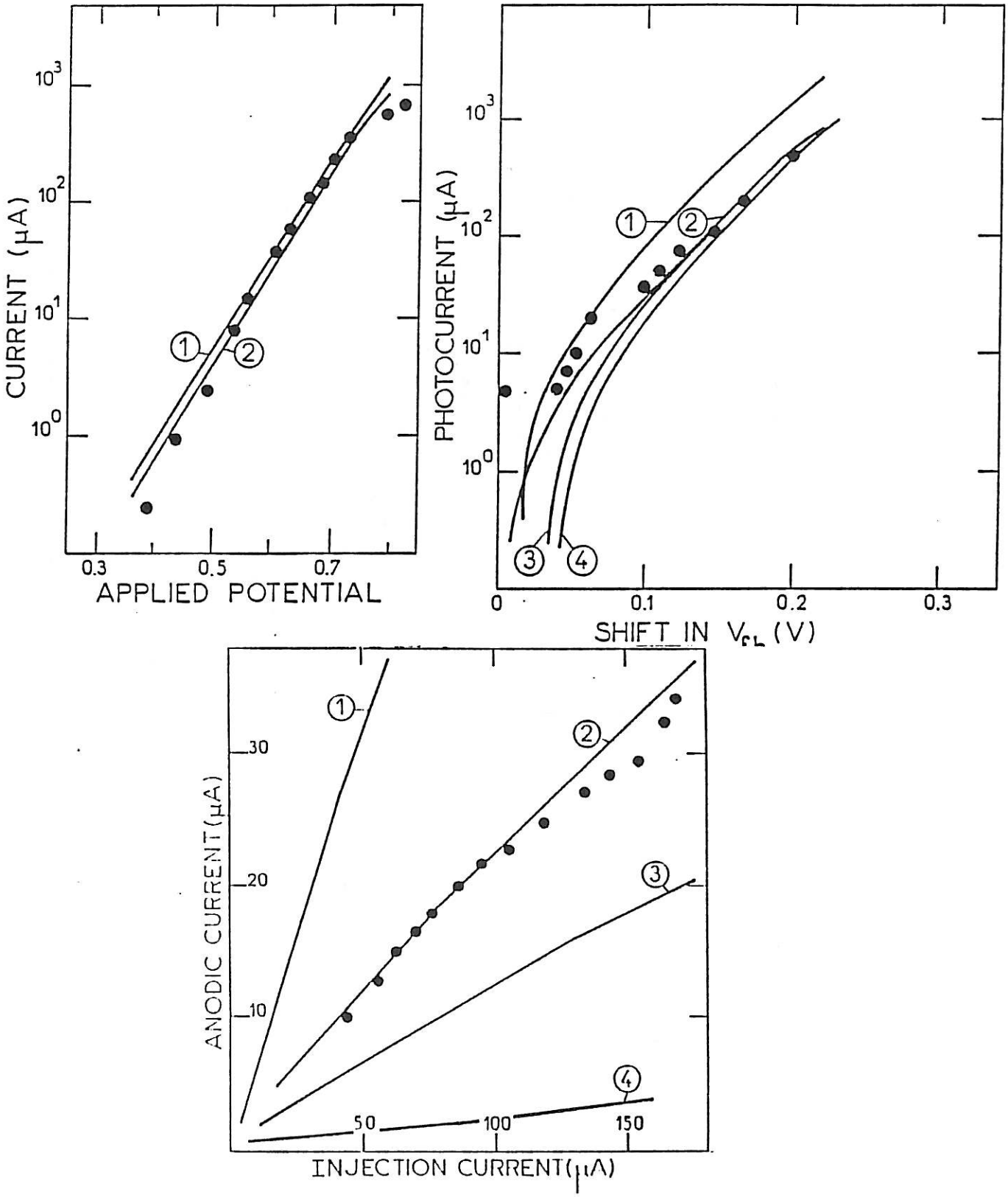


Figure 15 : *Influence de la constante k_{20}^{ex} sur les différentes caractéristiques de la jonction InP/0,5 H_2SO_4.*
(a) Courbe $i_{ph}(\delta V_H)$: (1-4), k_{20}^{ex} = 6,5 10^{-17}, 1,3 10^{-17}, 6,5 10^{-18} ≧ 1,3 10^{-18} cm^3 s^{-1}.
(b) Courbe i(v) : (1-2), k_{20}^{ex} = 6,5 10^{-17}, ≦ 1,3 10^{-17} cm^3 s^{-1}.
(c) Courbe $i_a(i_c)$: (1-4), idem que pour (a).

$$\delta V_H \cong \frac{eN}{C_H} \frac{k_1 p_s}{k_c} \qquad (17)$$

Dans les mêmes conditions l'équation 14 donne $x_1 \cong \frac{\delta V_H C_H}{e}$. Si, de plus, le courant électronique est petit devant le courant d'injection de trous, on peut négliger $k_2^{ex} k_c$ devant les autres termes. Le courant total donné par l'équation 12 s'approxime alors par :

$$J_{corr} \cong 2\delta V_H C_H k_c \qquad (18a)$$

En remplaçant δV_H par son expression tirée de l'équation 17, on obtient :

$$J_{corr} \cong 2eNk_1 p_s \qquad (18b)$$

et donc :

$$J_{ex}/J_{corr} = \frac{i_a}{i_c} \cong \frac{k_2^{ex} N_c}{2k_c} \qquad (19)$$

L'expression 18a explique bien la dépendance des courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ en fonction de k_{co} et de b pour les grands photocourants : pour un même δV_H, J_{corr} augmente avec k_{co} et b. De plus, l'équation 18a montre bien que les grands photocourants sont indépendants de k_{-co} et de k_{20}. L'équation 18b explique le fait que les courbes i(v) soient pour les forts courants indépendantes des paramètres k_{co}, k_{-co}, b, k_{20} et a.

L'équation 19 explique enfin la dépendance des courbes $i_a(i_c)$ en fonction de k_{co}, b et k_{20}^{ex}, ainsi que leur indépendance vis-à-vis de k_{-co} : le rapport i_a/i_c augmente avec k_{20}^{ex}, ou si k_{co} ou b diminuent. De plus, on comprend que la linéarité de la courbe $i_a(i_c)$ ne sera rigoureusement atteinte que lorsque a = b.

Pour les faibles injections les domaines de validité des approximations sont plus restreints et dépendent beaucoup des valeurs relatives des paramètres, ce qui rend la discussion très lourde. Nous avons choisi de ne pas la présenter.

b. Résultat des simulations

Les résultats obtenus à l'aide du modèle sont regroupés sur le tableau 1. Il faut bien remarquer que l'ensemble des valeurs des constantes cinétiques qui figurent dans chaque colonne permettent, pour chaque matériau à pH et taux de dopage constants, de décrire simultanément les trois contraintes expérimentales, c'est-à-dire les courbes $i_{ph}(\delta V_H)$, $i(v)$ et $i_a(i_c)$. Nous rappelons que nous avons fixé $k_{20}^{ex} = 0$ pour l'électrode de type p (voir chapitre III, figure 3). Il est intéressant de comparer ce tableau à celui du chapitre précédent (tableau III.2).

(i) Contrairement à ce qui se produisait avec le modèle du chapitre précédent, l'étape chimique permet de conserver k_1 et k_{-1} indépendants du pH de la solution. Il reste cependant un problème relatif à l'effet du taux de dopage. Compte tenu de l'influence des différents paramètres, on pourrait très bien décrire l'évolution des courbes avec le dopage en ne jouant que sur les valeurs de k_1 et k_{-1}, comme dans le chapitre III. En fait, nous avons choisi de faire varier k_1, k_{-1} et k_{20}, ainsi que k_{20}^{ex}, d'un même facteur. Ce partipris est discuté plus loin.

(ii) On constate que la valeur de k_{-1} n'est plus critique avec InP tant qu'elle reste inférieure à 10^{-18} cm^3 s^{-1}. Au-delà de cette valeur, l'ajustement des courbes expérimentales s'avère impossible. Ce dernier résultat est conforme à nos attentes puisque les états de corrosion sont proches de la bande de conduction avec InP. Il est donc possible de prendre une valeur de k_{-1} qui soit en accord avec l'énergie des états : en prenant $\sigma \cong 10^{-15}$ cm^2 et $E_s \cong E_c - 0,4$, on trouve $k_{-1} \cong 10^{-25}$ cm^3 s^{-1} à partir de l'équation III.6.

(iii) D'une manière générale, on remarque pour GaAs que la valeur des paramètres k_1 et k_{-1} est peu modifiée lorsque l'on prend ce modèle complet, ce qui justifie a posteriori notre première approche. Cette constatation reste valable pour k_{20} dont la valeur est peu affectée par la présence de l'étape chimique. Le comparaison des tableaux 1 et III.2 pour une interface donnée est satisfaisante car elle donne une bonne assurance sur la détermination des paramètres du modèle complet.

	GaAs				InP	
	KOH		H_2SO_4		KOH	H_2SO_4
N_D	$2\ 10^{16}$	10^{18}	$2\ 10^{16}$	10^{18}	$\sim 10^{16}$	$\sim 10^{16}$
k_1 ($cm^3\ s^{-1}$)	10^{-11}	10^{-11} : $5\ 10^{-11}$	10^{-11}	10^{-11} : $7\ 10^{-11}$	$- 10^{-13}$	10^{-13}
k_{-1} ($cm^3\ s^{-1}$)	$5\ 10^{-16}$	$2,5\ 10^{-15}$: $2,5\ 10^{-15}$	$5\ 10^{-16}$	10^{-15} : $3,5\ 10^{-15}$	10^{-25}	10^{-25}
k_c (s^{-1})	10	10	1000	1000	0,5	0,6
k_{-c} (s^{-1})	1	1	1	1	10^{-3}	10^{-3}
b	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6
k_2 ($cm^3\ s^{-1}$)	$2\ 10^{-11}$	10^{-10} : 10^{-10}	$2,5\ 10^{-10}$	$6\ 10^{-10}$: $1,8\ 10^{-9}$	10^{-11}	$3\ 10^{-11}$
a	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5
k_2^{ex} ($cm^3\ s^{-1}$)	$2,4\ 10^{-19}$	$3\ 10^{-18}$: $6\ 10^{-19}$	$4,5\ 10^{-17}$	$1,7\ 10^{-16}$: $2\ 10^{-16}$	$1,1\ 10^{-18}$	$1,3\ 10^{-17}$
V_{fb}^p / SCE	- 0,4	- 0,32	0,47	0,58	- 0,08	0,72

TABLEAU IV.1 : Résultat des simulations selon le schéma réactionnel proposé dans le texte. Pour GaAs ($N_D = 10^{18}\ cm^{-3}$), deux hypothèses ont été retenues pour rendre compte de l'évolution des courbes avec l'augmentation de N_D (voir texte).

L'introduction de l'étape chimique permet ainsi de découpler les phénomènes liés au matériau (capture de trous) de ceux liés à l'électrochimie proprement dite. (c'est-à-dire l'étape de dissolution). Ce qui se traduit par la distinction de deux groupes de constantes cinétiques, k_{-1} et k_1 pour le matériau, et k_{co}, k_{-co}, a, b, k_2^o et k_{20}^{ex}, pour l'électrochimie. On note que les coefficients de transferts de charges a et b sont voisins mais pas égaux, ce qui reflète le fait que les courbes $i_a(i_c)$ ne sont pas linéaires pour les faibles courants de dissolution ($i_c \leq 300$ µA) (voir figures 2 et 7). Enfin, l'introduction de l'étape chimique a permis de rendre compte des courbes expérimentales $i_a(i_c)$ sur GaAs, ce qui n'était pas possible avec le modèle primitif (figure 16).

IV.4. DISCUSSION

1. Rôle de la charge de l'adsorbat

Jusqu'à présent nous avons supposé que la charge des espèces x_1OH était égale à celle des espèces x_1 (leur charge est + e) . Nous allons examiner l'influence de la charge portée par l'espèce x_1OH et vérifier si les résultats du tableau 1 en dépendent. Dans la suite nous notons cette charge γ .

A priori, la charge γe peut être supérieure à 1 en valeur absolue selon la nature de l'adsorbat, ou inférieure à 0 selon la nature de la liaison substrat-ligand, ou encore l'orientation du dipôle. Pour évaluer l'influence de γ sur le comportement de la jonction, il suffit de remplacer l'équation 9 par l'équation suivante :

$$\delta V_H = \frac{e}{C_H}(x_1 + \gamma x_1OH) \qquad (21)$$

Sachant que les déplacements de bandes sont positifs, il faut que $\gamma \geq - x_1/x_1OH$. En régime de faible injection de trous ($k_2p_s \ll k_c$) l'équation 8 montre que $(x_1/x_1OH) \cong (k_{-c}/k_c)$. En régime de forte injection l'équation 8 conduit à $(x_1/x_1OH) \cong (k_2p_s/k_c)$. Il faut encore tenir compte

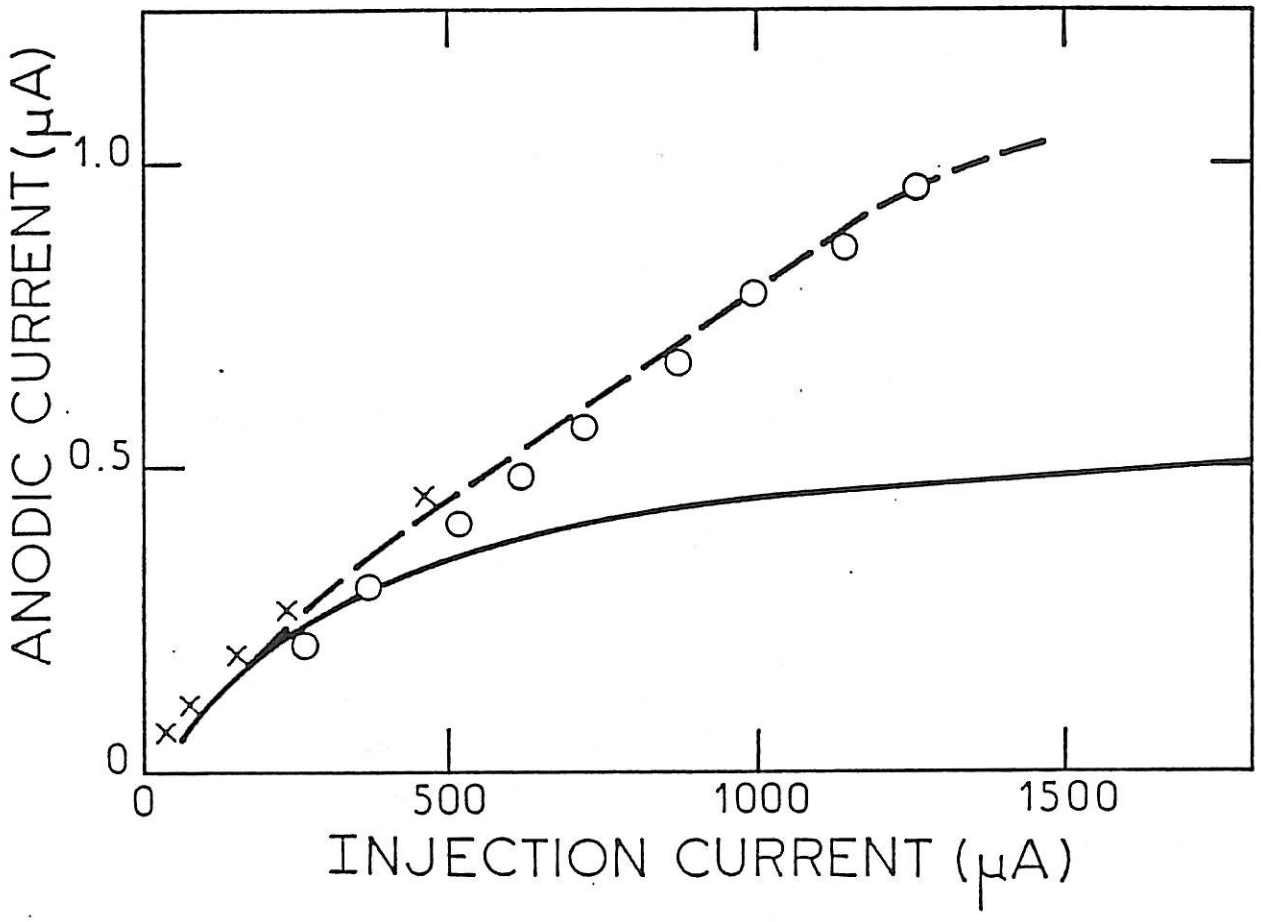


Figure 16 : *Variation de $i_a(i_c)$ pour l'interface GaAs/solution basique de $K_3Fe(CN)_6^{3-}$. Les points expérimentaux (*, o) sont ceux de la figure 7. La courbe en trait plein a été calculée à l'aide du modèle du chapitre III en prenant $k_{20}^{ex} = 6\ 10^{-20}\ cm^3\ s^{-1}$. L'introduction de l'étape chimique permet de représenter par le calcul les variations de $i_a(i_c)$ (courbe en traits discontinus).*

de ce que le coefficient d'activation des espèces x_1OH dépend de γ, et on a :

$$k_c = k_{co} \exp\left(\gamma b \frac{e\delta V_H}{kT}\right)$$

et

$$k_{-c} = k_{-co} \exp\left(-\gamma(1-b)\frac{e\delta V_H}{kT}\right)$$

La condition $\gamma \geq \frac{x_1}{x_1OH}$ se traduit alors par :

$$\gamma \exp\left(\frac{\gamma e\delta V_H}{kT}\right) \geq -\frac{k_{-co}}{k_{co}} \quad \text{en régime de faible injection}$$

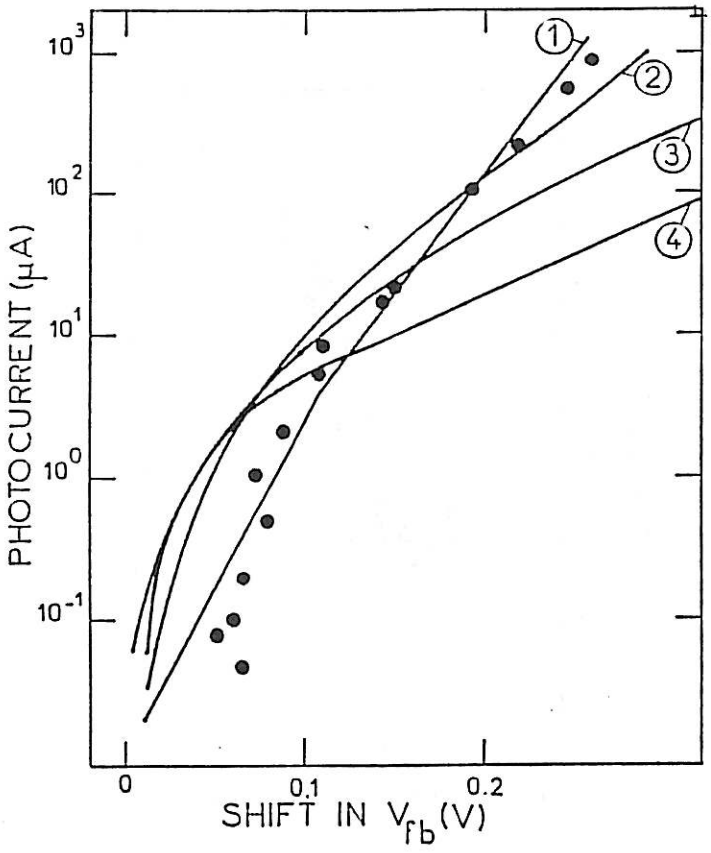
$$\gamma \exp\left((\gamma b - a)\frac{e\delta V_H}{kT}\right) \geq -\frac{k_{20}p_s}{k_{co}} \quad \text{en régime de forte injection}$$

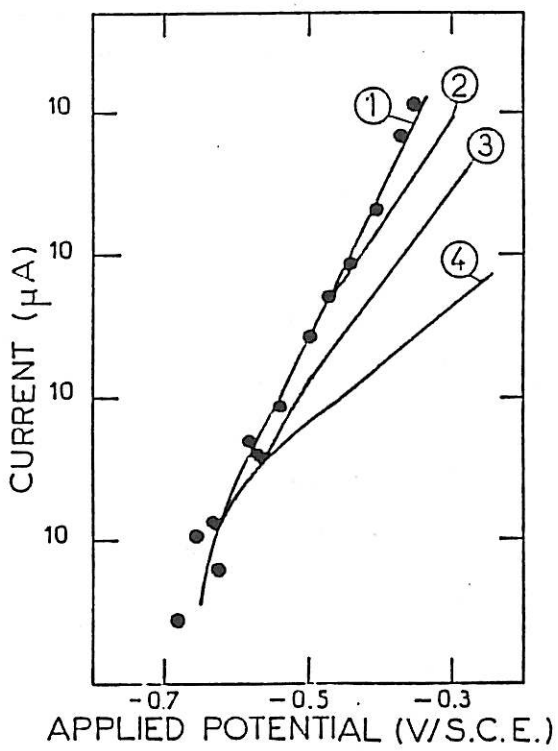
Lorsque γ est positif, ces inégalités sont toujours satisfaites.
Si $\gamma < 0$, les membres de gauche des deux inégalités sont des fonctions croissantes de δV_H(si γb est supérieur à a dans le tableau 1). La condition nécessaire pour satisfaire à ces inégalités devient alors :

$$\gamma > \sup\left(-\frac{k_{-co}}{k_{co}}, -\frac{k_{20}p_s}{k_{co}}\right)$$

En régime de forte injection, $p_s \cong 10^{12}$ cm^{-3}. D'après le tableau 1, on trouve qu'en milieu acide γ doit être $\geq -10^{-2}$; en milieu basique, il faut $\gamma \geq -0{,}1$. Si x_1OH est de nature dipolaire, alors $|\gamma| < 1$, quel que soit le milieu.

Nous avons reporté sur les figures 17 et 18 l'influence de la valeur de γ en milieu basique et en milieu acide respectivement. On remarque que les courbes i(v) présentent une courbure de plus en plus marquée lorsque γ diminue. Corrélativement, la courbe $i_a(i_c)$ a une pente d'autant plus grande que γ est faible. Les courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ présentent une différence de comportement vis-à-vis de la variation de γ. En milieu basique les déplacements de bandes augmentent avec γ, tandis qu'au contraire ils diminuent en milieu acide.





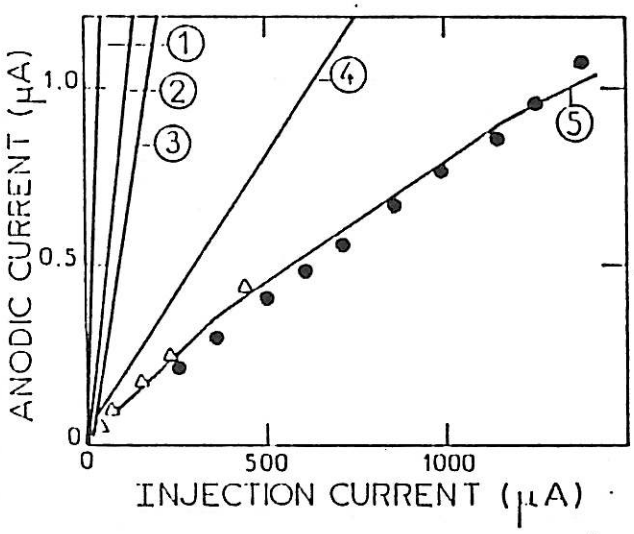
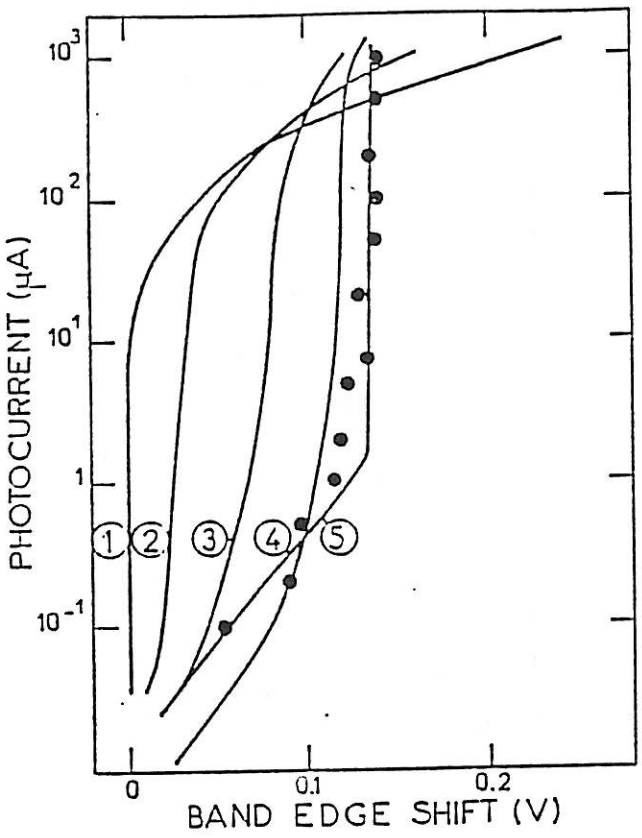
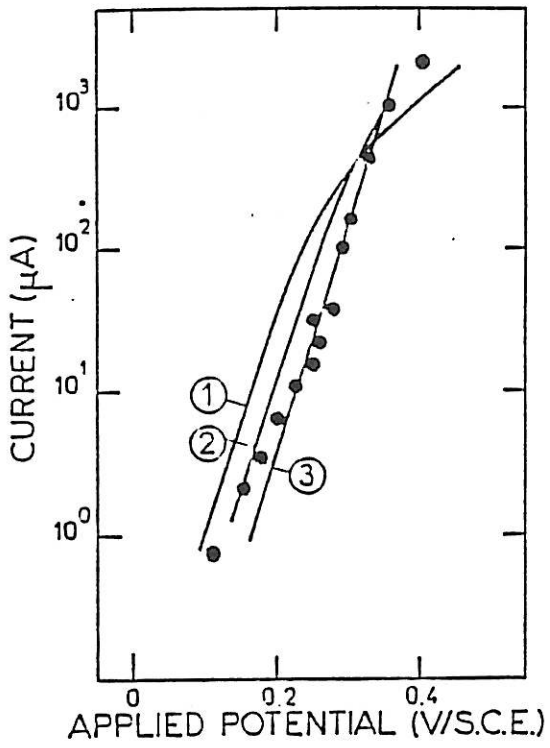


Figure 17 : *Influence du facteur γ sur les différentes caractéristiques de la jonction GaAs/KOH :*
(a) Courbe $i_{ph}(\delta V_H)$: (1-4), γ = 1, 0,7, 0,5, 0,2.
(b) Courbe i(v) : (1-4), γ = 1, 0,7, 0,5, 0,2.
(c) Courbe $i_a(i_c)$: (1-5), γ = 0,1, 0,5, 0,7, 0,9, 1.





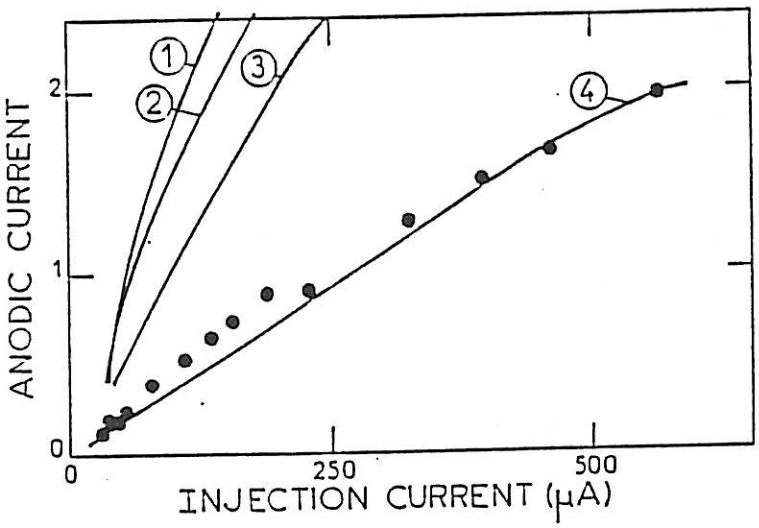


Figure 18 : Influence du facteur γ sur les différentes caractéristiques de la jonction GaAs/H_2SO_4.
(a) Courbe $i_{ph}(\delta V_H)$: (1-5), γ = 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,7 ; 1.
(b) Courbe $i(v)$: (1-3), γ = 0,5 ; 0,7 ; 1.
(c) Courbe $i_a(i_c)$: (1-4), γ = 0,2 ; 0,5 ; 0,7 ; 1.

En fait il est possible de rétablir la courbe calculée sur la couche expérimentale avec des valeurs de γ différentes de 1. Par exemple pour $\gamma = 0,5$, il faudrait en milieu acide remplacer les valeurs du tableau 1 par $b = 0,9$, $k_{20} = 10^{-10}$ cm^3 s^{-1} et $k_{20}^{ex} = 2\ 10^{-17}$ cm^3 s^{-1} ; et en milieu basique, toujours avec $\gamma = 0,5$, il faudrait prendre $b = 0,9$ et $k_{20}^{ex} = 5\ 10^{-19}$ cm^3 s^{-1}, les autres valeurs des constantes cinétiques restant inchangées. En milieu acide, on a diminué k_{20} et k_{20}^{ex} (d'un facteur 2 environ), alors que l'on a dû augmenter k_{20}^{ex} en milieu basique (d'un facteur 2). La nouvelle valeur de b proche de 1 vient de ce qu'il faut compenser l'effet du facteur γ dans les termes d'activation pour retrouver les pentes expérimentales des courbes i(v). Tout se passe alors comme si le coefficient d'activation b devenait $\gamma b = 0,45$, valeur relativement proche de celles de a et b données dans le tableau 1.

En conclusion, nous pouvons considérer que l'effet de la charge spécifique des espèces de surface x_1OH n'est pas déterminant pour les résultats de nos simulations, ce qui indique que les valeurs des constantes cinétiques du tableau 1 sont réalistes. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons donc pouvoir discuter les effets du pH et dopage plus en détail en considérant $\gamma = 1$, comme dans le tableau 1.

2. *Effet du taux de dopage*

Du point de vue expérimental, le taux de dopage

(i) joue sur le déplacement des bandes qui est plus petit lorsque le dopage augmente lorsque les trous sont photogénérés ;

(ii) n'a pas d'influence sur les courbes $i(V_{fb}^*)$ en régime d'injection de trous depuis la solution ;

(iii) influence le courant anodique (électronique) qui devient plus important pour le plus fort taux de dopage.

A partir du modèle donné dans le chapitre III, les simulations des courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ d'une interface donnée imposent d'augmenter k_{-1} et/ou de diminuer k_1 lorsque le dopage augmente. D'après les équations III.6-7,

cela impliquerait que les sections de captures des états E_S et E_{SB} soient des fonctions du taux de dopage ou que les niveaux d'énergie des états E_{SB} et E_S changent avec N_D (E_{SB} devenant plus haut et E_S plus bas dans la bande interdite). Comme les sections de captures dépendent de la nature chimique des états (ils relèvent principalement de phénomènes d'interaction solvant-semi-conducteur à l'échelle atomique), il semble difficile de concevoir qu'ils puissent varier avec le taux de dopage. D'autre part, il n'existe pas de preuves expérimentales de la variation de la position des états avec le dopage. Dans ces conditions, au regard des équations III.6-7, les variations de k_1 et k_{-1} pour le dopage de l'électrode ne semblent pas avoir de sens physique évident. L'introduction de l'étape chimique dans le modèle réactionnel de ce chapitre ne modifie pas fondamentalement les résultats. Ceci nous a amenés à considérer des phénomènes, liés à la localisation des charges ou à l'extension spatiale des états de surface dans le volume du semi-conducteur, car ils modifient le potentiel de surface dans le matériau et sont donc susceptibles de modifier certains paramètres du modèle. Le fait que l'origine des trous (ii) conditionne l'influence du dopage suggère en effet que les phénomènes observés (i) et (iii) soient imputables à un effet de surface interne au semi-conducteur.

a) Effet d'une distribution discrète de charges à l'interface

Du point de vue morphologique, l'équipe de l'Institut WEIZMANN [10] a montré qu'il existait après un fort photodécapage, un effet spécifique lié aux atomes dopants sur la surface de différents semi-conducteurs II-VI de type n (ZnSe, CdTe, CdSe). L'analyse des phénomènes repose sur des observations microscopiques de la surface qui présente des cratères de corrosion après le photodécapage et dont la densité augmente avec le taux de dopage. Sur CdSe la densité de ces cratères varie de 10^8 à $2\ 10^9$ cm^{-2} lorsque le dopage varie de 10^{15} à 10^{16} cm^{-3}. Selon TENNE et coll.[10.a,b] cet effet serait dû à une modification locale du champ électrique interfacial au voisinage des atomes dopants qui sont proches de la surface (voir figure 19). La composante du champ électrique, tourné vers la surface dans le cas des photoanodes, est plus forte à l'endroit où se trouve un atome donneur. Dans ces

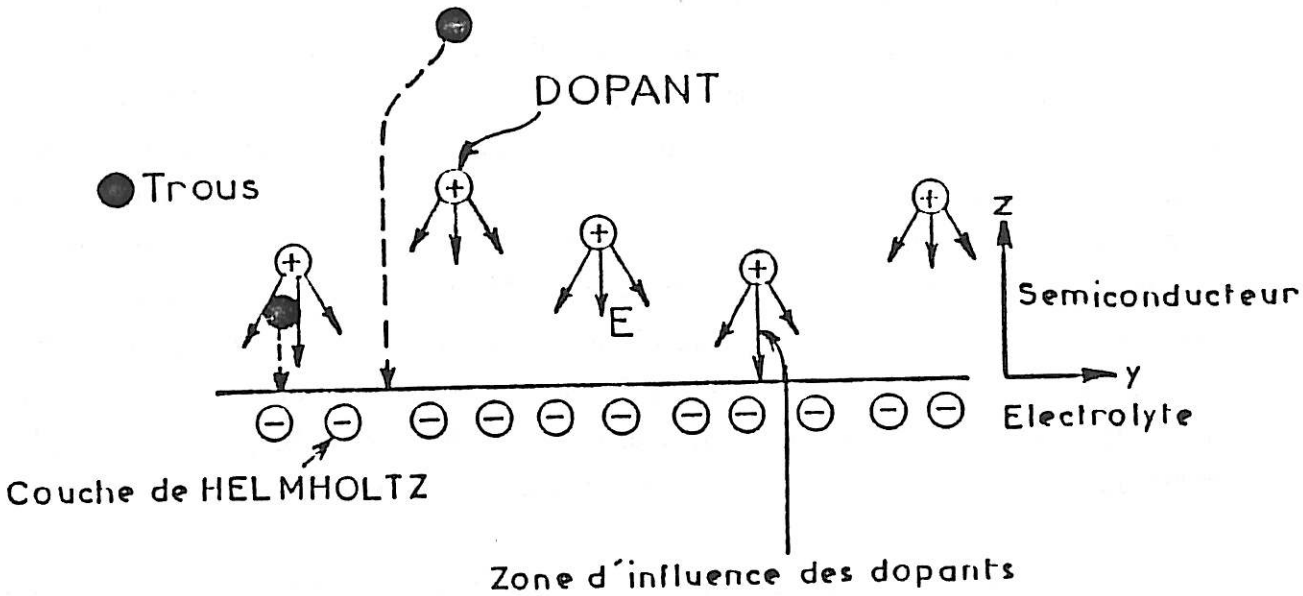


Figure 19 : *Effet du caractère discret de la distribution des dopants dans un semi-conducteur de type n d'après R. TENNE et coll. [10b]. Les flèches représentent le champ électrique local induit par les atomes donneurs ionisés (donc chargés positivement). Les symboles o désignent les trous photogénérés et les flèches en pointillé désignent leur "trajectoire".*

zones les trous seraient alors entraînés plus efficacement vers la surface et la corrosion plus marquée là où se trouvent les dopants . Le champ électrique n'est pas uniforme au voisinage de la surface à cause de la distribution discrète des donneurs ionisés. On peut comprendre ces phénomènes en comparant la distance moyenne a entre atomes dopants et l'épaisseur de la zone de charge d'espace w. Pour un dopage de 10^{18} cm^{-3} et 1 Volt de courbure de bandes, $w \cong 125$ Å (Equation I.17), alors que $a \cong (3/4\pi N_D)^{1/3} \cong 60$ Å . Dans ces conditions, l'approximation d'un continuum de dopants ionisés dans la zone de charge d'espace peut être légitimement remise en question, et les fluctuations du potentiel électrostatique dues à la distribution des dopants doivent être prises en compte. A ce propos, BOUDVILLE et Mc GILL [11] ont calculé les fluctuations du potentiel interfacial dues aux dopants à l'interface semi-conducteur/métal : lorsque le dopage augmente fortement, la résistance de contact peut varier d'un ordre de grandeur dans le plan interfacial, induisant ainsi une distribution non uniforme du courant.

Avant d'aller plus loin, nous souhaitons examiner brièvement l'effet, sur le potentiel électrostatique, d'une distribution de charge discrète sur la surface du semi-conducteur. Pour estimer cet effet nous avons utilisé l'approche développée par LEVINE [12] qui a calculé le potentiel électrostatique pour un réseau de charges ponctuelles, situées à la surface d'un diélectrique. Il existe d'autres approches plus réalistes mais plus délicates à utiliser dans le cadre d'une simple estimation [13]. Pour une densité de charges supérieure à une densité critique d'environ 3 $10^{11} cm^{-2}$, LEVINE montre que le potentiel électrostatique est tridimensionnel et que ses fluctuations en surface s'atténuent exponentiellement vers l'intérieur du matériau. Comme le montre la figure 20, le caractère discret de la distribution de charges sur la surface du diélectrique fait que le potentiel électrostatique diverge au voisinage des charges.

Pour illustrer l'influence de la distribution de charges, nous considérons dans un premier temps le terme du premier ordre donné par LEVINE [12], c'est-à-dire la première harmonique du développement en série de FOURIER du potentiel. Celui-ci s'exprime par :

$$\phi(x,y,z) = \phi_S(x,y)\ \phi_V(z) \qquad (22)$$

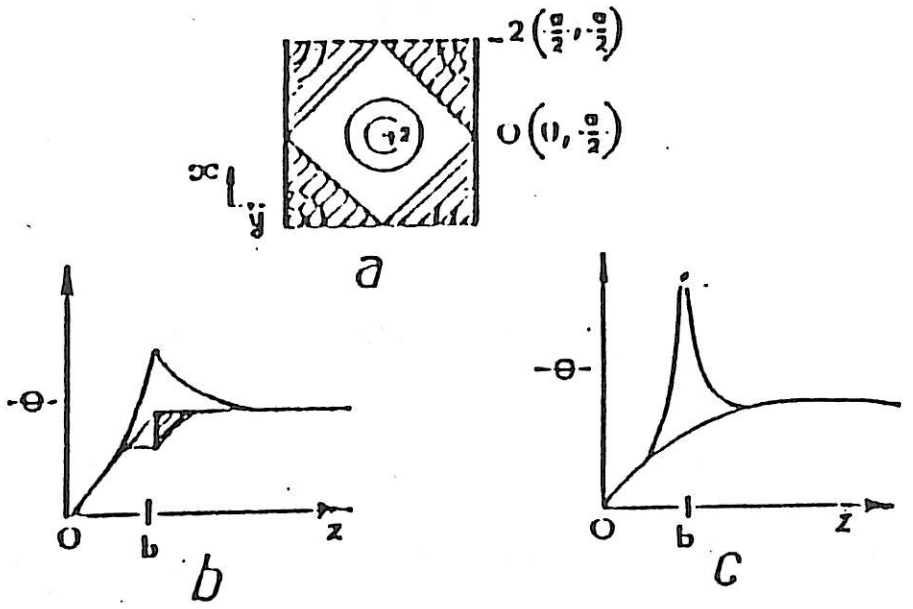


Figure 20 :

(a) distribution d'un réseau carré de charges situé sur la surface d'un diélectrique (d'après J.LEVINE [12]): a représente le pas du réseau.,une charge positive se trouve au centre de la cellule.

(b) Effet au premier ordre de la distribution discrète de charges sur le potentiel électrostatique de l'interface: z=b correspond à la position de la surface.

(c) Effet de la même distribution de charges sur le potentiel électrostatique réel qui diverge au voisinage de la charge.

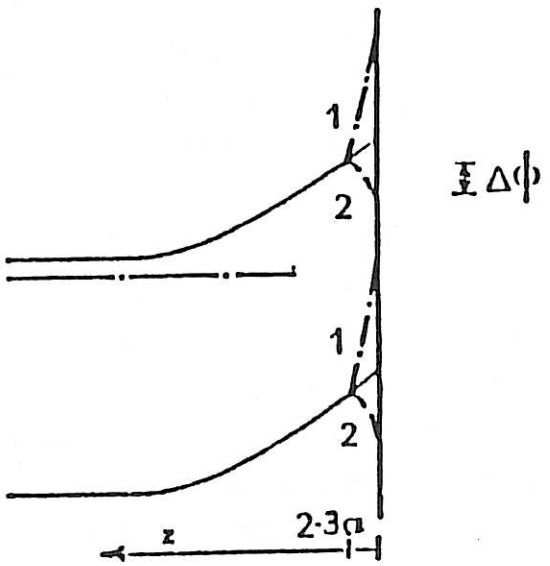


Figure 21 : *Effet de la superposition du potentiel tridimensionnel à la courbure des bandes. Aux lieux où le potentiel est répulsif pour les trous et qui correspondent à la zone contrôlée (en blanc sur la figure 22) sur les sites positifs, le profil des bandes est inversé. Δφ est la différence de hauteur de barrière à la surface du semi-conducteur.*

où :

$$\phi_s(x,y) = \frac{2Q_{si}}{4\pi \varepsilon_o \varepsilon_i a} \left(\cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right)\right) \qquad (23)$$

et

$$\phi_v(z) = \exp\left(-\frac{2\pi}{a}|z-b|\right) - \exp\left(-\frac{2\pi}{a}|z+b|\right) \qquad (24)$$

où a représente le pas du réseau de charges discrètes sur la surface, b la demi-distance entre la surface et le plan image, Q_{si} la charge portée par un site chargé, ε_i la demi-somme des constantes diélectriques des deux milieux. Dans le diélectrique qui occupe le demi-espace $z \geq b$, la fonction $\phi_v(z)$ s'exprime par :

$$\phi_v(z) = \exp\left(-\frac{2\pi}{a}(z-b)\right)\left[1 - \exp -\frac{4\pi b}{a}\right] \qquad (25)$$

Le potentiel électrostatique comporte alors une décroissance exponentielle qui est d'autant plus forte que a est petit. Dans le cas de l'interface semi-conducteur/électrolyte, on prendra pour b l'épaisseur de la couche d'Helmholtz. Dans l'équation 23, Q_{si} est la charge portée par un site et $\varepsilon_i = \frac{1}{2}(\varepsilon_H + \varepsilon_{sc})$ est la moyenne des constantes diélectriques du semi-conducteur et de la couche d'Helmholtz.

Lorsque la charge Q_{si} est positive, la première harmonique du potentiel électrostatique est positive dans la région adjacente(en blanc dans Fig.20), répulsive pour les trous. Dans l'approximation au premier ordre ces zones sont des carrés de côté $a/\sqrt{2}$, centrés sur les sites chargés positivement. Dans les quatre zones hachurées le potentiel est négatif. Notons que la moyenne des fluctuations de potentiel est nulle sur l'ensemble de la cellule axa. Comme la charge d'un semi-conducteur en régime de déplétion est faible (voir paragraphe I.1.2.2), on peut remplacer le diélectrique par le semi-conducteur dans le calcul de LEVINE. Dans ces conditions le potentiel électrostatique dans le semi-conducteur est la superposition de celui existant dans la zone de charge d'espace et de celui calculé par LEVINE. Le profil des bandes d'énergies diffère alors d'un point à un autre de la surface. En particulier, pour des sites chargés positivement, le potentiel est répulsif pour les trous et le profil des bandes présente une courbure inversée comme l'illustre la figure 21.

Si l'on effectue le calcul à un ordre suffisamment élevé l'expression du potentiel $\phi_s(x,y)$ devient, sur la surface :

$$\phi_s = \frac{KQ_{si}}{4\pi\varepsilon_o\varepsilon_a}\left[1 - \exp\left(-10\,\frac{b}{a}\right)\right] \qquad (25\text{ bis})$$

où K est une constante. La valeur de K dépend du point considéré. Dans la zone hachurée, loin de la charge, K varie entre 0 et - 1,6. Dans la zone entourant immédiatement la charge Q_{si}, K augmente très rapidement et vaut 2,5 pour le point ($x = \frac{a}{8}$, $y = \frac{a}{8}$, $z = b$). Une valeur moyenne de K (<K>) dans cette dernière zone peut être exprimée parce que la valeur moyenne du potentiel sur toute la cellule(voir Fig.20b) est nulle. Le rapport entre la surface blanche et la surface hachurée valant 7,3 et en prenant <K> = - 1,1 pour la zone hachurée, on trouve <K> = 8,3 sur la zone blanche. Dans la suite du développement nous utiliserons cette valeur de K = 8,3.

La chute de potentiel $\Delta\phi$ entre les bords des bandes en surface et l'endroit où les différents profils se raccordent dans le volume (c'est-à-dire en $z \cong \frac{a}{2\pi}$) peut s'exprimer par :

$$\Delta\phi = \langle \phi\,(x,y,d_H)\rangle - \langle \phi\,(x,y,\tfrac{a}{2\pi})\rangle \qquad (26.a)$$

$$\Delta\phi \cong \frac{KQ_{si}}{4\pi\varepsilon_o\varepsilon_i a}\left[1 - \exp\left(-\frac{10\,d_H}{a}\right)\right] \qquad (26.b)$$

où $\langle\phi_s\rangle$ représente la moyenne de ϕ_s sur les zones où le potentiel est répulsif (zone blanche dans la figure 20).

Dans le cas considéré ici nous avons négligé les variations de courbures de bandes car elles varient peu sur les épaisseurs considérées (a variant entre 50 et 200 Å).

La charge portée par un site Q_{si} peut être estimée à partir du déplacement des bandes : sachant que la densité de charges en surface Q_s est donnée par $Q_s = C_H \delta V_H$, la densité de sites étant a^{-2}, la charge par site est donnée par $Q_{si} = Q_s a^2$, et $\Delta\phi$ est proportionnel à $Q_s a$ (Eq. 26.b) et est une fonction croissante de a. Numériquement, $d_H (\cong 3$ Å$) \ll a$ (typiquement de l'ordre de 100 Å) et l'exponentielle dans l'équation 26.b vaut 0,74. On a reporté dans le tableau 2 l'évolution de $\Delta\phi$ en fonction de la dimension du réseau carré des sites chargés en surface. La charge par site a été calculée en considérant un déplacement de bandes δV_H = 0,2 V et 0,1 V. Comme on s'y attendait, $\Delta\Phi$ croît légèrement avec a.

La charge Q_{si} étant positive dans son voisinage immédiat, le potentiel est répulsif pour les trous et ceux-ci ne peuvent accéder sur le site chargé que par effet tunnel. Le tableau 2 présente aussi la probabilité T_h pour un trou d'accéder par effet tunnel sur le site de corrosion depuis le maximum de la bande de valence. T_h a été calculée en approximant la barrière réelle par une barrière triangulaire de hauteur $\Delta\phi$ et d'épaisseur $\frac{a}{2\pi}$. En utilisant la méthode W.K.B., on trouve [14] :

N_D cm^{-3}	a Å	N_{si} cm^{-2}	Q_{si} (e/site) (a)	(b)	$\Delta\phi$ (eV) (a)	(b)	T_h (a)	(b)	T_e (a)	(b)
10^{18}	50	$4\ 10^{12}$	1,5	0,75	0,170	0,083	0,78	0,84	0,91	0,94
$2\ 10^{17}$	100	10^{12}	6	3	0,200	0,1	0,58	0,68	0,82	0,87
$3\ 10^{16}$	200	$2\ 10^{11}$	24	12	0,210	0,105	0,33	0,46	0,66	0,75
10^{16}	300	$1,1\ 10^{11}$	54	27	0,216	0,108	0,19	0,31	0,54	0,65
$4\ 10^{15}$	400	$6,2\ 10^{10}$	96	48	0,220	0,110	0,10	0,20	0,43	0,55

TABLEAU IV.2 : Variation de la probabilité de transfert par effet tunnel en fonction du taux de dopage dans le cadre d'une approche basée sur l'existence d'un réseau de sites de surface chargés (voir figures 23 et 24). Dans les 3 dernières colonnes, les cas (a) et (b) correspondent à des déplacements de bandes de 0,2 V et 0,1 V respectivement.

$$Th = \exp\left(- \frac{4}{3h} \sqrt{2m_h^*} \sqrt{\Delta\phi}\, \frac{a}{2\pi} \right) \qquad (27)$$

où m_h^* désigne la masse effective des trous (dans le cas de GaAs ou InP, $m_h^* = 0{,}5\ m_o$ [15] où m_o est la masse de l'électron au repos). Pour les calculs numériques on peut encore écrire : $Th = \exp(- 0{,}012 \sqrt{\Delta\phi}\ a)$, où $\Delta\phi$ s'exprime en eV et a en $\mathring{A}$.

Pour en revenir à l'effet du dopage sur la cinétique de corrosion proprement dite, nous ferons, à partir de ce que nous venons de voir, les hypothèses suivantes :

(i) La densité de sites de corrosion (x_1 ou x_1OH) dépend du dopage ; elle augmente avec celui-ci conformément aux travaux de TENNE et coll. [10].

(ii) Le site x_0 est neutre, ainsi la première capture de trous n'est pas affectée par un effet de barrière (et donc du dopage).

(iii) Les sites x_1 et x_1OH sont chargés positivement et doivent capturer un second trou d'après notre schéma réactionnel. Ces derniers doivent donc franchir par effet tunnel la barrière locale pour accéder aux sites de corrosion x_1OH.

Compte tenu de l'hypothèse (i), nous avons supposé que la densité de sites était voisine de la densité de dopants sous la surface. C'est pourquoi le tableau 2 présente aussi la correspondance entre a et N_d, la densité de porteurs.

Dans le cadre de nos hypothèses, les constantes k_{-1} et k_{20} de notre modèle sont relatives à un processus impliquant un échange de trous avec un site déjà chargé, elles doivent donc être proportionnelles à la probabilité de transmission par effet tunnel. Les résultats de nos simulations montrent que pour représenter l'influence du dopage, il faut multiplier les constantes k_{-1} et k_{20} par un facteur 5 en milieu KOH et un facteur 2 en milieu H_2SO_4. Ces valeurs sont en accord avec celles du tableau 2 lorsque le dopage passe de $3\ 10^{16}\ cm^{-3}$ à $10^{18}\ cm^{-3}$ et justifient a posteriori notre démarche. La plus grande influence du dopage en milieu basique s'explique par une plus

grande charge Q_{si} à pH = 14 : le déplacement des bandes est plus grand en milieu KOH qu'en milieu H_2SO_4 et corrélativement la probabilité Th est plus affectée par le dopage (voir tableau 2).

Jusqu'ici nous n'avons considéré que le transfert des trous. Pour les électrons l'influence des fluctuations de potentiel doit aussi exister car ceux-ci sont émis depuis les sites x_1 qui sont chargés positivement. Avant d'aller plus loin, nous souhaitons rappeler certaines interprétations issues de la littérature.

L'augmentation du courant anodique avec le dopage a été remarquée et étudiée en détail par DEHMLOW et coll. [1]. Comme le montre la figure 22, nos mesures sont tout à fait en accord avec celles tirées de la référence [1] . DEHMLOW et coll. interprètent l'augmentation du courant anodique avec le dopage en invoquant la traversée par effet tunnel des électrons de la zone de charge d'espace. Comme son épaisseur diminue avec le dopage ($w \alpha N_D^{-1/2}$), la probabilité de transfert par effet tunnel doit augmenter avec le dopage. Cette approche très simple n'indique cependant pas le niveau par lequel sont transférés les électrons. JANIETZ et coll. [2] ont pour leur part proposé un mécanisme à deux étapes pour expliquer l'existence du courant anodique : la première étape consiste en l'excitation thermique d'un électron vers un état de surface proche de la bande de conduction ; la seconde étape correspond à un transfert tunnel dans la bande de conduction depuis cet état. JANIETZ et coll. s'appuient sur des mesures de capacité qui révèlent l'existence d'une densité d'états qui seraient proches de la bande de conduction.

Il est à noter que les mesures de capacité en fonction du potentiel sont délicates à interpréter dès que les états de surface communiquent avec la solution. En effet, il a été montré qu'une distribution quelconque d'états peut rendre compte d'un pic de capacité dans le cas de photoanodes sous illumination [16]. Le fait que la croissance de la capacité, observée par JANIETZ et coll., apparaisse dans une région de potentiel correspondant au démarrage du courant cathodique suggère qu'un comportement analogue doit se produire. Il nous semble donc difficile de conclure quant à la position réelle des états de surface d'après leurs travaux.

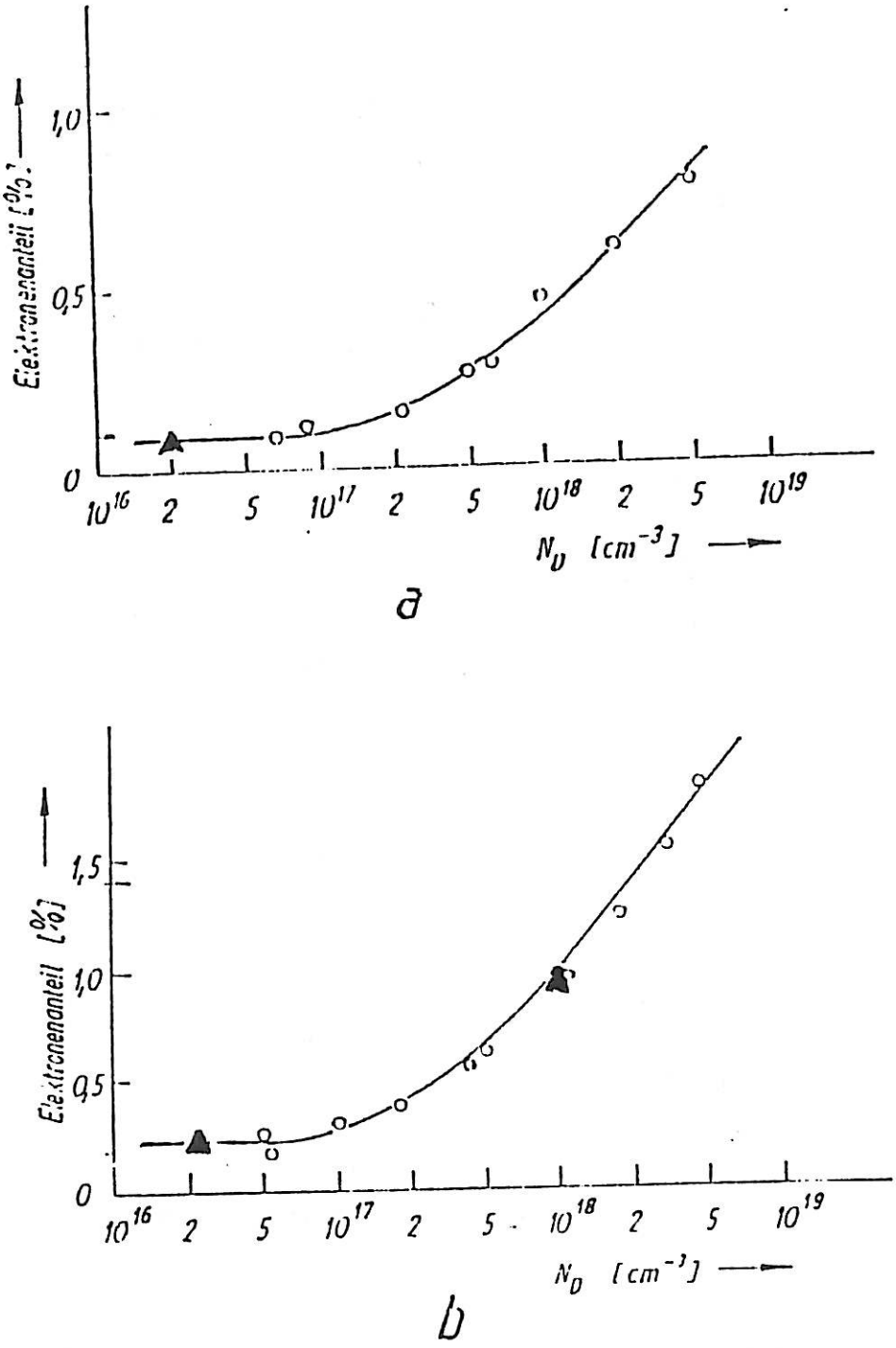


Figure 22 : Evolution du rapport J_{ex}/J_{in} en fonction du taux de dopage pour les interfaces GaAs/Ce^{4+} (a) et GaAs/$Fe(CN)_6$ (b) d'après DEHMLOW et coll. [1]. *Les points (▲) correspondent à nos mesures.*

Dans le cadre de notre approche, les électrons peuvent être excités thermiquement jusqu'à une énergie qui est égale à celle du maximum du profil de la bande de conduction dans la première étape, la seconde consistant en un transfert tunnel jusqu'au sommet de la bande de conduction. D'après le tableau 2 on s'attend à cause de la variation de hauteur de barrière locale avec le dopage que l'activation thermique diffère d'un facteur 5. Le facteur de transmission tunnel variant lui d'un facteur (1,4), la variation de k^{o}_{2x} avec le dopage est en accord avec le tableau 1.

Il est à noter que les fluctuations de potentiel que nous invoquons ici ont rarement été considérées en électrochimie des semi-conducteurs, sauf dans le cas d'interfaces modifiées par des dépôts de films métalliques discontinus [17,19] L'approche simplifiée, utilisée ici, suggère que ces fluctuations, si elles existent, doivent varier avec le temps. En effet, un point donné de la surface est alternativement un site x_0, x_1, x_1OH, puis à nouveau après dissolution un site x_0, c'est-à-dire qu'un site à la surface est d'abord neutre, puis chargé positivement, puis à nouveau neutre. Ceci expliquerait que la corrosion soit généralisée et non localisée, sauf peut-être dans ses tout premiers instants. Dans le cas où la corrosion serait localisée il faudrait alors considérer que k_1 varie avec le dopage. Dans ce dernier cas nos simulations montrent que la prise en compte de l'effet sur k_1 ne bouleverse pas les résultats.

b) Effet de l'extension spatiale des états de surface

Il existe une autre cause possible à l'inversion du profil des bandes au voisinage de la surface du semi-conducteur. En effet, pour expliquer l'accrochage du niveau de Fermi dans les jonctions semi-conducteur/métal en l'absence de couche d'oxyde, plusieurs auteurs comme ZUR et coll. [20], PALAU et coll. [21], ainsi que DUKE et MAILHOT [22], ont supposé que les états de surfaces (issus des travaux de SPICER [23]) pénètrent dans le semi-conducteur. Encore plus récemment, LU et coll. [24] ont introduit un modèle dans lequel la profondeur de pénétration des états est causée par l'extension spatiale des fonctions d'onde, ce qui introduit une densité volumique d'états de surface N_{sv}, qui diminue lorsque l'on s'éloigne de la surface. LU et coll. ont choisi de réprésenter cette décroissance par une forme exponentielle du type :

$$N_{sv}(z) = \pm \frac{K}{L} \exp\left(-\frac{z}{L}\right) \qquad (28)$$

où K est la densité de sites en surface, L l'extenion spatiale de la densité d'état , et z la profondeur mesurée à partir de la surface du semi-conducteur. Nous avons omis volontairement le facteur de remplissage des états (qui est donné par la distribution de Fermi),ce qui revient à supposer que ceux-ci sont chargés. Le signe (+) devant la distribution indique que les états sont de type donneurs ; le signe (-) qu'ils sont de type accepteur. Dans le cas où les états sont accepteurs d'électrons, la courbure de bande s'inverse sur un semi-conducteur de type n car la zone de surface est chargée négativement. Le maximum des bandes se situe à une distance δ de la surface :

$$\delta \cong L \ln\left(\frac{K}{N_D W}\right) \qquad (29)$$

Dans cette zone le profil des bandes s'inverse et la chute de potentiel peut s'approximer par :

$$\Delta\phi = \frac{q}{\varepsilon\varepsilon_o} KL \qquad (30)$$

Il est important de remarquer que cette approche est cohérente avec les états de surface discutés par SPICER et coll. [23] car il existe un état accepteur, très bas dans la bande interdite. Nous reviendrons en détail sur ce point dans la partie suivante.

Comme précédemment,la barrière de potentiel à la surface,de hauteur $\Delta\phi$ et d'épaisseur δ, doit être traversée par effet tunnel pour les trous et les électrons : la probabilité de transmission par effet tunnel est reportée sur le tableau 3 qui montre que le rapport desprobabilités de transfert par effet tunnel (évaluées pour les deux dopages) est très sensible à la profondeur de pénétration.

Dans le cadre de notre modèle il faut, comme cela a été fait au paragraphe précédent, tenir compte de l'effet tunnel dans les constantes cinétiques qui sont relatives au transfert d'un trou. Comme il n'y a pas de sites spécifiques sur la surface, les trous transférés vers l'état E_1 depuis la bande de valence doivent aussi traverser la barrière due à l'inversion de

			$N_D = 2\ 10^{16}\ cm^{-3}$			$N_D = 10^{18}\ cm^{-3}$		
L (Å)	K cm^{-2}	$\Delta\phi$ V	δ Å	T_h	T_e	δ Å	T_h	T_e
10	10^{13}	0,14	33	0,36	0,68	16	0,66	0,86
20	10^{13}	0,28	78	0,05	0,32	32	0,3	0,63
30	10^{13}	0,42	117	0,005	0,14	48	0,11	0,44

TABLEAU IV.3 : Variation de la probabilité tunnel en fonction du taux de dopage dans le cadre d'une approche basée sur l'existence d'états accepteurs s'étendant sous la surface (voir le texte pour la signification des symboles).

courbure de bande car elle est identique sur toute la surface. Si l'on tient compte aussi du facteur de transmission par effet tunnel dans k_1, k_{-1} et k_2, le tableau 1 montre que l'on doit multiplier ces trois constantes par un même facteur (5-7) dans cette approche (au paragraphe précédent, il valait 2 à 5). Une telle valeur est conforme aux prévisions du tableau 3 lorsque L est de l'ordre de 20 Å et pour une densité d'états de surface de 10^{13} cm^{-2}. Contrairement à ce qui se produisait dans le paragraphe IV.4.2.a., la hauteur de la barrière est indépendante du dopage. Par conséquent l'activation thermique est indépendante du dopage. Le fait que k_{20}^{ex} varie seulement d'un facteur 2 provient de la différence de masse effective entre les électrons et les trous. Ces résultats sont en accord avec ceux du tableau 3.

Pour être complet, l'approche basée sur la perturbation des profils des bandes d'énergie au voisinage de la surface présente une conséquence indirecte introduite par LU et coll. [24] pour expliquer les déformations des droites de Mott-Schottky pour des interfaces GaAs (clivées à l'air) / Au ou Al. La zone interfaciale d'épaisseur δ dans laquelle le profil des bandes est inversé se comporte comme une zone tampon. Si la charge des états de surface est insensible à la variation du potentiel appliqué, la différence de potentiel aux bornes de cette zone tampon en est alors indépendante. Dans ces conditions la capacité de l'interface semi-conducteur/électrolyte est équivalente à la mise en série de la capacité de charge d'espace C_{sc} avec celle de la zone tampon C_T et de la capacité de double couche C_H. Et on peut écrire :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_T} + \frac{1}{C_H} \qquad (31)$$

Compte tenu des valeurs de δ du tableau 3, on peut donner un ordre de grandeur pour $C_T = \varepsilon_o \varepsilon / \delta$: $1{,}5\ \mu F\ cm^{-2} \leq C_T \leq 3{,}5\ \mu F\ cm^{-2}$. Remarquons que si $C_H \cong 20\ \mu F\ cm^{-2}$ (voir chapitre I), on peut négliger $1/C_H$ devant $1/C_T$. Dans ces conditions une mesure de la capacité côté solution, attribuée à la couche de Helmholtz, reviendrait à mesurer la capacité de la zone tampon dont l'ordre de grandeur est très voisin des valeurs expérimentales (voir paragraphe I .1.2.). Ceci pourrait expliquer pourquoi la capacité de la couche de Helmholtz était trouvée inexplicablement petite.

c) Conclusion

Pour conclure notre discussion sur l'effet du dopage il est utile d'indiquer que l'effet mentionné au paragraphe (b) ne devrait être observable que sur le type n. Sur les électrodes de type p, le profil des bandes correspond à une accentuation locale de la courbure des bandes ; on ne doit donc pas attendre de différence sur le transfert car la transmission tunnel sera la même pour les deux taux de dopages différents. On devrait donc s'attendre à ce qu'il n'y ait pas de différence entre les courbes $i_d(\delta V_H)$ en fonction du dopage. Au contraire, dans le cas (a), l'effet doit se conserver sur une électrode de type p. C'est ce qui est observé expérimentalement (voir figures 23 et III.4).

Rappelons enfin que l'influence de la fluctuation du potentiel de surface ne doit exister que si les trous viennent depuis l'intérieur du semi-conducteur. Dans le cas de l'injection des trous depuis la solution, l'influence du dopage doit disparaître conformément à notre approche. C'est ce qui est observé expérimentalement, ce qui renforce l'idée que le potentiel électrostatique est perturbé au voisinage de la surface dans le semi-conducteur.

3. *Effet du pH : chimie de surface et identification des intermédiaires de corrosion*

Dans le cas de GaAs, le tableau 1 montre que l'effet du pH se traduit par une modification des constantes k_{20} et k_{20}^{ex} ainsi que du rapport k_{co}/k_{-co}. Lorsque le pH diminue, les deux paramètres cinétiques ainsi que ce rapport augmentent nettement. En outre, dans le paragraphe IV.4.1., nous avons montré que le rapport $x_1/x_1OH \cong k_{-c}/k_c$ en régime de faible injection. En l'absence de courant, $x_1/x_1OH \cong k_{-c\phi}/k_{c\phi}$. Ce rapport vaut 10^{-3} en milieu acide et 10^{-1} en milieu basique, ce qui suggère que la chimie de la surface de GaAs varie avec le pH. Nous nous proposons d'évaluer et d'identifier ces transformations dans ce paragraphe.

Avant d'aller plus loin, nous souhaitons rappeler certains résultats issus de la littérature concernant les états de surface sur GaAs, en relation avec la chimie de sa surface.

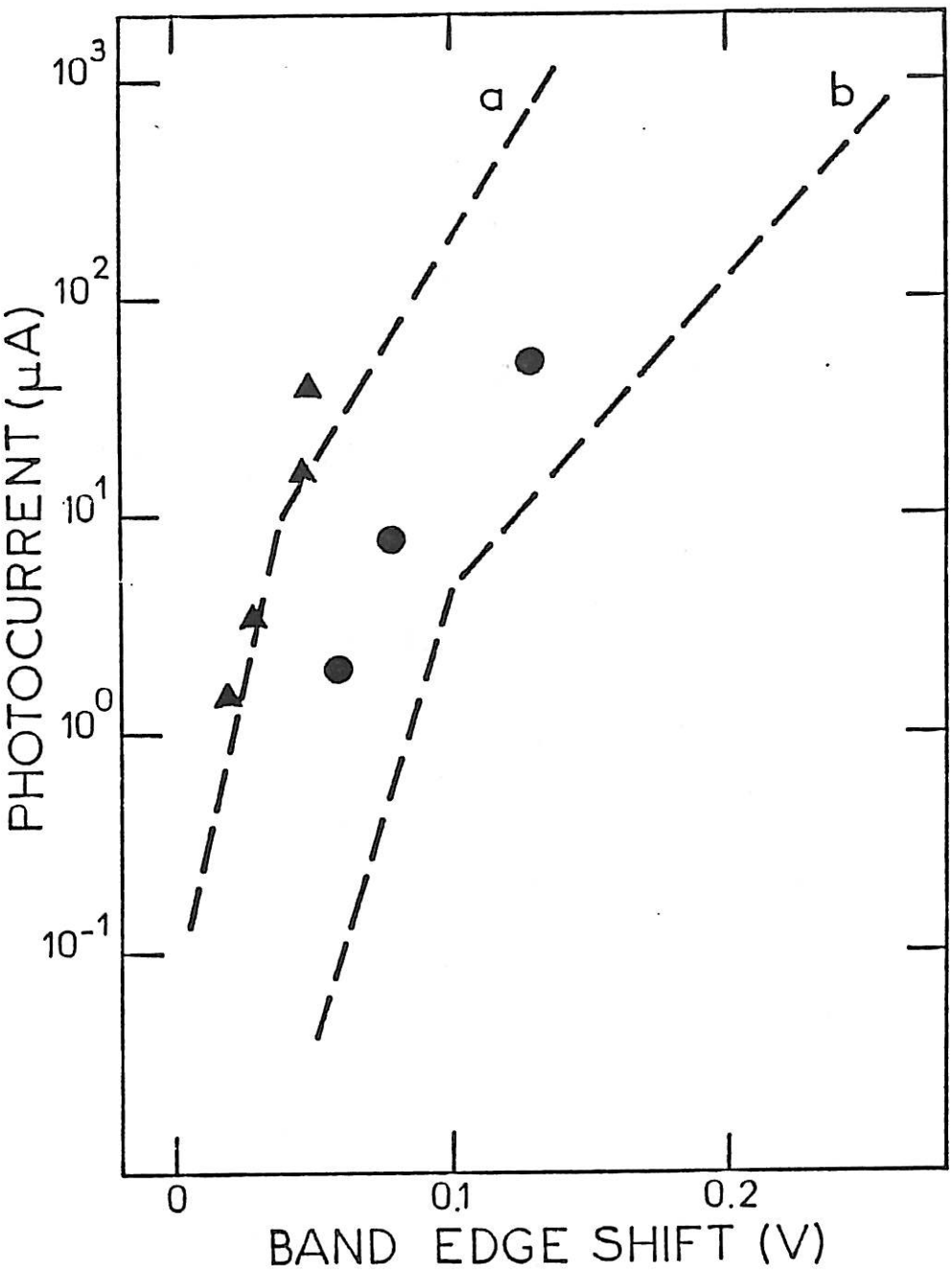


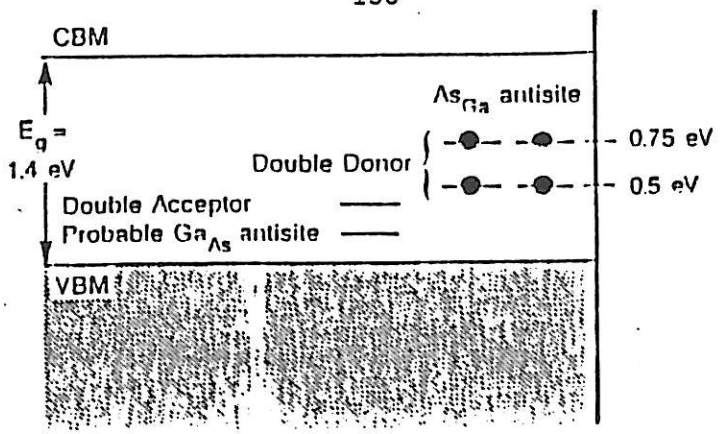
Figure 23 : *Courant de corrosion en fonction du déplacement des bandes (δV_H) pour l'interface p-GaAs/1M KOH à différents taux de dopage : N_A = 2 10^{16} cm^{-3} (o) et N_A = 10^{18} cm^{-3} (Δ).*
Les courbes en pointillé correspondent aux courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ pour l'interface n-GaAs/1M KOH pour les mêmes valeurs du taux de dopage d'après la figure III.3.

Point (1) :

A partir de l'étude de l'ancrage du niveau de Fermi à l'interface GaAs/métal, SPICER et coll. [23] ont discuté ce phénomène en terme de création de défauts de surface. Initialement une surface clivée de GaAs (face (110)) présente une courbure des bandes nulle, caractéristique de l'absence d'états de surface dans la bande interdite. L'ancrage du niveau de Fermi provient de la création de défauts, dans le cas des interfaces réactives ; dans le cas des interfaces peu réactives, l'ancrage a pour origine les états induits par le métal, au milieu de la bande interdite (M.I.G.S.) [25]. Constatant l'invariance de la hauteur de barrière ϕ_B, sur des semi-conducteurs de type n et p lorsque l'on charge le métal déposé, le Groupe de SPICER a conclu que le niveau de Fermi s'ancrait sur deux états donneurs situés à E_c - 0,93 eV et E_c - 0,68 eV. Les calculs montrent que ces niveaux correspondent à l'antisite As_{Ga} (c'est-à-dire à un atome As sur un site Ga dans la maille GaAs), qui est un double donneur d'électrons. Ces défauts seraient dus à un excès d'Arsenic en volume lors de l'élaboration du matériau et auraient un prolongement en surface. Cependant, dans certains cas précis, la hauteur de barrière de l'interface GaAs/métal est nettement plus grande que 0,9 eV et cela ne peut donc pas s'expliquer à l'aide des seuls états mentionnés plus haut. Il est en effet connu qu'un enrichissement de la surface en Gallium (par exemple à l'interface GaAs/Ga ou GaAs/Ti,Al après recuit) conduit à des hauteurs de barrière anormalement grandes (de l'ordre de 1,1 eV). Ce constat a amené le Groupe de SPICER à considérer un modèle plus complet dans lequel interviendrait l'antisite Ga_{As}, qui est un double accepteur [23,26] et qui serait situé plus près de la bande de valence que l'antisite As_{Ga}. La figure 24 présente le diagramme des bandes de GaAs selon SPICER et coll.

Point (2) :

Plusieurs faits expérimentaux, trouvés dans la littérature, tendent à confirmer cette hypothèse. D'une part, SOLOMUN et coll. [27] ont montré par des analyses de surface (XPS, LEEDS), couplées à des mesures électrochimiques, que la face (110) de GaAs s'enrichit en Arsenic en milieu acide. En milieu basique ce comportement n'est pas observé. Ceci s'accorde très bien



(a)

pH	Composition de surface
Acide	Exces d'arsenic
Alcalin	Stoechiometrie

(b)

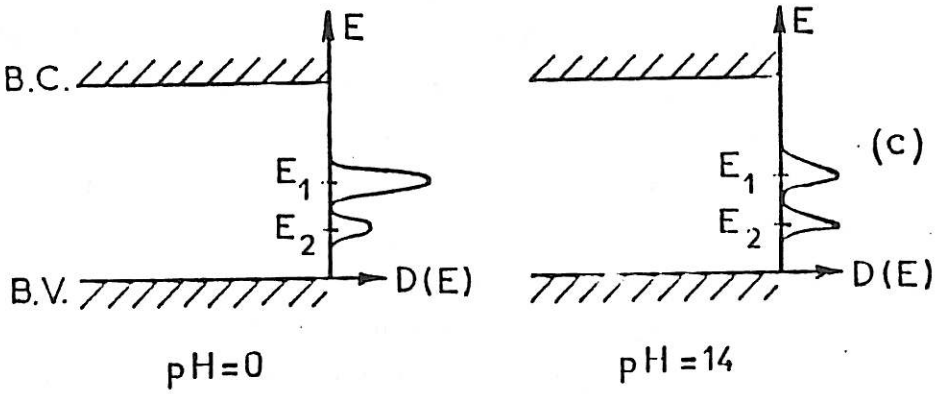


Figure 24 : *(a) Diagramme des bandes de GaAs et position des états associés aux défauts As_{Ga} et Ga_{As} (d'après SPICER et coll. [23]).*

(b) Evolution schématique de la stoéchiométrie de surface avec le pH.

(c) Evolution de la densité des états de surfaces E_1 et E_2, déterminés par les mesures de photocapacité (Fig. 25).

avec les mesures de photoluminescence de GMITTER et coll. [28] qui montrent que le signal de photoluminescence (PL) est nettement plus élevé (la vitesse de recombinaison diminue) lorsque l'on place GaAs au contact de solutions basiques. On sait en effet que l'excès d'Arsenic en surface est responsable de son "empoisonnement", c'est-à-dire de la dégradation de ses qualités électroniques, en provoquant un accroissement des recombinaisons de surface (la vitesse de recombinaisons augmente et parallèlement le signal de PL diminue). Les mesures d'ellipsométrie de ASPNES et STUNDA [29] montrent d'autre part que la surface de GaAs est plus stable (du point de vue de la rugosité) en milieu basique qu'en milieu acide. Selon ces auteurs, la stabilité de la surface serait due à la saturation des orbitales inoccupées des atomes de Gallium par des groupements OH adsorbés en milieu alcalin. Notons que ce phénomène n'est possible thermodynamiquement que pour des pH supérieurs à 10. La figure 22.2 résume les variations de la stoéchiométrie de la surface avec le pH.

Point (3) :

La figure 25 présente deux spectres de photocapacité pour les jonctions n-GaAs/KOH et n-GaAs/H_2SO_4 polarisées de manière à ce que la courbure des bandes soit de 1 Volt dans les deux cas. Toutes les différences entre les deux spectres seront donc liées aux modifications de la chimie de la surface. Les deux spectres de la figure 25 présentent une allure générale très similaire. On observe en particulier les mêmes transitions (indiquées par des flèches sur la figure 19) : (i) le pic centré à 0,85 eV est dû à l'état volumique EL2, (ii) les transitions à 0,98 eV et 1,15 eV correspondent à deux états intermédiaires de corrosion [30] situés à l'énergie $E_1 = E_c - 0{,}98$ eV et $E_2 = E_c - 1{,}15$ eV.

La comparaison des spectres de la figure 25 montre principalement que l'amplitude δ_i des transitions associées aux états E_i (i = 1,2) dépend du pH. δ_1 est notablement plus grand à pH = 0 qu'à pH = 14, alors que δ_2 reste sensiblement le même : ceci indique que la densité de l'état E_1 augmente en milieu acide alors que celle de l'état E_2 reste à peu près constante. La figure 25 décrit la situation.

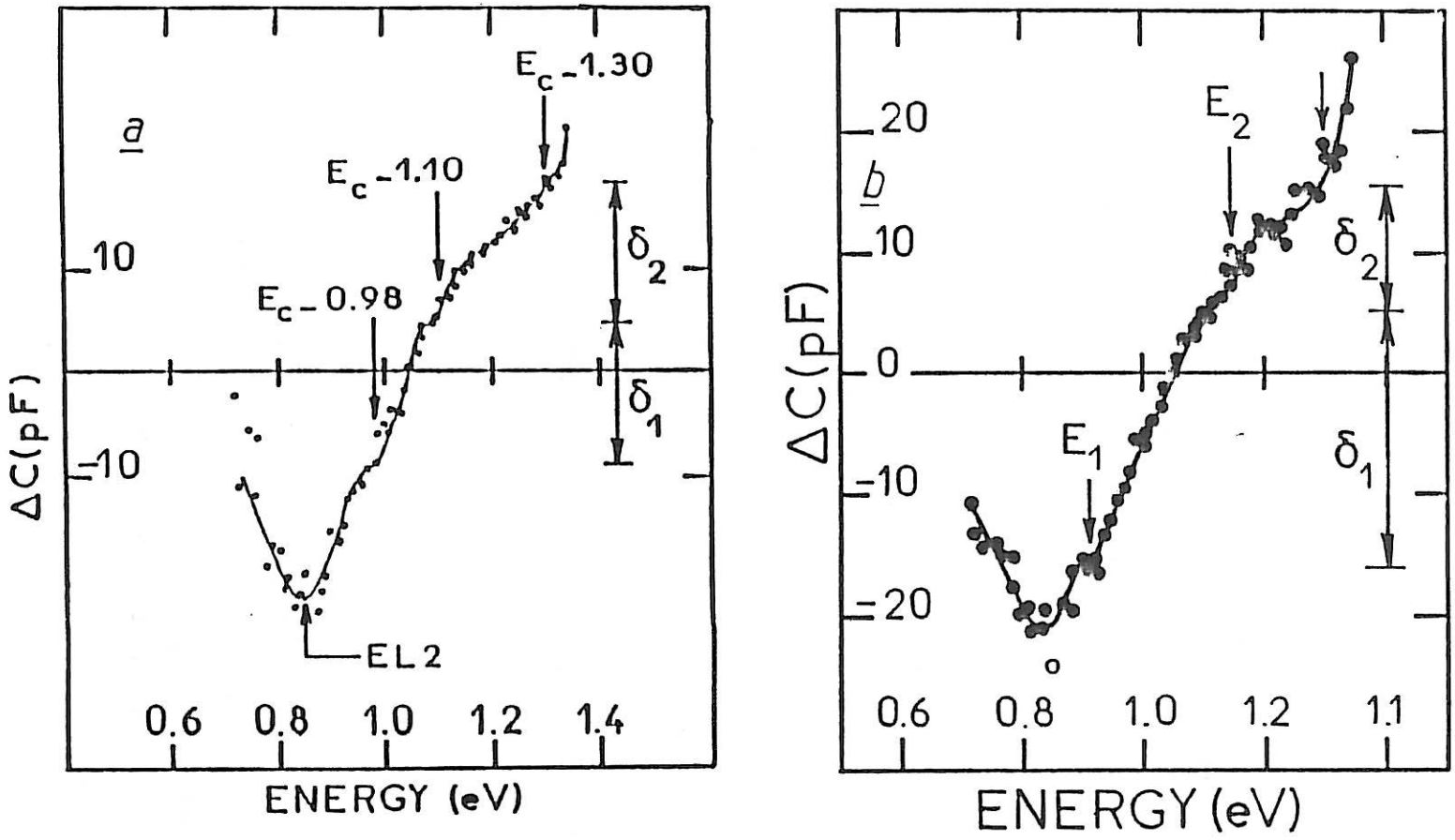


Figure 25 : *Spectres de photocapacité pour la jonction n-GaAs/KOH (a) et n-GaAs/H_2SO_4 (b). La polarisation de la jonction est telle que V_b = 1 V.*

Selon la description de GERISHER et MINDT [9] pour la corrosion des composés AB, c'est l'atome le moins électronégatif qui est libéré préférentiellement, associé ou non avec des ligands de la solution, alors que l'atome le plus électronégatif forme un composé intermédiaire en surface car il conserve l'électron non apparié de la liaison de surface partiellement brisée par la capture d'un premier trou. Dans le cas de GaAs, c'est donc le Gallium qui est libéré et l'Arsenic qui reste en surface sous une forme qui est à définir. D'autre part, si l'on considère les points (1) et (2) et d'autre part les points (2) et (3), il semble que l'on puisse associer l'état E_1 aux sites A_S et l'état E_2 aux sites Ga (Figure 24). Sur une surface de GaAs que l'on suppose idéale, tous les sites ne sont pas équivalents. Certains sont des atomes de Gallium émergeant en surface et les autres des atomes d'Arsenic. On peut alors concevoir que la première étape lors de la corrosion de GaAs correspond à la transformation d'un site Ga en un site As lorsque l'atome de Gallium est libéré dans la solution. D'après ce qui précède, nous proposons d'écrire la corrosion de GaAs de la manière suivante :

à pH = 0 :

$$GaAs + 3h^+ \rightarrow Ga^3 + As^o \qquad (32a)$$
$$E_o = -0.28V/N.H.E.$$

$$As^o + 3h^+ + 2H_2O \rightarrow HAsO_2 + 3H^+ \qquad (32b)$$
$$E_o = 0.25V/N.H.E.$$

$$GaAs + 6h^+ + 2H_2O \rightarrow Ga^{3+} + HAsO_2 + 3H^+ \qquad (33)$$
$$E_o = -0.017V/N.H.E.$$

à pH = 14 :

$$GaAs + 3h^+ + 3OH^- \rightarrow Ga(OH)_3 + As^o \qquad (34a)$$
$$E_o = -0.97V/N.H.E.$$

$$As^o + 3h^+ + 4OH^- \rightarrow AsO_2^- + 2H_2O \qquad (34b)$$
$$E_o = -0.67V/N.H.E.$$

$$GaAs + 6h^+ + 7OH^- \rightarrow Ga(OH)_3 + AsO_2^- + 2H_2O \qquad (35)$$
$$E_o = -0.82V/N.H.E.$$

Dans chaque cas, la première réaction 32a et 34a correspond à l'attaque d'un atome de Gallium en surface ; la réaction libère l'atome de Gallium et laisse un atome d'Arsenic en surface qui n'est qu'un intermédiaire dans la réaction. Ce dernier est ensuite attaqué par les trous et passe en solution (réactions 32b et 34b) : il est à noter que la somme des deux étapes (33 ou 35) correspond pour le pH à la réaction la plus probable de dissolution de GaAs en accord avec le diagramme potentiel pH de PARK et BARBER [31]. Les potentiels des réactions $E_o(i)$, i = 32-35, sont calculés avec une activité des éléments égale à l'unité.

Ainsi la réaction de corrosion correspond à une première capture d'un trou dans l'état E_2 (site Ga) qui se transforme en un niveau d'énergie E_1 (site As) qui capture à son tour un second trou. Ces captures de trous successives correspondent aux déplacements des bords de bandes sous illumination (voir chapitre III) et en régime d'injection (ce chapitre).

La figure 26 présente la position relative des différents potentiels $E_o(i)$, par rapport aux bords des bandes de GaAs à pH = 0 et 14. On a aussi représenté les états intermédiaires de corrosion. E_1 (site As) et E_2 (site Ga). Il apparaît que les réactions 32a et 34a sont toujours possibles depuis l'état E_2 car les potentiels E_o (i = 32a, 34a) sont nettement au-dessus de E_2. Pour les réactions 32b et 34b, c'est-à-dire la dissolution de As, la figure 26 montre que les bords de GaAs doivent se déplacer en milieu acide pour que la réaction soit thermodynamiquement possible ; en milieu basique cet effet semble moins critique. Ce dernier point permet de comprendre qu'il existe un enrichissement de la surface en Arsenic en milieu acide [27-29] alors qu'il devient improbable en milieu basique car E_o (34b) est au-dessus de E_1.

Néanmoins il semble que la réaction de dissolution de As présente une cinétique bien plus rapide en milieu acide qu'en milieu basique si l'on se réfère aux courbes de déplacement des bandes sous illumination, ou en régime d'injection (figures III.3 et 4 et IV.8 et 9).

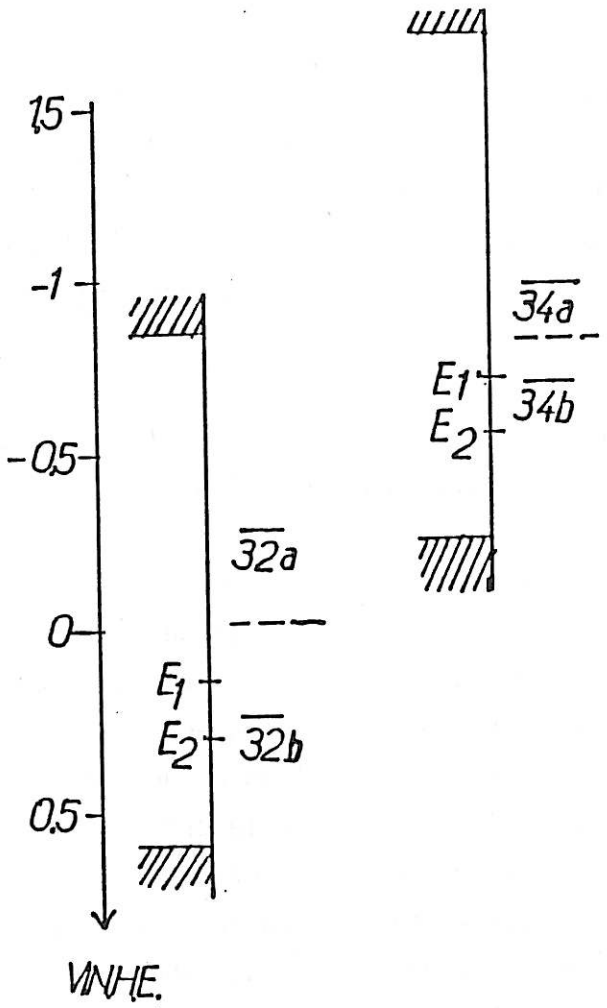


Figure 26 : Diagramme des bandes de GaAs à pH=0, (a) et à pH=14, (b). On a représenté les états de corrosion E1 (site As) et E2 (site Ga) relativement aux réactions les plus probables dont les numérotations correspondent au texte. Les niveaux en traits discontinus représentent les réactions globales (voir texte).

En effet, dès que les bandes se décalent de 0.1V environ, le potentiel de la réaction E_0 (32b) se situe en régime de l'état E_1 et les bandes restent bloquées en surface à pH = 0, signifiant que la dissolution de As est très rapide. Au contraire en milieu basique les bandes glissent continuellement bien que le potentiel E_0 (34b) soit déjà pratiquement au-dessus de E_2 dans l'obscurité.

En outre, il reste à examiner si c'est la dissolution de As ou de Ga qui constitue l'étape limitante, dans les deux solutions.

La dissolution de Ga semble toujours plus facile au regard de l'écart entre la position de l'état E_2 (site Ga) et des potentiels E_0 dans les réactions 32a et 34a. Enfin, si l'on considère le potentiel standard dans les réactions globales, on trouve que celui-ci est plus proche en milieu basique de l'état E_1 (ou E_2) qu'en milieu acide, ce qui peut s'interpréter en terme de surtension : initialement elle est plus petite en milieu basique et ceci est une autre manière de comprendre que les déplacements de bandes sont plus petits en milieu de pH = 0. La surtension y est plus grande initialement, ce qui est favorable à un ancrage de bandes même si les cinétiques sont voisines. On gagne, d'après la figure 26, en activation par le potentiel de la double couche en milieu acide.

$$x_o + h^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} x_2 \qquad (37)$$

$$x_2 + X \xrightarrow{k_3} (x_2X)^{n+} + x_1 \qquad (38)$$

$$x_1 + H_2O \underset{k_{-c}}{\overset{k_c}{\rightleftharpoons}} x_1OH \qquad (39)$$

$$x_1OH + h^+ \xrightarrow{k_2} (x_1X)^{p+} \qquad (40)$$

$$x_1 \xrightarrow{k_2^{ex}} (x_1X)^{p+} + e^- \qquad (41)$$

où les intermédiaires x_i correspondent aux états E_i, et X désigne un ligand en solution. Les autres symboles conservent les mêmes définitions que précédemment. Par rapport à la description donnée jusqu'à présent, la première étape a été décomposée en deux étapes (37) et (38) ; la seconde montre bien que l'intermédiaire x_2 se transforme en intermédiaire x_1 par libération d'un atome (ici de Gallium). La suite du schéma réactionnel et la réaction d'injection d'électrons dans la bande de conduction conservent la forme du modèle introduit et correspondent aux sites As. L'injection des électrons s'effectue vraisemblablement depuis l'intermédiaire x_1 car l'état E_1 se situe plus haut dans la bande interdite que l'état E_2.

La résolution du système d'équations issues des bilans des différentes espèces présentes à la surface est semblable à ce qui a été déjà fait jusqu'à présent. Nous ne la présentons pas ici. Les simulations des courbes sont satisfaisantes et s'effectuent pratiquement sans modifier les constantes qui ont déjà été déterminées (tableau 1). La constante k_3 est activée par la chute de tension δV_H ($k_3 = k_{30} \exp\left(eC \frac{\delta V_H}{kT}\right)$), où k_{30} s'exprime en s^{-1} comme k_{co} et k_{-co}. On trouve que le coefficient de transfert de charges C

est de 0,6. Les simulations donnent k_3 = 100 s^{-1}, à pH = Ø, et 1 s^{-1} à pH = 14, ce qui confirme que la dissolution du Gallium est plus rapide en milieu acide [27]. D'après le point (2) (Figure 24), ce résultat était attendu car il concerne le Gallium. Dans le cadre de cette approche complète et plus réaliste, k_2 doit donc être associé à la libération des entités "As-OH" qui semble plus rapide en milieu acide en accord avec la remarque concernant la position relative de E_1 et E_o (33 ou 34).

IV. CONCLUSION

En résumé, les diagrammes de la figure 26 montrent bien l'intérêt de déterminer la position relative des états de corrosion et des réactions de corrosion les plus probables. Nos déterminations permettent de donner une description détaillée du mécanisme de corrosion, confortée par des simulations. Ceci n'a été possible que grâce à une bonne connaissance de la chimie de surface de GaAs. Pour ce matériau, nous avons démontré qu'il y avait une relation étroite entre l'allure des courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ et la chimie de As principalement. Par analogie, on devrait s'attendre à une influence prépondérante de P, dans le cas de InP. La réactivité de P avec le pH est différente et plus complexe que celle de As, ce qui rend l'analyse plus difficile et explique sans doute que l'on n'observe pas de similitude entre GaAs et InP à pH = 0 par exemple : P n'est jamais stable au contraire de As. A ce propos, la différence de nature chimique de As et P, qui correspondent à deux états situés à 1 eV et 0,3 eV sous la bande de conduction (respectivement), explique probablement que le courant d'injection (J_{ex}) soit nettement plus grand sur InP que sur GaAs.

Dans le chapitre suivant nous utiliserons la version du schéma de corrosion présentée dans le paragraphe IV pour étudier les mécanismes de stabilisation des jonctions. Il est clair que nous faisons une approximation, qui se justifie par la rapidité de la réaction de dissolution du Gallium. En effet, l'adjonction des réactions 37 et 38 n'a pas modifié la valeur des autres paramètres, ce qui signifie que c'est la dissolution de l'élément le plus électronégatif (As ou P) qui est l'étape limitante dans la dissolution de GaAs ou InP.

REFERENCES DU CHAPITRE IV

[1] R. DEHMLOW, W.D. MULLER, R. LANDSBERG, Z. Phys. Chemie, Leipzig, 261 (1980) 3, 464.

[2] P. JANIETZ, R. WEICHE, J. WESTFAHL, R. LANDSBERG, J. Electroanal. Chem., 112 (1980) 63.

[3] D. VANMAEKELBERGH, J.J. KELLY, S. LINGIER, W.P. GOMES, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92 (1988) 1068.

[4] D. VANMAEKELBERGH, C.W. HOOGENDAM, J.J. KELLY, J. Electroanal. Chem., 270 (1989) 175.

[5] A.A.K. VERVAET, W.P. GOMES, F. CARDON, J. Electroanal. Chem., 91 (1978) 133.

[6] A. ETCHEBERRY, B. FOTOUHI, J. GAUTRON, S. PELLETIER, J.L. SCULFORT, J. Electroanal. Chem., 269 (1989) 351.

[7] A. ETCHEBERRY, J. GAUTRON, E.M. KHOURMI, J.L. SCULFORT, à paraître.

[8] D. VANMAEKELBERG, J.J. KELLY, J. Electrochem. Soc., 136, 1 (1989) 108.

[9] H. GERISCHER, W. MINDT, Electrochimica Acta, 13 (1968) 1329.

[10] (a) R. TENNE, V. MARCU, N. YELLIN, Appl. Phys. Lett., 45 (11) (1984).
(b) R. TENNE, H. FLAISHER, R. TRIBOULET, Phys. Rev. B 29 (10) (1984).
(c) V. MARCU, Ph. D. Thesis, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israël (1987).

[11] W.J. BOUDVILLE, T.C. McGILL, Appl. Phys. Lett., 48 (12) (1986).

[12] J.D. LEVINE, Surface Science, 10 (1968) 313.

[13] (a) R.F. GREENE, D. BIXLER, R.N. LEE, J. Vac. Sci. Technol., 8, 1 (1975).
(b) E.H. NICOLLIAN, J.R. BREWS, MOS Physics and Technology, Wiley-Interscience Publication, Wiley and Sons, N.Y. (1982).

[14] L.I. SCHIFF, Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, N.Y. (1955).
R. MEMMING, F. MOLLERS, Ber. Bunsenges., 76, 6 (1972) 475.

[15] S.M. SZE, Physics of semiconductor devices, Wiley-Interscience Publication, Wiley and Sons, N.Y. (1981).

[16] P. ALLONGUE, E. SOUTEYRAND, L. ALLEMAND, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 1027.

[17] P. ALLONGUE, H. CACHET, J. Electroanal. Chem., 176 (1984) 369.

[18] Y. NAKATO, K. VEDA, H. YANO, H. TSUBOMURA, J. Phys. Chem., 92 (1988) 2316.

[19] P. ALLONGUE, à paraître.

[20] A. ZUR, T.C. McGILL, D.L. SMITH, Phys. Rev.,B28 (1983) 2060.

[21] J.M. PALAU, A. ISMAIL, L. LASSABATERE, Solid. St. Electro., 28 (1985) 499.

[22] C.B. DUKE, C. MAILHOT, J. Vac. Sci. Technol., B3(4) (1985) 1170.

[23] W.E. SPICER, Z. LILIENTAL-WEBER, E. WEBER, N. NEWMAN, T. KENDELEWICZ, R. CAO, C. McCANTS, P. MAHOWALD, K. MIYANO, I. LINDAU, J. Vac. Sci. Technol., B6(4) (1988).

[24] (a) G.N. LU, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris XI (1986).
(b) G.N. LU, T. NEFFATI, C. BARRET, Revue Phys. Appl., 22 (1987) 1809.

[25] (a) V. HEINE, Phys. Rev. A, 138 (1965) 685.
(b) J. TERSOFF, Phys. Rev., B32 (1985) 6988 ;
Phys. Rev. Lett., 52 (1984) 465.

[26] T. FIGIELSKI, Appl. Phys., A35 (1984) 255.

[27] T. SOLOMUN, W. RICHTERING, A. GERISCHER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91 (1987) 92.

[28] T.J. GMITTER, E. YABLANOVITCH, A. HELLER, J. Electrochem. Soc., 136 (1988) 2391.

[29] D.E. ASPNES, A.A. STUNDA, Appl. Phys. Lett., 46 (11) (1985) 1071.

[30] P. ALLONGUE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92 (1988) 895.

[31] S.M. PARK, M.E. BARBER, J. Electroanal. Chem., 99 (1979) 67.

CHAPITRE V

L'INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR / ELECTROLYTE REDOX : MECANISME DE STABILISATION ET POSITION DES BANDES A L'EQUILIBRE

CHAPITRE V

L'INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR / ELECTROLYTE REDOX : MECANISME DE STABILISATION ET POSITION DES BANDES A L'EQUILIBRE

INTRODUCTION

Durant les deux chapitres précédents nous nous sommes intéressés à la corrosion des semi-conducteurs en milieu aqueux. Lorsque l'on ajoute un couple redox dans la solution une partie du courant anodique sert à oxyder l'espèce réduite du couple alors qu'une partie du courant cathodique sert à réduire l'espèce oxydée. Une fraction de trous qui étaient consommés par les liaisons de surface du semi-conducteur transitent vers l'espèce réduite du couple et il y a alors stabilisation de l'électrode. Dans ce chapitre nous analysons, à l'aide de l'approche développée précédemment, le transfert de charges entre un composé III-V (InP et GaAs) et un couple Redox, et examinons son influence sur la stabilisation de l'électrode.

La position des bandes d'énergies en fonction du potentiel redox de la solution étant fortement influencée par la cinétique de transfert de charges, nous comparons les positions calculées et expérimentales des bords de bandes dans la situation d'équilibre, c'est-à-dire lorsque la somme de tous les courants interfaciaux est nulle. Nous discutons alors de la notion de hauteur de barrière à l'interface semi-conducteur / électrolyte lorsque celle-ci est déduite des mesures de potentiel de bandes plates en fonction du potentiel Redox.

V.1.1. DEPLACEMENTS DES BANDES EN PRESENCE D'UN COUPLE REDOX

Lorsque l'on place en solution un couple redox dont le potentiel se trouve dans la bande interdite du semi-conducteur, les espèces réduites sont susceptibles de capturer les trous provenant du semi-conducteur. Le nombre de trous qui sont capturés par les états de corrosion est donc moindre qu'en milieu support. Par conséquent, la charge positive stockée par les états de surface diminue et les déplacements des bandes sont plus petits qu'en l'absence de couple Redox.

D'autre part, si les réactions redox et de corrosion sont indépendantes la disparition de l'une ne doit pas altérer l'autre. On peut alors déduire de la courbe de photocourant total ($J_{redox} + J_{corr}$) la courbe de corrosion dans le milieu support en annulant J_{Red}. C'est ce qu'illustre la figure 1, qui montre en outre que l'on peut obtenir le coefficient de stabilité de l'électrode à partir du rapport des courbes de photocourant mesurées avec et sans redox. Dans ces conditions qui correspondent à un cas idéal, les déplacements de bandes permettent d'accéder simplement au coefficient de stabilité.

Du point de vue des simulations, il faut,en plus des quatre réactions décrites au cours du chapitre précédent (schéma IV.1), tenir compte de l'oxydation des espèces réduites en solution. Celle-ci peut se produire soit au niveau de la bande de valence (transfert direct), soit au niveau des états de surface (transfert indirect). Ces réactions peuvent s'écrire respectivement :

$$h + Red \xrightarrow{k_v} Ox \qquad (1)$$

$$X_1 + Red \xrightarrow{k_s} Ox \qquad (2)$$

où $k_v = k_{va}\, D_{Red}$, avec k_{va} définie par l'équation I.25. Le schéma réactionnel est décrit sur la figure 2.

Lors des simulations il est apparu que la forme gaussienne de D_{Red} telle qu'elle a été introduite au chapitre I, ne permettait pas de représenter

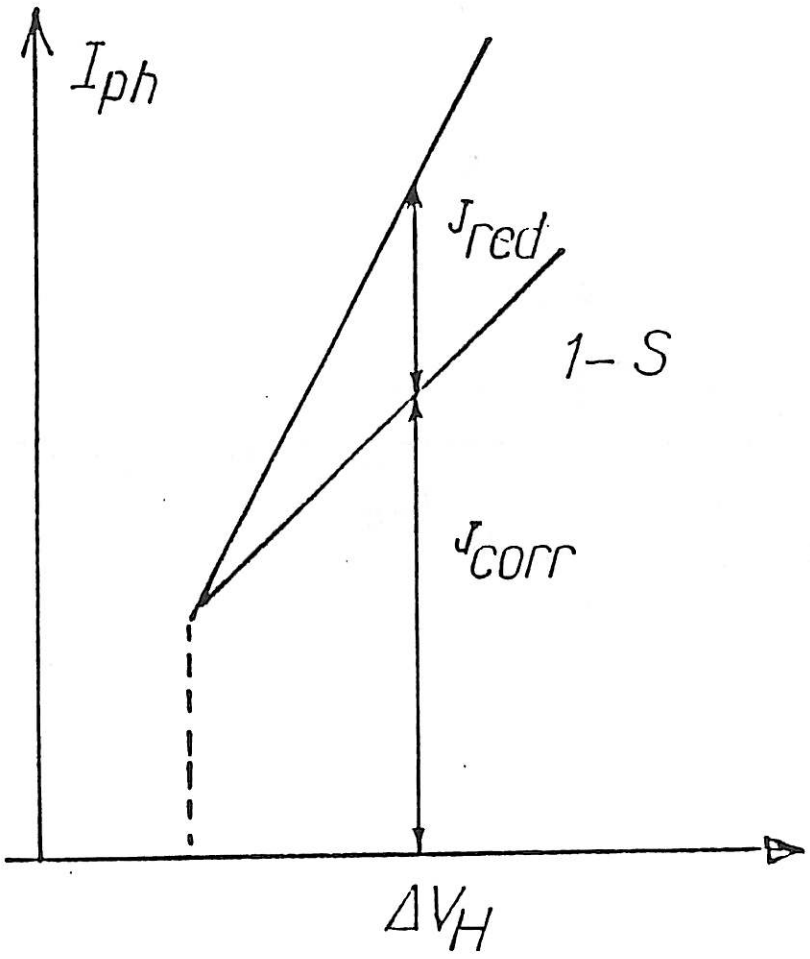


Figure 1 : *Représentation schématique des courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ dans le cas idéal. J_{red} désigne le courant redox, J_{corr} le courant de corrosion. Le schéma montre comment l'on peut déterminer la valeur de 1-S à partir des deux caractéristiques relevées indépendamment .*

$$1\text{-}s=\frac{J_{corr}}{J_{red}+J_{corr}}$$ *pour un* V_{fb}^{*} *donné.*

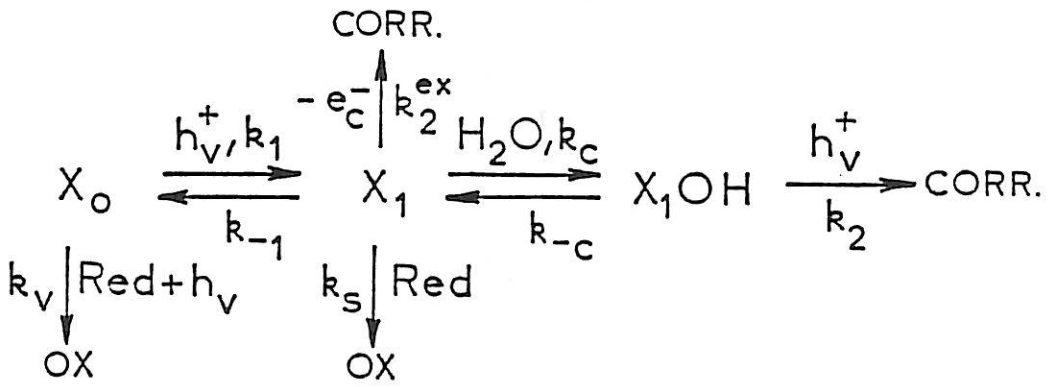


Figure 2 : *Schéma réactionnel en présence d'un couple Redox stabilisant. h_v^+ désigne un trou de la bande de valence.*

les courbes de courant (Figure 3) qui ont des comportements exponentiels. C'est pourquoi nous avons choisi de prendre pour k_v et k_s la forme exponentielle, activée par la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz, comme pour les électrodes métalliques ; k_v et k_s s'écrivent alors :

$$k_s = k_{sa} \exp \left(e \frac{C\delta V_H}{kT} \right) \qquad (3.a)$$

$$k_v = k_{va} \exp \left(e \frac{C\delta V_H}{kT} \right) \qquad (3.b)$$

où $k_{sa} = \sigma v$ et $k_{va} = \sigma v d$ par analogie avec l'équation I.25. D'après les réactions 1 et 2, le courant Redox s'écrit :

$$J_{Redox} = e(k_s C_{Red} X_1 + k_v C_{Red} p_s) \qquad (4)$$

où C_{Red} est la concentration de l'espèce réduite sur la surface de l'électrode. La concentration C_{Red} est reliée à celle qui existe au sein de la solution C^o_{Red} par la relation [1] :

$$C_{Red} = C^o_{Red} \left(1 - \frac{J_{Redox}}{J_L} \right) \qquad (5)$$

où J_L est le courant limite de diffusion.

En reportant dans l'équation 4 l'expression de C_{Red}, le courant J_{Redox} devient :

$$J_{Redox} = \frac{J_L}{1 + \dfrac{J_L}{eC_{Red}(k_s X_1 + k_v p_s)}} \qquad (6)$$

On vérifie bien que pour les cinétiques très rapides (k_s ou k_v très grands) $J_{Redox} \cong J_L$ et que pour les cinétiques plus lentes les équations 6 et 4 sont équivalentes.

Le calcul du déplacement des bandes est très peu modifié par l'adjonction des équations 1 et 2. On montre facilement que l'équation IV.16, qui reliait le déplacement de bandes δV_H à la densité de trous en surface, devient :

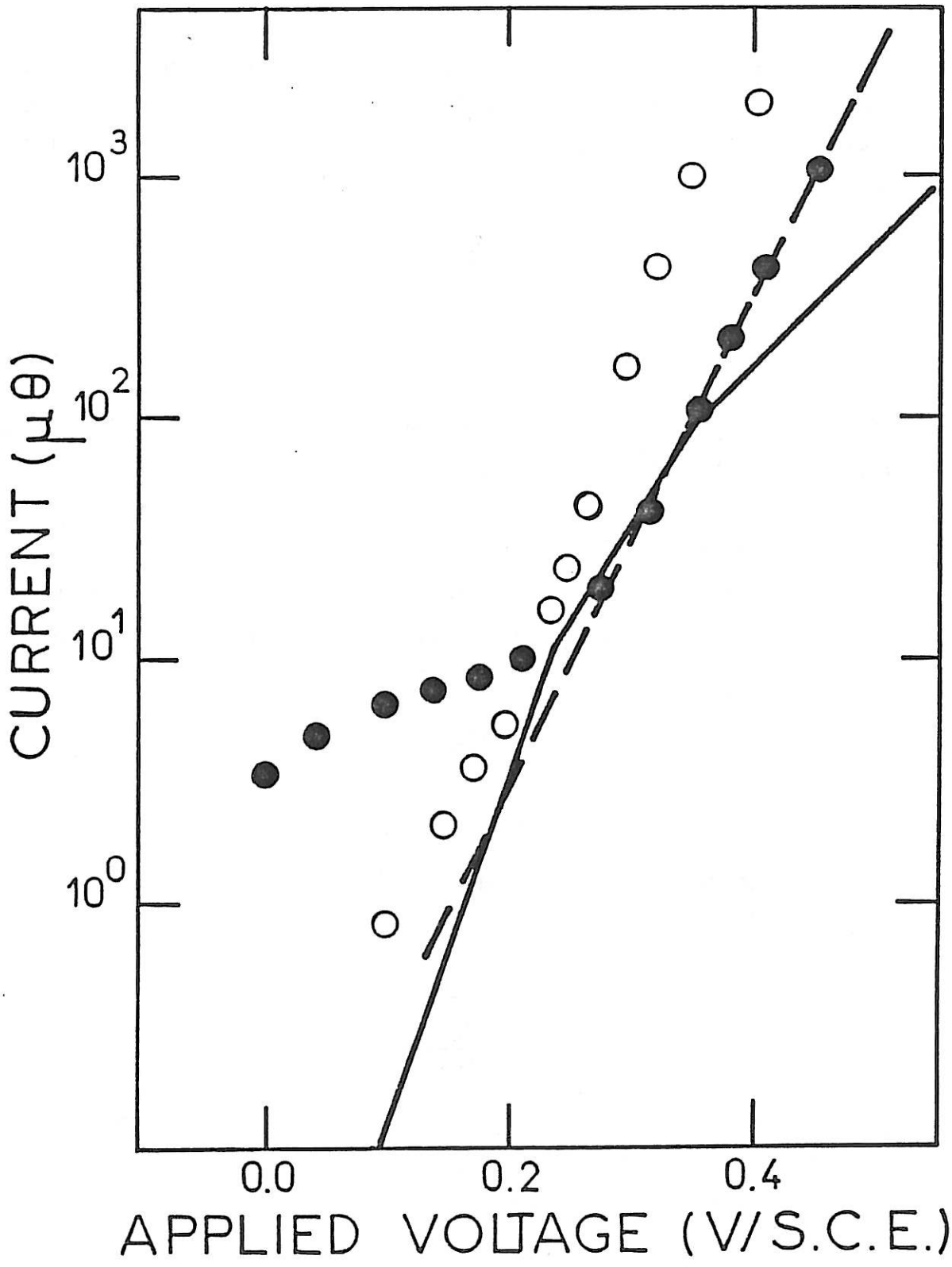


Figure 3 : *Simulation de la caractéristique i(v) à l'aide de notre modèle. Les points (•) correspondent à l'interface p-GaAs/7M NaI, et (o) à l'interface p-GaAs/H_2SO_4. La courbe en trait plein représente le courant calculé lorsque l'on utilise la forme gaussienne de D_{Red}. La courbe en trait pointillé représente le courant calculé en utilisant l'expression (3).*

$$\frac{\delta V_H C_H}{e} [k_1 p_s (k_{-c}+k_c+k_2 p_s) + (k_{-1} N_v + k_2 {}^{ex}N_c + k_s C_{Red}) (k_{-c}+k_2 p_s) + k_2 k_c p_s]$$

$$- k_1 p_s N (k_{-c}+k_c+k_2 p_s) = 0 \qquad (7)$$

et le courant total :

$$J_t = J_{corr} + J_{Redox} \qquad (8)$$

où J_{corr} est donné par l'équation IV.12.

V.1.2. *RESULTATS EXPERIMENTAUX*

Nous avons représenté sur les figures 4-6 les caractéristiques $i(v^*_{fb})$ et $i(v)$ relevées avec des électrodes de n-GaAs et p-GaAs respectivement, dans plusieurs conditions expérimentales. Dans chaque figure sont reportées les courbes avec et sans couple redox. La figure 4 présente les résultats obtenus en milieu Iodure concentré (7M NaI à pH = 0) et en milieu support correspondant (0,5M H_2SO_4). La figure 5 correspond aux milieux Polysulfure et KOH, la figure 6 aux milieux Europium (pH = 2) et 0,01M $HClO_4$ + 0,5M $NaClO_4$.Le déplacement de bandes négatif observé pour les faibles photocourants sur la figure 6 est dû à un décalage négatif du potentiel Redox de la solution lors de l'expérience. En effet, pour maintenir la solution à un potentiel si réducteur il fallait maintenir la réduction électrochimiques des ions Eu^{3+} pendant la durée des mesures à cause de l'extrême sensibilité de la solution à l'oxygène, malgré le dégazage permanent de la solution. Il n'aurait pas été possible de conserver la concentration des ions Eu^{2+} constante pendant un temps assez long (typiquement une heure) sans utiliser cette technique. Sur les figures 4 et 5 nous avons aussi reporté l'effet du dopage sur les déplacements des bandes. En milieu support les résultats sont tracés dans l'échelle absolue des potentiels (dans le chapitre III, seuls les déplacements de bandes δV_H avaient été reportés).

Le tableau 1 contient les valeurs des potentiels de bandes plates pour les différentes interfaces. Sur la figure 7 nous avons reporté les

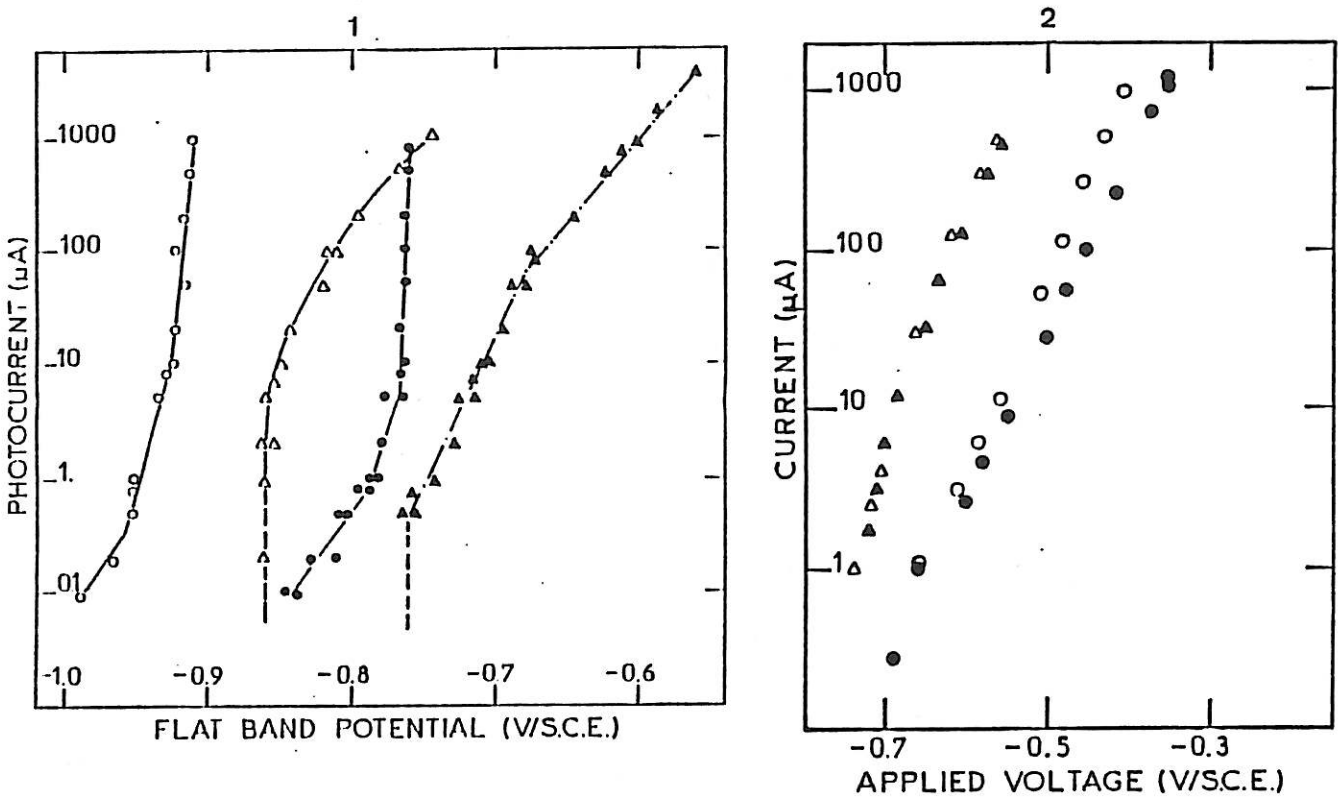


Figure 4 : *(1) Caractéristique $i_{ph}(V^{*}_{fb})$ pour les interfaces n-GaAs/H_2SO_4 avec les taux de dopages N_D = 2 10^{16} cm^{-3} (●), N_D = 10^{18} cm^{-3} (o), et n-GaAs/7M NaI avec N_D = 2 10^{16} cm^{-3} (▲), N_D = 10^{18} cm^{-3} (Δ).*
(2) Courbes de courant direct (i(v)) pour les interfaces p-GaAs/H_2SO_4 avec les taux de dopages N_A = 2 10^{16} cm^{-3} (o), N_A = 10^{18} cm^{-3} (o), et p-GaAs/7M NaI avec N_A = 2 10^{16} cm^{-2}(Δ), N_A = 10^{18} cm^{-3} (Δ).

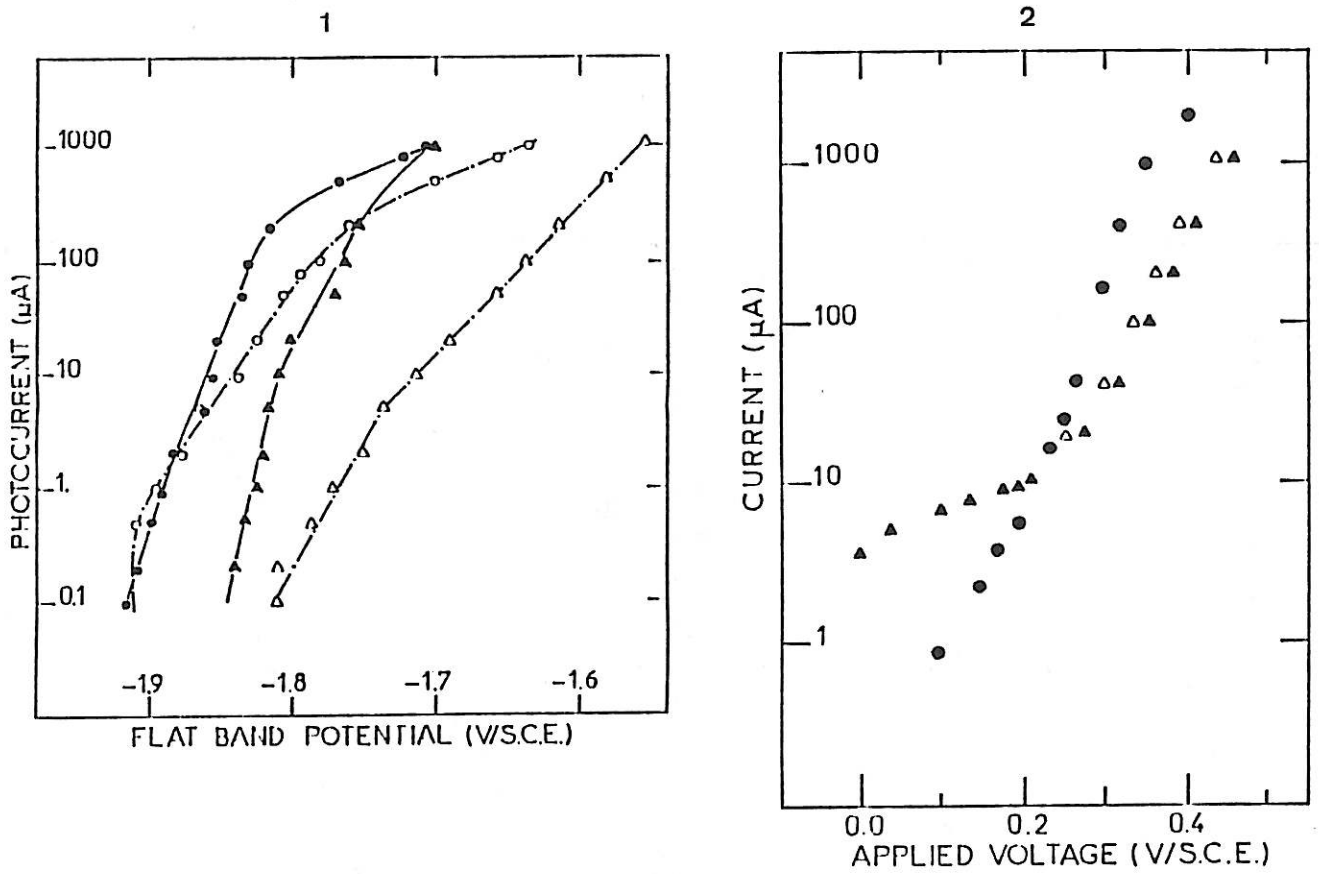


Figure 5 : (1) Caractéristiques $i_{ph}(V^{*}_{fb})$ pour les interfaces n-GaAs/KOH avec les taux de dopages $N_D = 2\ 10^{16}\ cm^{-3}$ (Δ), $N_D = 10^{18}\ cm^{-3}$ (▲), et n-GaAs/ S_2/S_2^{2-} avec $N_D = 2\ 10^{16}\ cm^{-3}$ (○), $N_D = 10^{18}\ cm^{-3}$ (●).

(2) Courbe de courant direct (i(v)) pour les interfaces p-GaAs/KOH avec les taux de dopages $N_A = 2\ 10^{16}\ cm^{-3}$ (Δ), $N_A = 10^{18}\ cm^{-3}$ (▲), et p-GaAs/ S_2/S_2^{2-} avec $N_A = 2\ 10^{16}\ cm^{-3}$ (○), et $N_A = 10^{18}\ cm^{-3}$ (●).

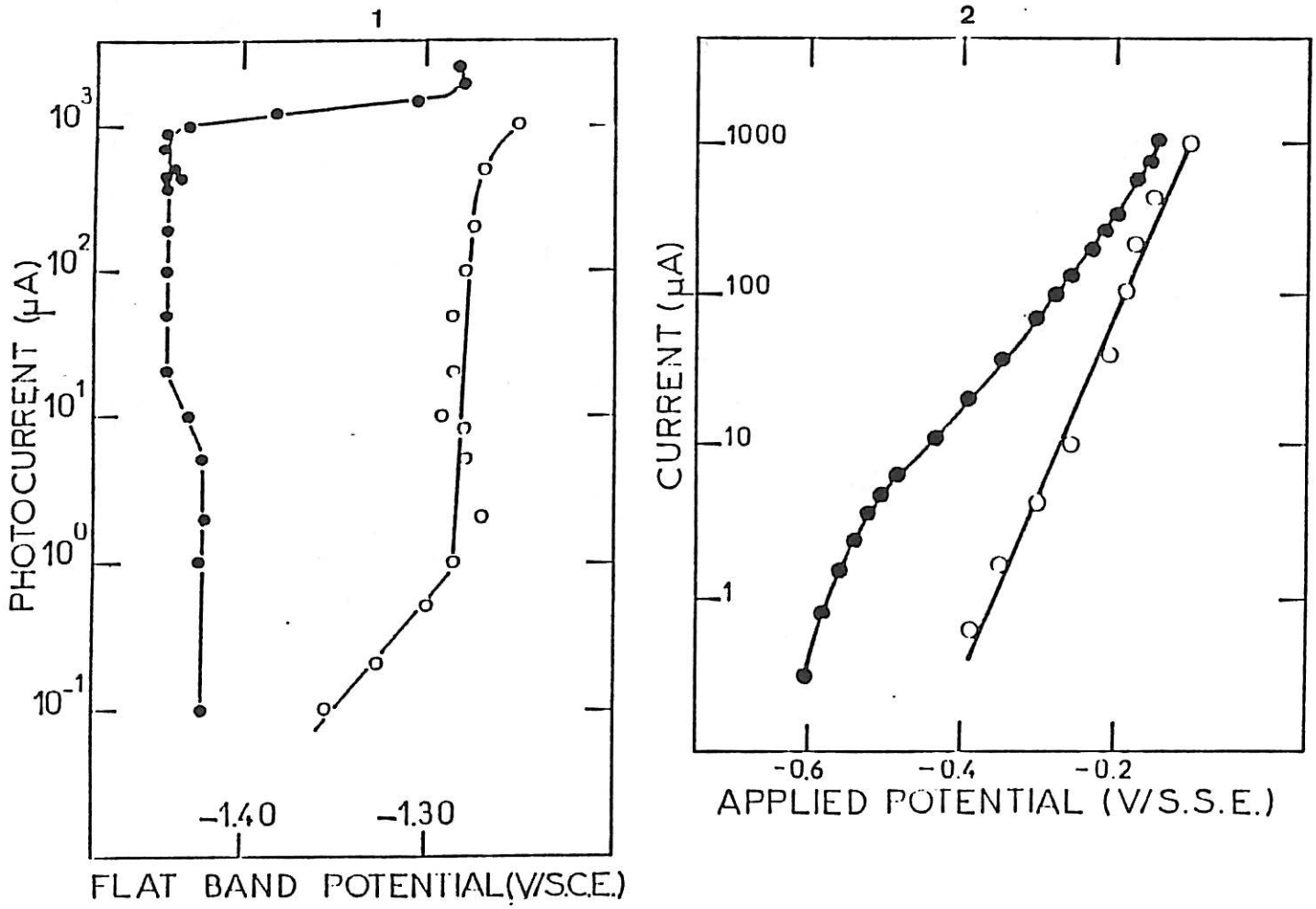


Figure 6 : *(1) Caractéristique $i_{ph}(V^*_{fb})$ pour l'interface n-GaAs/$HClO_4$ (o) et n-GaAs/Eu^{2+} (●). Le taux de dopage est de 2 10^{16} cm^{-3}.*
(2) Courbe de courant direct pour l'interface p-GaAs/$HClO_4$ (o) et p-GaAs/Eu^{2+} (●). Le taux de dopage est de 2 10^{16} cm^{-3}.

		KOH		S/S_n^{2-}		H_2SO_4		I_2/I^-		$NaClO_4$	$Eu^{2+/3+}$
GaAs	N_D (cm^{-3})	10^{16}	10^{18}	10^{16}	10^{18}	10^{16}	10^{18}	10^{16}	10^{18}	10^{16}	10^{16}
	V_{fb}^n/SCE	- 1,85	- 1,84	- 1,91	- 1,95	- 0,9	- 1,01	- 0,76	- 0,86	- 1,01	- 1,04
	V_{fb}^p/SCE	- 0,4	- 0,32			0,47	0,58	0,51		0,42	0,4
	V_{redox}/SCE	-	-	- 0,75				0,11		- 0,6	

InP	N_D (cm^{-3})	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}
	V_{fb}^n/SCE	- 1,12	- 1,15	- 0,56	
	V_{fb}^p/SCE	- 0,09	- 0,106	0,72	

TABLEAU V.1 : Potentiels de bandes plates V_{fb}^n et V_{fb}^p pour n- et p-GaAs, n- et p-InP, dans les différents milieux supports et redox correspondants.

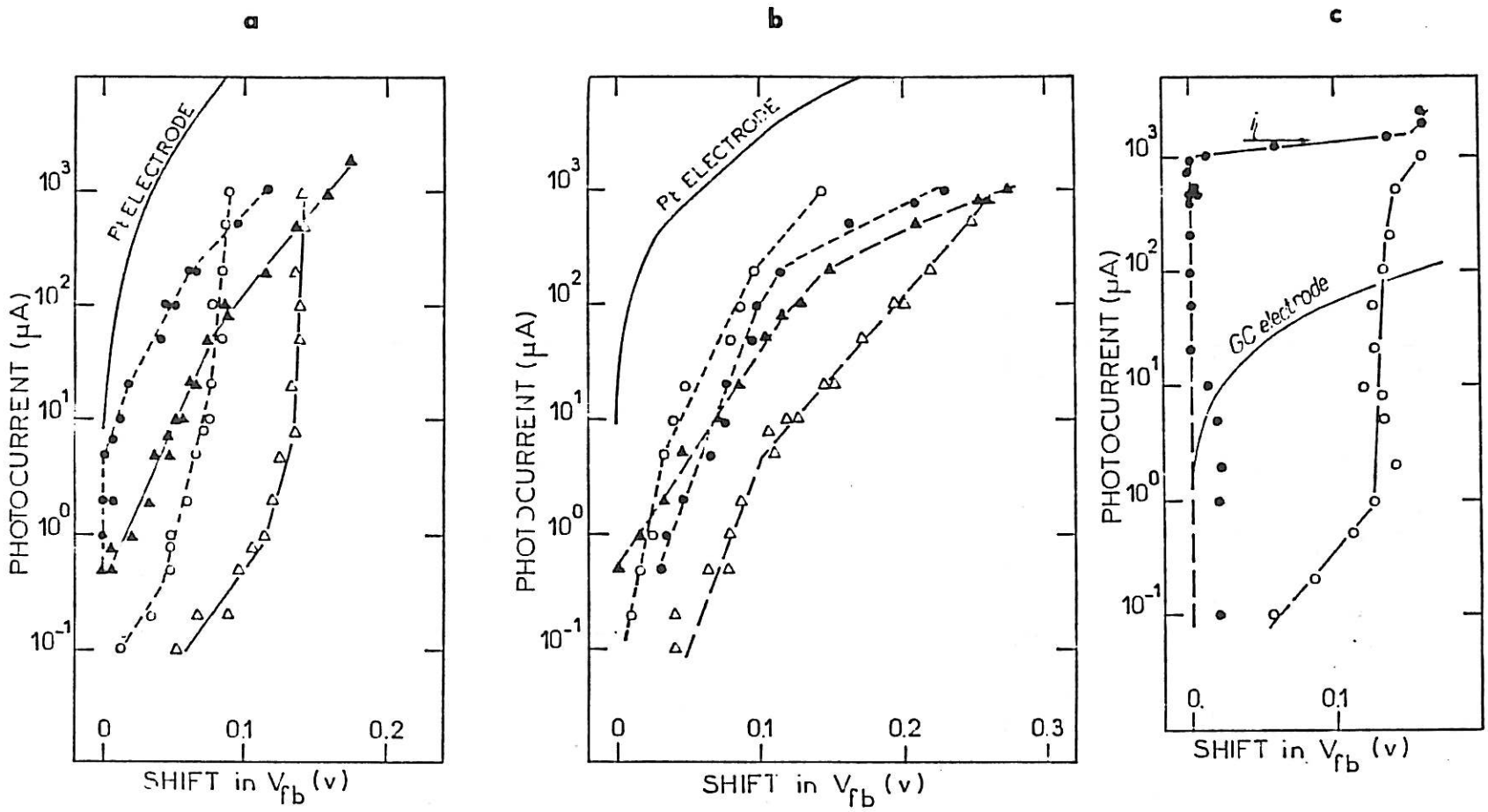


Figure 7 : *Caractéristiques $i_{ph}(\delta V_H)$ pour n-GaAs en contact avec diverses solutions. Les figures 7 (a-c) correspondent respectivement aux données des figures (4-6). Dans chaque cas la courbe de polarisation d'une électrode de platine est donnée à titre de comparaison, sauf dans le cas de Eu^{2+} où une électrode de platine vitreux (G.C.) a été utilisée. Pour les figures (a,b) les symboles ouverts (Δ,O) correspondent aux milieux supports pour des taux de dopages respectifs de 2 10^{16} cm^{-4} et 10^{18} cm^{-3}. Les symboles (▲,●) correspondent aux mêmes milieux avec le couple redox pour des taux de dopages respectifs de 2 10^{16} cm^{-4} et 10^{18} cm^{-3}. Les notations de la courbe (c) sont les mêmes que celles de la figure 6.*

courbes des figures 4-6 sous la forme $i_{ph}(\delta V_H)$, en y ajoutant à chaque fois la caractéristique courant-surtension $(i-\eta)$ d'une électrode de platine massif, sauf pour la solution d'Europium. En effet, dans ce dernier cas, la comparaison n'aurait pas de sens puisque l'Hydrogène se dégage pour des potentiels nettement plus positifs ($V \leq$ - 0,2 V/SCE) que la réduction des ions Eu^{2+} (V_{Redox} = - 0,6 V/SCE). On s'affranchit de ce problème en prenant une électrode de carbone ; sur une telle électrode l'oxydation de la solution d'Europium est visible à - 0,6 V/SCE et devient limitée par la diffusion des ions Eu^{2+} vers 0 V/SCE : la flèche sur la figure 5 montre la valeur du courant limite de diffusion.

Le tableau 2 présente la valeur du coefficient de stabilisation des différentes électrodes dans chaque solution. La valeur de S (défini comme le rapport entre le courant Redox et le courant total, voir équation I.40) a été expérimentalement déterminée par des mesures de hauteur de marche : après la préparation de la surface de l'électrode, la surface est partiellement masquée par un vernis puis l'électrode est maintenue en situation de fonctionnement ($i_{ph} \cong$ 2 mA pendant 1 heure environ). On mesure ensuite par interférométrie (avec un microscope optique) la hauteur de la marche correspondant au matériau dissous, en considérant que le passage de 6 trous correspond à la dissolution d'une molécule de GaAs [2]. On convertit ensuite l'épaisseur de la marche en une charge Q_D. En divisant Q_D par la charge totale passée pendant le maintien sous illumination, on obtient la valeur de 1 - S.

Le tableau 2 montre que S est proche de l'unité et qu'il croît dans l'ordre des solutions : Polysulfure < Iodure < Europium, ou encore diminue avec la densité de porteurs dans un électrolyte donné. Compte tenu de la valeur de $S \cong 1$, il est préférable de présenter les résultats sous la forme 1 - S. Notons que ces résultats qui sont déjà très bons ne seraient pas suffisants du point de vue pratique ; il faudrait que 1 - S soit de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} pour assurer une durée de vie de plusieurs années aux électrodes.

	1-S	
SOLUTION	$N_D = 2\ 10^{16}\ cm^{-3}$	$N_D = 10^{18}\ cm^{-3}$
POLYSULFURE	0,011	0,05
IODURE	$8\ 10^{-4}$	$3\ 10^{-3}$
EUROPIUM	$< 10^{-3}$ (a)	-
pH = 2	0,12 (b)	-
	0,05 (c)	-

(a) $i_{ph} = J_l/2$

(b) $i_{ph} = 1,1\ J_l$

(c) $i_{ph} = 0,9\ J_l$

TABLEAU V.2 : Coefficient de stabilité d'électrodes de n-GaAs dans différentes solutions (i_{ph} = 2 mA). Les résultats sont présentés sous la forme 1 - S.

V.I.3. RESULTATS DES SIMULATIONS

a. Milieu Polysulfure et Iodure

Du point de vue numérique il n'a pas été possible de simuler les courbes $i_{ph}(V_{fb}^*)$ en milieux Polysulfure et Iodure et de respecter la contrainte sur 1 - S en conservant les valeurs des paramètres du tableau IV.1 pour les milieux supports correspondants. En effet, la détermination des constantes k_s ou k_v doit satisfaire trois contraintes : reproduire les courbes expérimentales i(v), $i_{ph}(V_{fb}^*)$ et la valeur expérimentale de S issue du tableau 2. En fait cette dernière est issue de mesures effectuées à un seul photocourant de 2 mA. Sachant que GOMES et coll. [3] ont montré que le coefficient de stabilité de GaP et de GaAs devient indépendant de l'intensité du photocourant sur deux décades en présence d'Hydroquinone(car ce couple s'adsorbe),nous avons donc considéré que S devait rester aussi indépendant du courant car les couples S/S_2^{2-}, I_2/I^-, s'adsorbent aussi fortement, comme le montre le décalage des bandes initial des bords de bandes dans l'obscurité (tableau 1). Pour parvenir à reproduire les courbes expérimentales tout en satisfaisant la contrainte sur S, on ne peut jouer, a priori, que sur les paramètres liés au transfert électrochimique, c'est-à-dire k_c, k_{-c} et k_2, pour la réaction de corrosion.

Le fait de jouer sur k_2 seul dans nos calculs numériques ne permet pas d'obtenir la forme de la courbe $i_{ph}(V_{fb}^*)$ expérimentale dans le cas du couple I_2/I^-. Pour y arriver il faut jouer sur k_{co} et k_{-co}. Les résultats du tableau 3 montrent qu'il faut les diminuer. Notons qu'en milieu Polysulfure, il faut aussi légèrement diminuer k_{20}.

Nous avons reporté sur la figure 8 l'effet de la constante k_{va} sur la courbe $i_{ph}(V_{fb}^*)$. On remarque que plus k_{va} est grand, plus le déplacement de bande est faible pour un même photocourant, comme on pouvait s'y attendre . On remarque aussi que le fait d'annuler k_{va} ne permet pas de retrouver la forme de la courbe de corrosion en milieu support. Ceci est dû à la modification des paramètres k_{co} et k_{-co}. (L'effet des constantes

	KOH	POLYSULFURE		H_2SO_4	IODURE		$NaClO_4$	EUROPIUM	
k_{va} ($cm^4\ s^{-1}$)	-	-	$5\ 10^{-17}$	-	-	10^{-15}	-	-	10^{-10}
k_{sa} ($cm^3\ s^{-1}$)	-	$2\ 10^{-17}$	-	-	10^{-16}	-	-	10^{-12}	-
C	-	0,6	0,6	-	0,6	0,6	-		
k_{20} ($cm^3\ s^{-1}$)	$2,10^{-11}$	$2\ 10^{-13}$	$8\ 10^{-12}$	$2,5\ 10^{-10}$	$2\ 10^{-10}$	$2\ 10^{-10}$	$1,2\ 10^{-10}$	$1,2\ 10^{10}$	$1,2\ 10^{-10}$
k_{co} (s^{-1})	10	0,01	1	1000	0,03	0,1	1000	1000	1000
k_{-c} (s^{-1})	1	1	1	1	1	1	1	1	1

TABLEAU V.3 : Résultat des simulations pour les différentes interfaces n-GaAs/solution Redox. On a reporté dans chaque cas les valeurs de k_{va} et k_{sa} obtenues dans l'hypothèse extrême d'un transfert direct ou indirect respectivement. La valeur des paramètres correspondant à la corrosion,qui ne sont pas mentionnés ici (ex : k_1, k_{-1} ...), est celle du tableau IV.1.

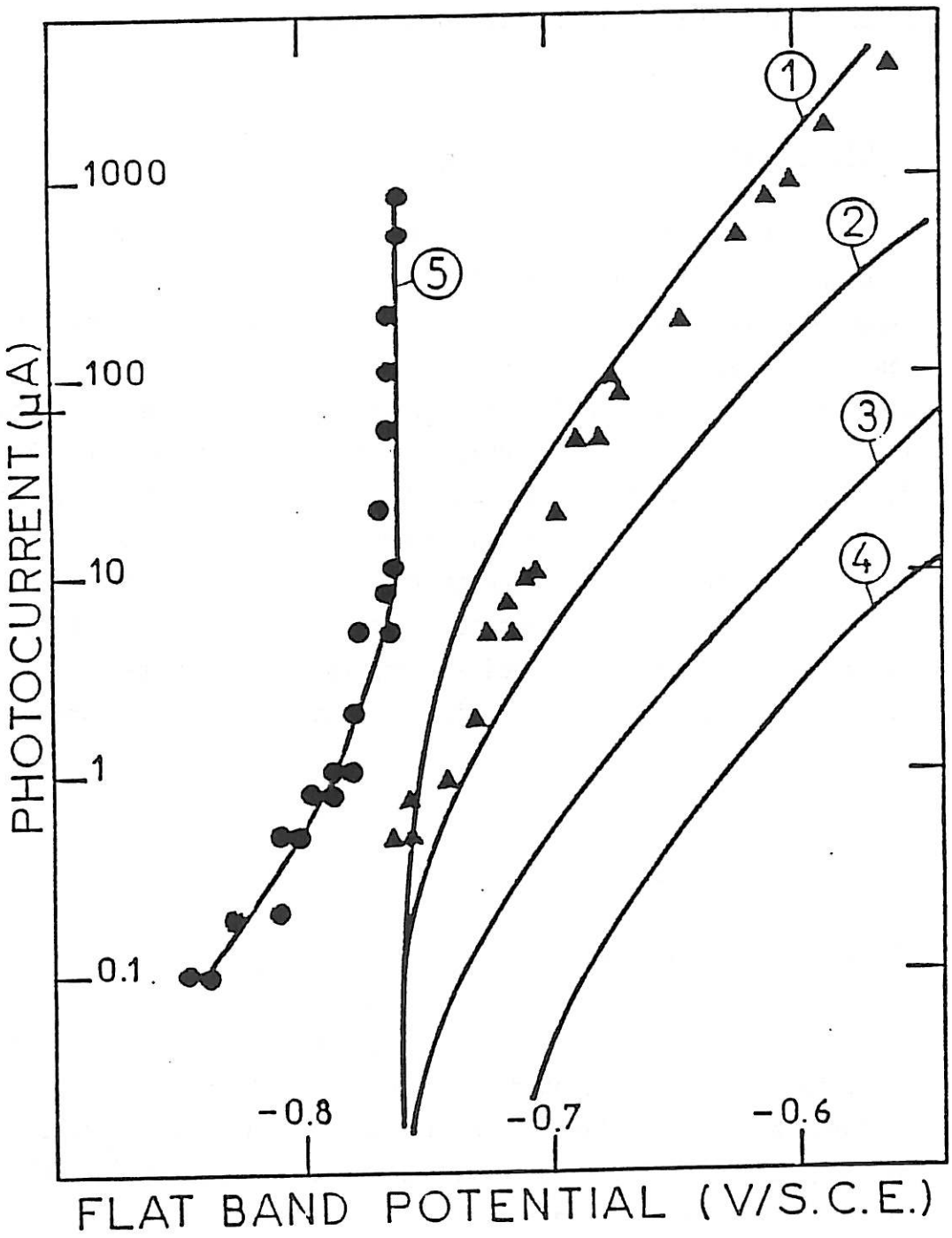


Figure 8 : *Effet de la constante k_{va} sur la caractéristique $i_{ph}(V_{fb}^{*})$ pour les interfaces n-GaAs/7M NaI (▲) et n-GaAs/H_2SO_4 (●). Les courbes (1-4) correspondent à k_{va} (en $cm^4\ s^{-1}$) = 10^{-15}, 10^{-16}, 10^{-17}, 0. La courbe (5) correspond au milieu H_2SO_4.*

k_{co} et k_{-co} a été expliqué au chapitre IV) pour simuler la courbe en milieu Redox. Nous reviendrons sur ce point lors de la discussion des résultats.

b. Milieu Europium

Contrairement à ce qui se produisait dans le cas des couples s'adsorbant, en milieu Europium il est possible de satisfaire aux contraintes expérimentales sans changer les valeurs des constantes cinétiques correspondant au milieu support. Notons qu'à pH = 2 les constantes k_c, k_{-c}, k_1, k_2^{ex}, sont les mêmes que pour 0,5M H_2SO_4. Nous avons représenté sur la figure 9 l'effet de k_{va} en milieu Europium. Lorsque celui-ci diminue, le photocourant diminue aussi jusqu'à ce que, pour $k_{va} = 0$, on retrouve la courbe en milieu support, contrairement à ce qui se produit en milieu 7M NaI (voir Fig. 8). L'effet de l'intensité du courant limite est montré sur la figure 10. Celui-ci se traduit sur les courbes de photocourant par l'apparition d'un plateau qui a lieu pour $i_{ph} = J_L$. Ceci se comprend bien à partir des équations 4 et 6, lorsque le courant de corrosion est petit devant le courant limite.

V.1.4. DISCUSSION

a. Cinétique interfaciale

Les valeurs des constantes cinétiques k_{va} et k_{sa} sont assez proches (voir tableau 3), du point de vue numérique. D'après les équations 3-4, les valeurs de k_{sa} du tableau 4 conduisent à des sections efficaces de capture proches de 10^{-24} cm^2, sauf en milieu Europium (10^{-19} cm^2). Celles-ci semblent alors très faibles sauf en milieu Europium. Dans le cas d'un transfert direct la section efficace vaut 10^{-16} cm^2 sauf dans le milieu Europium ($\sigma = 10^{-11}$ cm^2). Celle-ci est trop grande en milieu Europium. Les valeurs ci-dessus suggèrent que le transfert Redox aurait plus probablement lieu au niveau de la bande de valence dans les milieux où se présentent des phénomènes d'adsorption (Polysulfure et Iodure), plutôt qu'au niveau des états de surface ; dans le cas de l'Europium, MEMMING [4] a donné l'interprétation

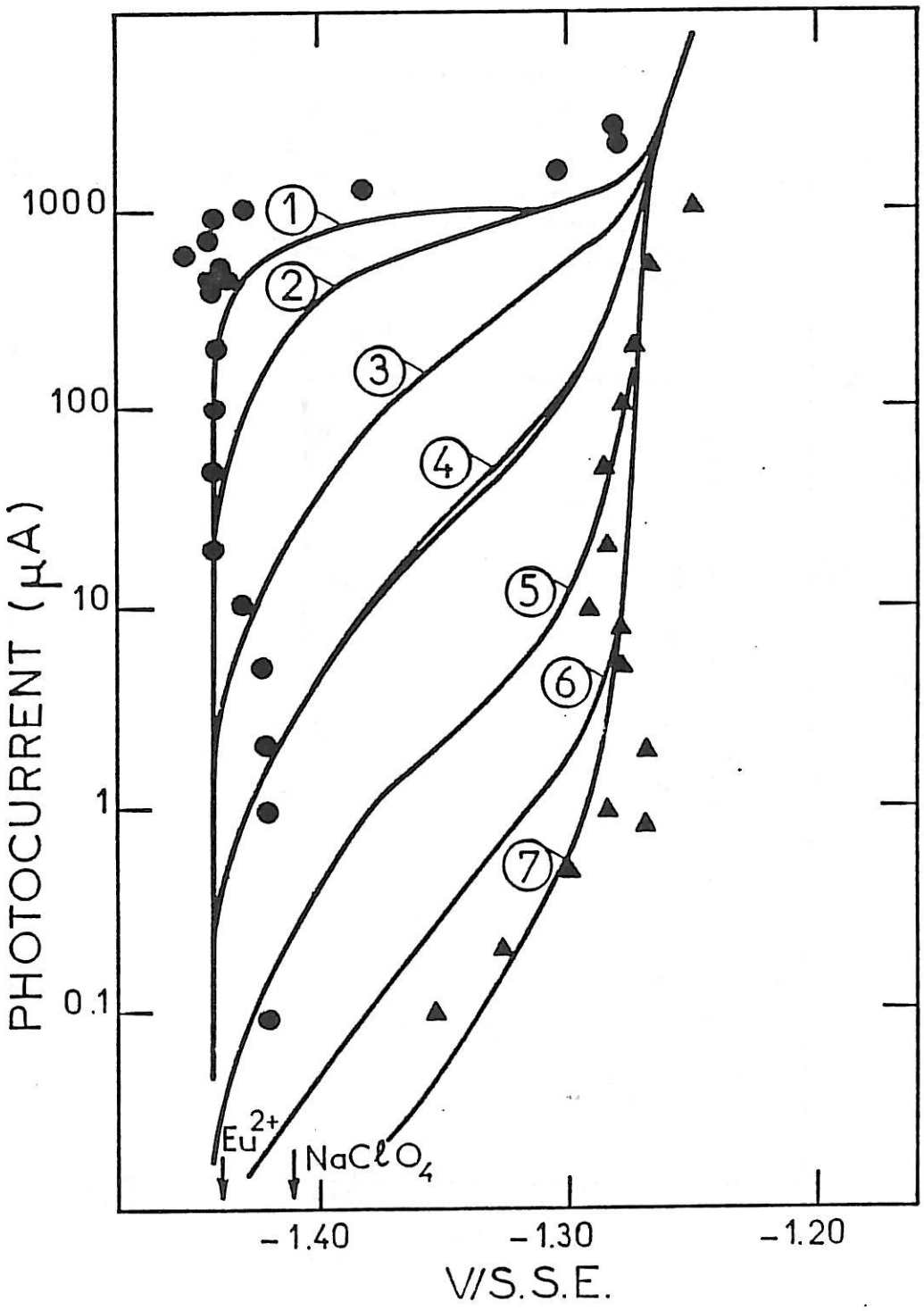


Figure 9 : *Effet de la constante cinétique k_{va} sur la caractéristique $i_{ph}(\delta V_H)$ pour l'interface n-GaAs/Eu^{2+} et n-GaAs/$HClO_4$. Les courbes (1-7 correspondent à k_{va}(en $cm^3\ s^{-1}$) = 10^{-10}, 10^{-11}, 10^{-12}, 10^{-13}, 10^{-14}, 10^{-15}, 0 .*

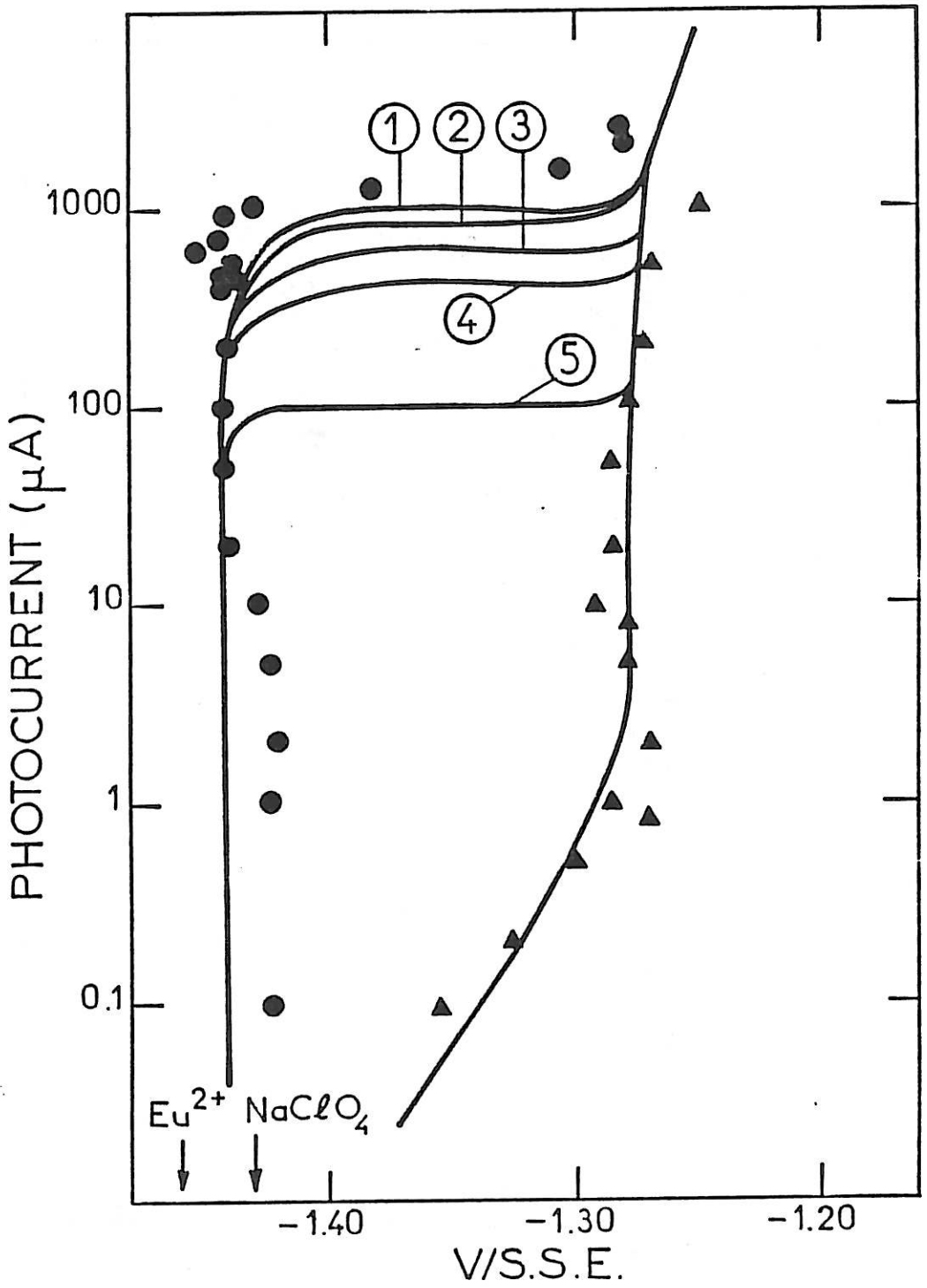


Figure 10 : Effet du courant limite de diffusion J_l sur les caractéristiques $i_{ph}(\delta V_H)$ pour l'interface n-GaAs/Eu^{2+}. Les courbes (1-5) correspondent aux valeurs de J_l (en μA) = 1000, 800, 600, 400, 100.

SOLUTION	ELECTRODE	V_{fb}/SCE	ΔV_H (c) (mV)
KOH pH = 12	-	- 1,60	40
	Traitée(a)	- 1,58	74
H_2SO_4 pH = 2	-	- 1,0	56
	Traitée(b)	- 1,0	96

(a) par trempage dans une solution de polysulfure.

(b) idem mais dans une solution de iode/iodure.

(c) mesuré pour i_{ph} = 1 µA.

TABLEAU V.4 : Influence du traitement de surface d'une électrode n-GaAs sur le déplacement des bords de bandes en régime de photocorrosion (i_{ph} = 1 µA).
(a) par trempage dans une solution de Polysulfure pendant 60 s.
(b) idem que (a) mais dans une solution de Iodures.

suivante. Comme la cinétique est très rapide, le transfert de charges n'est limité que par le transport de matière. On peut s'attendre à ce que le courant qui traverse l'interface approche la limite du courant thermoionique dans les barrières Schottky. Pour un semi-conducteur de type p on peut écrire le courant direct de la manière suivante :

$$i_{th} = AT^2 \frac{N_A}{N_v} \exp\left(e \frac{V_{sc}}{kT}\right) \qquad (9)$$

où A est la constante de RICHARDSON ($A = \frac{4\pi kT}{h^3} = 120\ Acm^{-2}\ K^{-2}$).

D'après l'équation 4, le courant Redox dans le cas de transfert direct s'exprime par :

$$J_{Redox} = ek_v C_{Red} N_A \exp\left(e \frac{V_{sc}}{kT}\right) \qquad (10)$$

Pour un taux de dopage de $2\ 10^{16}\ cm^{-3}$ les facteurs qui se trouvent devant les exponentielles dans les équations 9 et 10 valent $3\ 10^4\ A/cm^2$ pour i_{th}, et $3{,}2\ 10^5\ A/cm^2$ pour J_{Redox}, pour une concentration C_{Red} de $10^{18}\ cm^{-3}$ et la constante ($k_{va} = 10^{-10}\ cm^4\ s^{-1}$) issue du tableau 3.

L'accord relativement bon entre les deux perfacteurs confirme, dans le cas du couple $Eu^{2+/3+}$, que le courant est limité uniquement par l'effet thermoionique contrairement aux autres couples Redox étudiés ici, pour lesquels on observe une limitation cinétique. Notons que dans ces derniers cas, les bandes glissent positivement malgré une stabilité quasi parfaite des électrodes ; dans le cas du couple $Eu^{2+/3+}$, les bandes restent fixées en surface du fait de l'exceptionnelle cinétique interfaciale, ce qui rend cette jonction très intéressante sur le plan théorique.

b. *Mécanisme de stabilisation*

L'analyse à l'aide du modèle cinétique des courbes $i_{ph}(V^*_{fb})$ et $i(v)$ montre qu'il existe deux types de comportements :

(i) Dans le cas des milieux sulfures et iodures on ne peut représenter les courbes expérimentales avec et sans couple Redox que si l'on modifie les constantes k_{-co}, k_{co} et k_{20}.

(ii) Dans le milieu europium on peut présenter les courbes avec et sans couple Redox sans modifier ces constantes.

Autrement dit, on peut dans le cas (ii) déduire à partir des courbes $i_{ph}(V^*_{fb})$ et i(v) en milieu redox les courbes correspondantes en milieu support en annulant k_{va} et k_{sa}. La situation est alors bien décrite par la représentation schématique de la figure 1. Par contre, dans le cas (ii) ceci s'avère impossible. En annulant k_{ca} et k_{va} on aboutit sur des courbes différentes de celles qui existent en milieu support. Cette situation peut être représentée schématiquement (figure 11).

La question se pose alors de comprendre quelle est l'origine d'un tel comportement. En particulier, on peut examiner l'éventualité d'un changement de la chimie de surface puisque la nature du couple redox provoque de grandes différences de comportement et que d'autre part les couples redox S/S_2^{2-} et I_2/I^- sont connus pour s'adsorber sur la surface de GaAs.

En effet VAN DEN MEERAKKER [5] a observé que les bords de bandes de GaAs glissaient positivement dans l'obscurité lorsque l'on ajoute le couple I_2/I^- dont le potentiel Redox se trouve à 0,38 V/SCE (voir tableau 1). Comme la bande de valence de GaAs se situe à 0,5 V/SCE, le recouvrement entre l'espèce oxydée et la bande de valence est pratiquement nul. Le déplacement positif des bords de bandes ne peut donc pas être attribué à l'injection de trous. VAN DEN MEERAKKER a interprété ceci en terme de dipôles de surface dus à l'adsorption de l'iode sur GaAs. Par ailleurs, SANDROFF et coll. [6] ont montré par X.P.S. que les atomes de soufre s'adsorbaient sur la face (100) de GaAs sur des sites As. Notons que ces interactions s'accordent bien avec l'effet bénéfique pour les propriétés électroniques de la surface de GaAs (le signal de photoluminescence augmente fortement [7]).

Dans ces deux cas il existe donc une interaction chimique (adsorption) et nous avons voulu vérifier expérimentalement si ces phénomènes influençaient la cinétique de corrosion. Nous avons mesuré le décalage des bandes dans des solutions ne contenant pas de couple Redox à pH = 2 et 12 avec des surfaces fraîchement décapées et avec des électrodes préalablement mises en contact avec

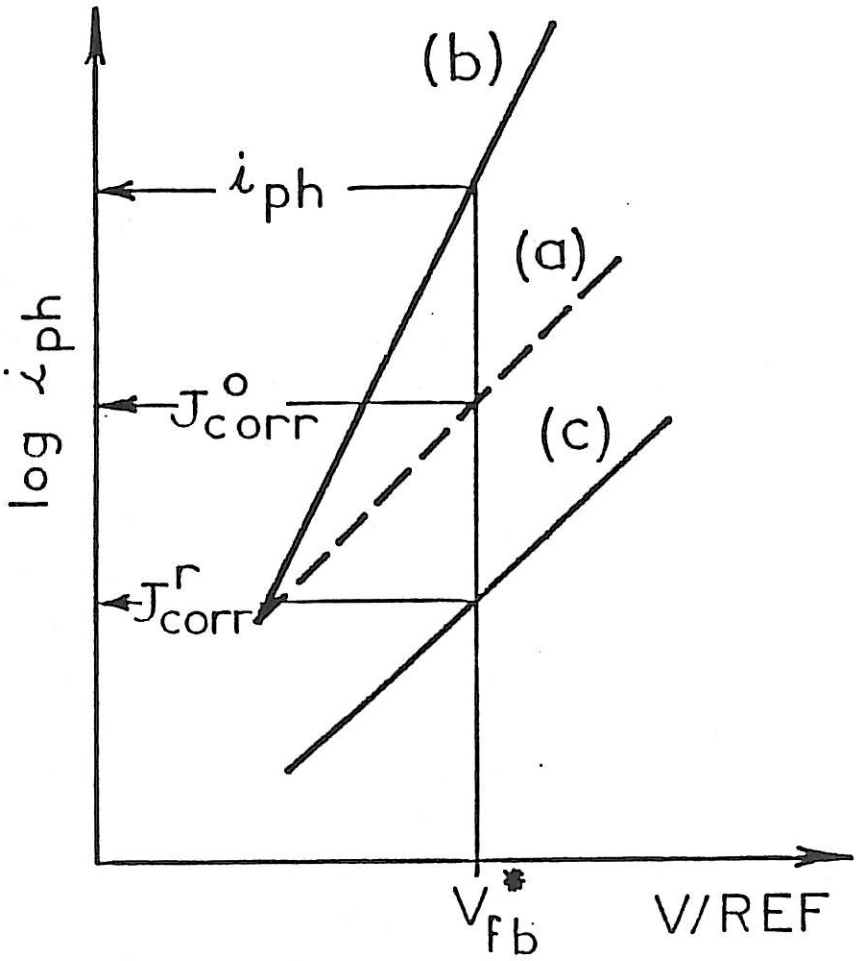


Figure 11 : *Représentation schématique des caractéristiques $i_{ph}(V^{*}_{fb})$ obtenues indépendamment en milieu support (a) et en électrolyte redox (b). Lorsque les réactions de corrosion et redox sont couplées la connaissance de 1-S permet de remonter directement à la courbe de corrosion (c) qui est la caractéristique de corrosion en milieu redox.*

les solutions de iodures ou de polysulfures respectivement. Le photocourant a été ajusté à 1 µA dans tous les cas de manière à éviter une disparition trop rapide d'une éventuelle couche de surface lors de son traitement. Les résultats sont reproduits sur le tableau 4. Après un simple trempage de l'électrode dans la solution redox correspondante le glissement des bandes, δV_H, augmente de manière significative pour les deux traitements. Corrélativement la caractéristique photocourant-potentiel présente une montée plus lente que lorsque l'électrode n'est pas prétraitée. La figure 12 et le tableau 4 indiquent que le traitement ralentit la corrosion en agissant comme un traitement passivant. Ce qui justifie a posteriori l'obligation de modifier les paramètres relatifs à la corrosion de GaAs en milieu polysulfure et iodure. Il ne semble pas exister d'effets supplémentaires lorsque l'on prolonge la durée du prétraitement ou lorsque l'on procéde à un prétraitement photoélectrochimique dans la solution Redox. Enfin il faut noter qu'un prétraitement à l'europium ne produit aucun effet.

Le résultat ci-dessus montre encore que la chimie de la surface a un effet important sur les déplacements de bandes et que les mesures de δV_H constituent un bon outil pour détecter s'il existe un couplage entre la réaction Redox et celle de corrosion. Pour cela il suffit de comparer les courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ en présence et en absence d'un couple redox. Si les deux réactions sont indépendantes on peut directement déduire le coefficient de stabilité S des courbes de photocourant comme le montre la figure 1. Dans le cas contraire on ne peut déduire la courbe $i_{ph}(V^*_{fb})$ en milieu support de celle qui existe en milieu redox et les réactions sont alors couplées. Enfin une mesure indépendante de S permet de calculer l'effet passivant du couple (Figure 11).

c. *Effet du taux de dopage*

La figure 7 montre qu'en présence du couple redox, l'effet du dopage disparaît pratiquement, ce qui indique que la cinétique redox est peu influencée par le taux de dopage, comme il fallait s'y attendre. Néanmoins, le tableau 4 montre bien que l'effet du dopage persiste dans les mesures de S (S diminue quand N_D augmente), ce qui confirme que la cinétique de corrosion augmente avec le dopage comme nous l'avons montré dans les chapitres III et IV. La

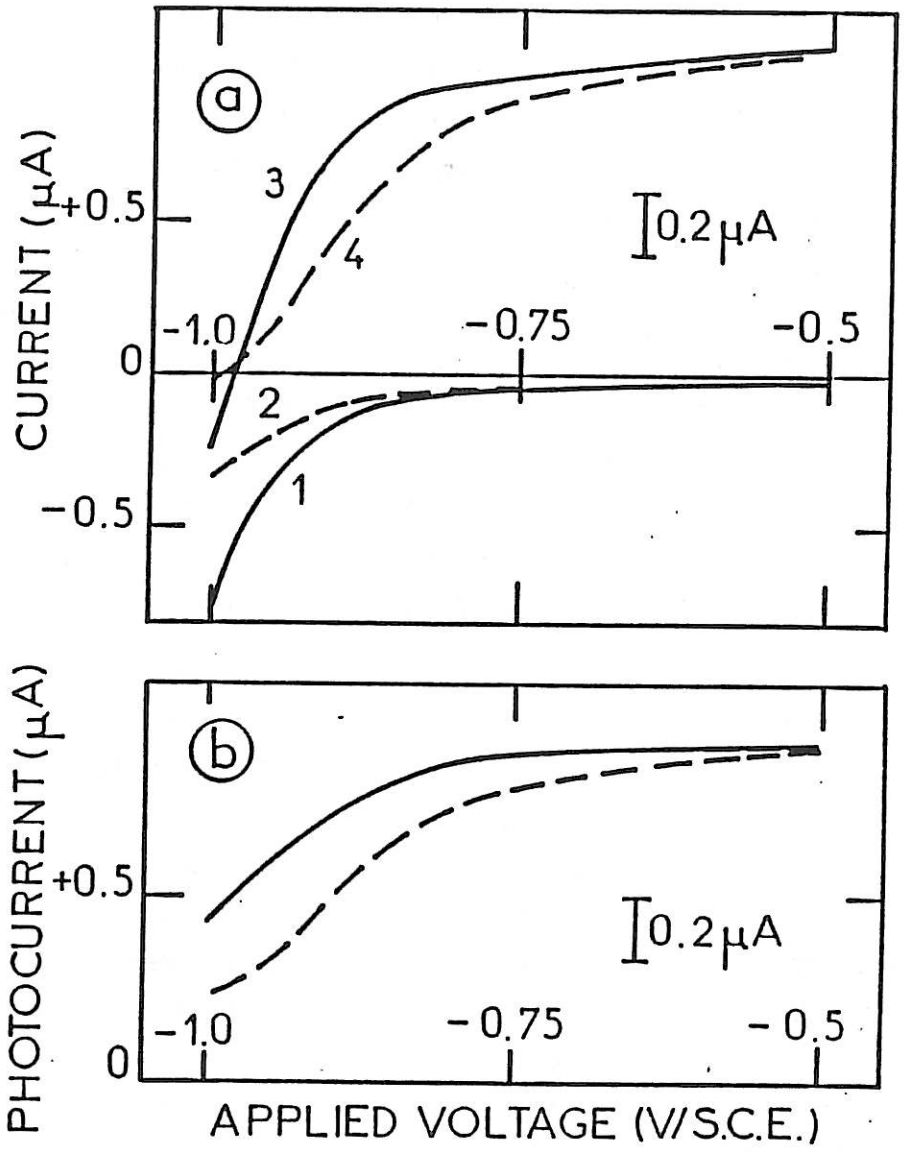


Figure 12 : *(a) Caractéristiques courant-tension sous illumination et dans l'obscurité pour n-GaAs dans une solution 10^{-2}M KOH (pH ≅ 12). Les courbes 1 et 3 correspondent à des surfaces fraîchement préparées. Les courbes 2 et 4 correspondent à des surfaces traitées par prétrempage dans une solution de polysulfure pendant 60 s. Le balayage de potentiel (30 mV/s) est anodique.*

(b) Courbes de photocourant en fonction du potentiel obtenues par soustraction du courant dans le noir aux courbes 3 et 4 de la figure 12.a.

quasi-indépendance des courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ vis-à-vis du taux de dopage en milieu Redox indique que ces courbes sont bien comparables aux courbes de polarisation d'une électrode de platine dans la même solution. Les figures 7a et 7b montrent que la cinétique Redox est plus lente sur GaAs de deux ordres de grandeur environ que sur le platine. En milieu europium la comparaison était possible mais avec une électrode de carbone : l'avantage est ici à GaAs. Ceci montre que l'utilisation des mesures de déplacement des bandes permet de remonter à la cinétique Redox de manière très simple, sans passer par une analyse des courbes de courant-tension.

V.2. LA JONCTION SEMI-CONDUCTEUR III-V / ELECTROLYTE A L'EQUILIBRE

V.2.1. Position du problème

Le comportement, à l'équilibre, de la jonction semi-conducteur/électrolyte est généralement décrit d'une manière analogue à celui de la jonction semi-conducteur/métal [8-15]. Classiquement on considère que l'équilibre est atteint lorsque les niveaux de Fermi des deux phases sont égaux. Dans l'électrolyte le niveau de Fermi est assimilé, d'après REISS [16], au potentiel du couple redox. Le schéma énergétique de la jonction est alors celui qui est représenté sur la figure 13 : la hauteur de barrière ϕ_b à l'interface est définie par la différence entre l'énergie du sommet de la bande de conduction en surface et le niveau de Fermi dans la solution. La barrière ϕ_b est simplement reliée au potentiel de bandes plates par la relation :

$$\phi_b = e(V_{redox} - V_{fb} - \Delta V_{fc}) \qquad (11)$$

où V_{redox} est le potentiel du couple redox mesuré relativement à la référence et ΔV_{fc} est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction au sein du matériau.

A l'image de ce qui se produit dans les jonctions semi-conducteur/métal, on peut distinguer deux comportements extrêmes :

(i) La jonction est idéale (voir § I.2.1), c'est-à-dire que l'on peut négliger le rôle des états de surface et la hauteur de barrière varie comme le potentiel redox. Dans ces conditions l'équation 11 montre que le potentiel de bandes plates V_{fb} reste indépendant du potentiel redox.

(ii) La charge de surface est importante : lorsque l'on charge V_{redox} c'est la charge des états de surface qui varie, ce qui entraîne une chute de potentiel dans la couche de Helmholtz, la hauteur de barrière dans le semi-conducteur restant inchangée. Cette situation est analogue au phénomène

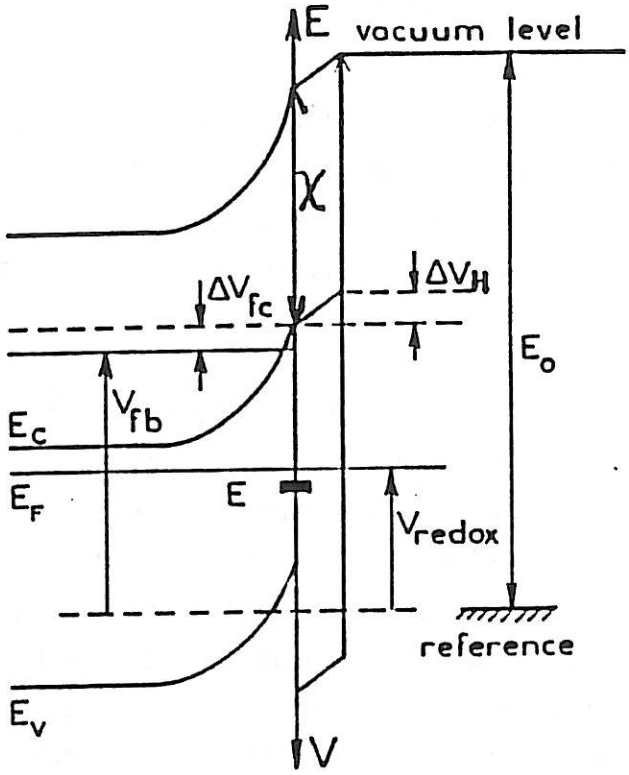


Figure 13 : *Diagramme énergétique d'une jonction semi-conducteur de type n / électrolyte à l'équilibre d'après [8]. E_o désigne l'énergie de la référence par rapport au niveau du vide et χ l'affinité électronique du semi-conducteur.*

"d'accrochage du niveau de Fermi (F.L.P.)" dans les jonctions semi-conducteur/métal. L'équation 11 montre que, dans ces conditions, le potentiel de bandes plates varie linéairement (avec une pente unité) en fonction du potentiel redox.

Expérimentalement la hauteur de barrière ϕ_b de la jonction semi-conducteur/électrolyte à l'équilibre a été étudiée d'une part à partir des mesures de potentiels de bandes plates [8-13,15], d'autre part à partir des mesures du photopotentiel [14]. Ce dernier paramètre a été défini au paragraphe I.3.2.1.

A l'exception de composés ternaires tels que InGaAs [17-18] ou de GaP, la littérature montre que la plupart des jonctions solides utilisant des composés III-V présentent le phénomène d'ancrage du niveau de Fermi [19]. Plusieurs auteurs [8-15] ont comparé le comportement des jonctions semi-conducteur/électrolyte et trouvent en général une forte analogie entre les jonctions solide et liquide. Du point de vue du F.L.P., seuls les oxydes semblent suivre la loi de Schottky, c'est-à-dire que la hauteur de barrière suit le potentiel redox ou le travail de sortie du métal [11-12].

Dans le cas de GaAs l'analogie entre la jonction GaAs/métal et l'interface GaAs/acétonitrile (ACN) est expérimentalement bien vérifiée. Comme le montre la figure 14 le potentiel de bandes plates varie linéairement avec une pente unité en fonction du potentiel redox. Par contre, le même type de mesures effectuées avec GaAs et InP en milieu aqueux donnent un résultat fort différent. La figure 15 montre que la position des bords de bandes dépend du pH et qu'elle ne présente plus l'aspect linéaire comme dans la jonction GaAs/ACN.

Le décalage entre les courbes V_{fb} (V_{redox}) en fonction du pH suit la loi de Nernst, c'est-à-dire que l'on peut déduire les courbes obtenues à différents pH en décalant les potentiels redox ainsi que les potentiels de bandes plates de 59 mV par unité pH. Ceci revient à considérer que la position relative des potentiels redox et des bandes d'énergies est indépendante du pH.

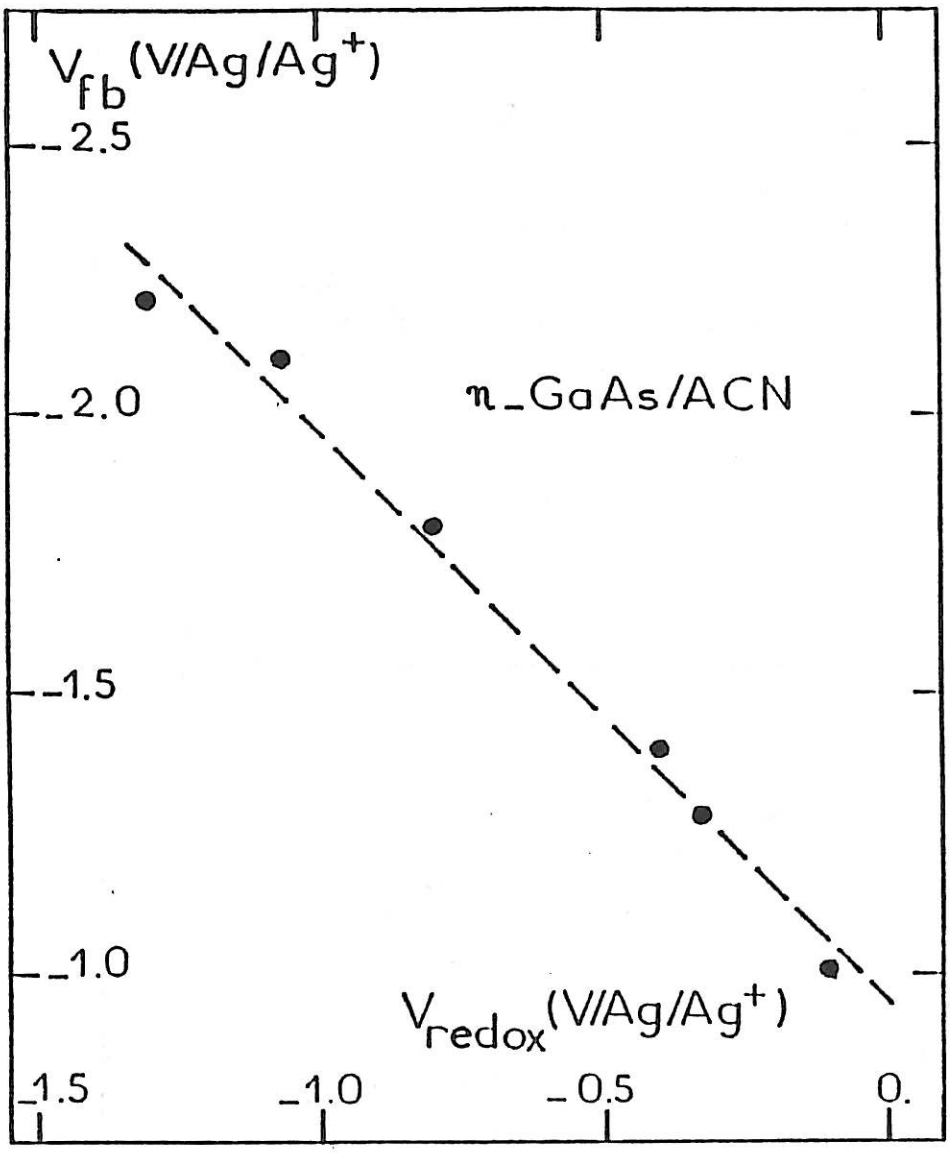
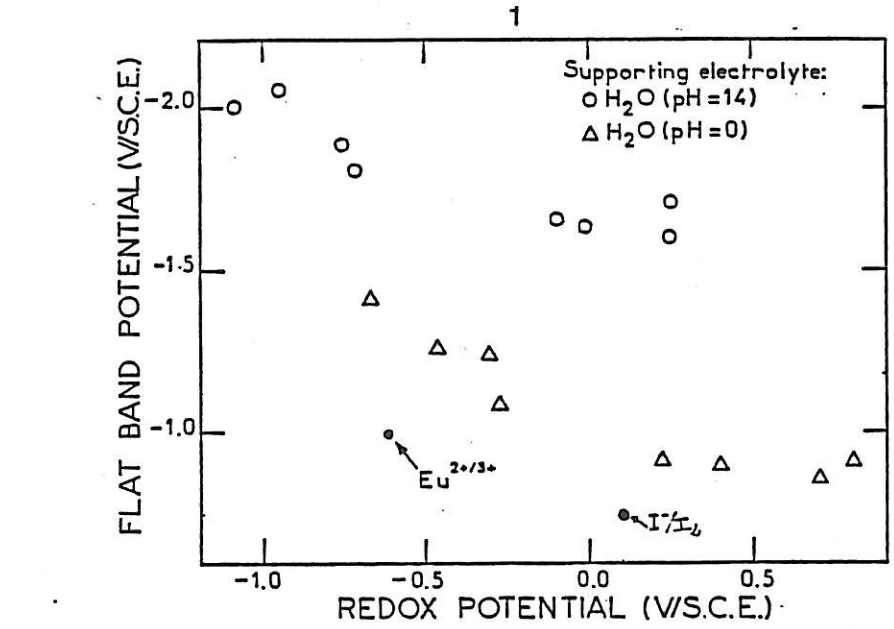


Figure 14 : *Potentiel de bandes plates mesuré en fonction du potentiel redox de la solution pour la jonction n-GaAs/ACN, d'après* [15].



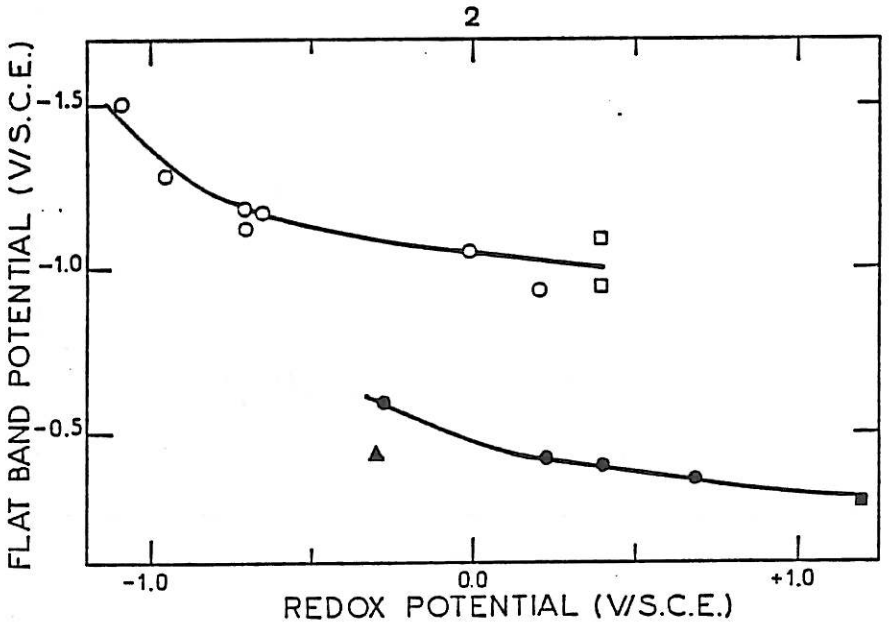


Figure 15 : (1) *Potentiel de bandes plates mesuré en fonction du potentiel redox de la solution pour la jonction n-GaAs/électrolyte aqueux.*

(2) *Idem pour la jonction n-InP/électrolyte aqueux.*

Les symboles pleins correspondent à un pH = 0, les symboles ouverts correspondent à un pH = 14.

Si l'on se réfère à l'équation 11, l'allure des courbes V_{fb} (V_{redox}) en milieu aqueux semble indiquer que la hauteur de barrière dépend du potentiel redox et que l'ancrage du niveau de Fermi serait moins important qu'en milieu non aqueux. Un tel comportement implique une densité d'états de surface nettement plus petite en milieu aqueux qu'en milieu non aqueux, ce qui semble peu probable lorsque l'on se réfère aux travaux de SPICER et coll. [20] qui montrent qu'une fraction de monocouche de métal ou d'oxygène atomique suffit pour ancrer le niveau de Fermi à sa position finale (c'est-à-dire la position correspondant à un dépôt épais) sur les semi-conducteurs III-V (voir figure 16).

D'autre part, comme on peut le constater sur la figure 15, le potentiel de bandes plates de n-GaAs en milieu europium est nettement plus positif que pour des potentiels redox voisins, et la hauteur de barrière que l'on peut en déduire à partir de l'équation 11 est ainsi beaucoup plus petite (0,514 eV) que celle obtenue avec les autres couples redox, ou que celle généralement mesurée aux interfaces n-GaAs/métal qui est de l'ordre de 0,9 eV.

A partir de ces deux derniers faits (allure et courbes $V_{fb}(V_{redox})$) en milieu aqueux, et hauteur de barrière apparente en milieu europium, nous nous proposons de reconsidérer la notion de hauteur de barrière, telle qu'elle est déduite de l'équation 11, à l'interface semi-conducteur/électrolyte et d'examiner si réellement l'ancrage du niveau de Fermi a disparu en milieu aqueux dans le cas de GaAs et de InP.

V. 2. 2. Mesures de la hauteur de barrière à l'interface GaAs/électrolyte

La mesure du potentiel de bandes plates n'indique que la position des bords de bandes du semi-conducteur, on ne peut remonter à la hauteur de barrière qu'en supposant l'équation 11 valable, ce qui suppose que $E_F = V_{redox}$ à l'équilibre ce qui n'est pas toujours vérifié expérimentalement. On peut obtenir une mesure directe de la hauteur de barrière grâce à une technique inspirée de la méthode de Fowler[21], utilisée dans les jonctions semi-conducteur/métal [22]. Cette technique repose sur l'effet

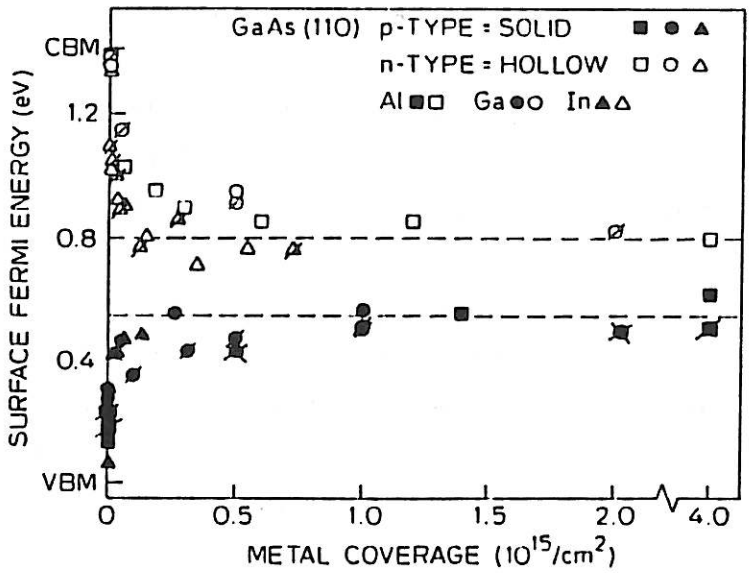


Figure 16 : *Mouvement du niveau de Fermi relativement aux bandes en fonction du recouvrement en Al, Ga et In sur une surface de n-GaAs (110) d'après la référence* [19].

photoélectrique. Lorsque l'on éclaire la jonction semi-conducteur/métal par un faisceau monochromatique d'énergie $h\nu$, des électrons sont émis depuis le métal et un photocourant peut apparaître si $h\nu$ est supérieur à la hauteur de barrière ϕ_b (voir figure 17). Dans notre cas l'illumination est faite par l'arrière car le semi-conducteur est transparent au rayonnement incident lorsque $h\nu$ est inférieur à la largeur de la bande interdite. D'après FOWLER [21] le photocourant i_{ph} s'exprime au premier ordre par :

$$i_{ph} \propto (h\nu - h\nu_o)^2 \qquad (12)$$

où $h\nu_o$ est l'énergie seuil ($h\nu_o = \phi_b$) et si $h(\nu - \nu_o) > 3kT$.

Expérimentalement on obtient la hauteur de barrière ϕ_b en mesurant i_{ph} et en extrapolant les droites $\sqrt{i_{oh}(h\nu)}$ en zéro.

A priori l'application d'une telle technique à l'interface semi-conducteur/électrolyte n'est possible que si la zone interfaciale se comporte comme un métal. C'est le cas lorsque la densité d'états de surface est suffisante : la surface du semi-conducteur étant dégénérée (typiquement pour 10^{13} charges par cm^2 (cela correspond à $3\ 10^{19}$ charges par cm^3) alors que la dégénérescence est atteinte avec un dopage $N_D = N_c = 4{,}7\ 10^{17}\ cm^{-3}$). Le seuil photoélectrique mesuré correspond à la transition entre le dernier niveau occupé par les états de surface (niveau de Fermi) et le sommet de la bande de conduction (voir figure 17). Ceci revient pratiquement à considérer que l'interface semi-conducteur/électrolyte est formée de trois phases semi-conducteur/quasi-métal/électrolyte (S.M.E.). Un tel modèle a été introduit par CHAZALVIEL [23]. Lorsque l'équilibre est atteint, le niveau de Fermi du semi-conducteur est fixé par la charge des états de surface et est aussi égal au niveau de Fermi dans l'électrolyte. Dans le cas où la charge de surface n'est pas suffisante pour dégénérer la surface, on ne devrait alors pas observer d'effet photoélectrique proprement dit ; il faudra tenir compte de la densité des états. Notons enfin que le fait de considérer un état discret, au lieu d'une distribution continue en énergie des états de surface, engendre aussi l'émission d'électrons vers la bande de conduction depuis l'état. Le courant mesuré dans ce cas est un courant analogue à J_2^{ex} que nous avons défini et étudié au chapitre IV.

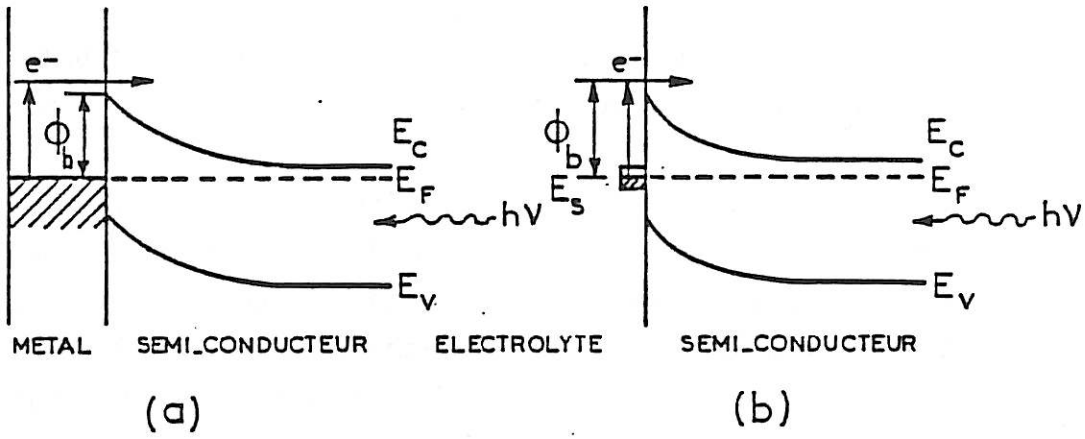


Figure 17 : Schéma de principe de la méthode de Fowler (effet photoélectrique) dans le cas de la jonction semi-conducteur/métal (a) et semi-conducteur/électrolyte (b). Lorsque le rayonnement incident, qui illumine la jonction par l'arrière, est supérieur à la hauteur de barrière, un photocourant peut être généré.

Résultats de la méthode de FOWLER :

Nous avons utilisé la méthode de FOWLER pour mesurer la hauteur de barrière pour des électrodes de n-GaAs en contact avec une solution de KOH, H_2SO_4 et de sel d'Europium. Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure 18. On vérifie que $\sqrt{i_{ph}}$ est bien une fonction linéaire de l'énergie $h\nu$ du faisceau incident pour les trois milieux considérés. L'extrapolation des droites $\sqrt{i_{ph}(h\nu)}$ fournit comme valeurs des hauteurs de barrière pour les trois interfaces. Il est remarquable que ces valeurs sont très voisines entre elles et qu'elles sont aussi très proches de la différence d'énergie qui existe entre les états de corrosion (E_c - 0,98 eV et E_c - 1,15 eV) et la bande de conduction.

V. 2. 3. Discussion

a) Equilibre et potentiel de circuit ouvert :

Dans le cas de l'Europium on remarque que la présence du couple redox n'entraîne pratiquement aucune variation de la position des bords de bandes relativement à celle mesurée en milieu support, ce qui indique l'absence d'adsorption comme nous l'avons discuté dans la première partie de ce chapitre. D'autre part, comme le montrent les résultats des mesures photoélectriques, la hauteur de barrière est la même qu'en milieu support. Enfin, nous avons le potentiel de l'électrode au repos : il apparaît que le niveau de Fermi du semi-conducteur se situe à - 0,4 V/SCE , c'est-à-dire entre le niveau redox (- 0,6 V/SCE) et le potentiel standard du couple H_2/H^+ (- 0,24 V/SCE). De plus, la caractéristique de courant direct de l'interface n-GaAs/Eu^{2+} correspond au dégagement d'hydrogène qui se produit pour des potentiels nettement plus positifs que la réduction de l'Europium. Nous sommes donc dans une situation où la courbure de bande du semi-conducteur vaut sensiblement 0,6 Volt alors que la hauteur de barrière vaut 1 eV environ. Ceci signifie que le potentiel de circuit ouvert dans l'obscurité (qui est une mesure du niveau de Fermi du semi-conducteur) ne correspond pas à la situation d'équilibre telle que nous l'attendions.

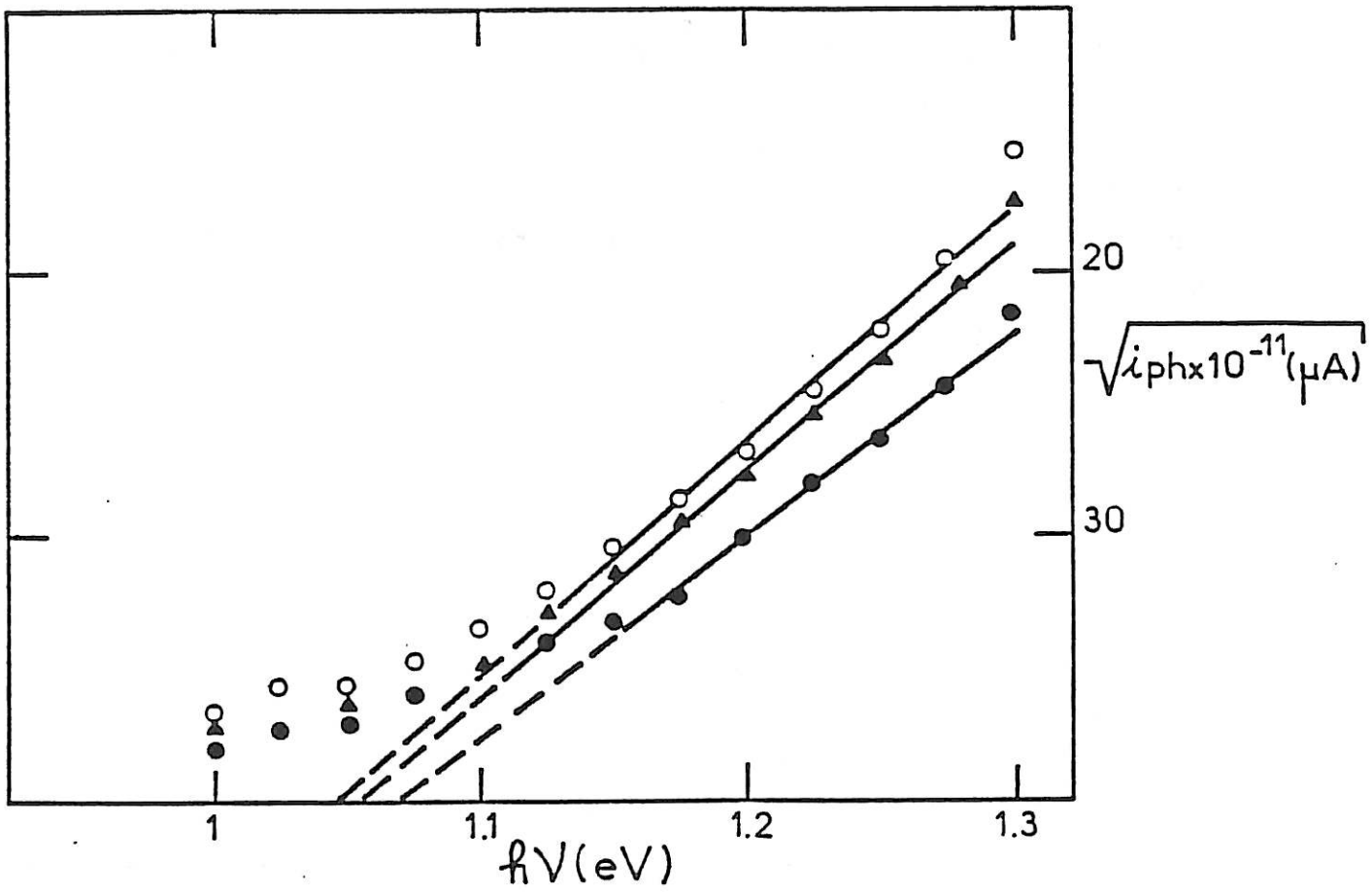


Figure 18 : Caractéristique $\sqrt{i_{ph}}$ due à l'effet photoélectrique en fonction de l'énergie du rayonnement incident. Les symboles O, ▲ et ● correspondent respectivement aux interfaces n-GaAs/KOH, H_2SO_4 et Eu^{2+}. Les extrapolations des droites $\sqrt{i_{ph}} = f(h\nu)$ fournissent la hauteur de barrière.

En effet, dans le cas de la jonction Schottky le potentiel de circuit ouvert résulte de l'équilibre entre le courant d'émission d'électrons depuis le métal dans la bande de conduction et de la sortie d'électrons depuis le semi-conducteur, ce qui s'écrit d'une manière analogue à l'équation 9 pour un semi-conducteur de type n :

$$J_{th} = A \left(\frac{m^*}{m}\right)^2 \exp\left(-\frac{\phi_b}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{eU}{kT}\right)\right] = 0 \qquad (13)$$

où $U = V_{sc} - V_{sc}^o$, A est la constante de Richardson, m^* et m la masse effective et la masse au repos d'un électron.

Le potentiel de circuit ouvert V_{oc} est la valeur de U pour laquelle $J_{th} = 0$; celle-ci correspond bien à la courbure de bande à l'équilibre V_{sc}^o (voir figure 19) car on peut écrire :

$$\phi_b = V_{sc}^o + \Delta V_{fc} \qquad (14)$$

Dans le cas de la jonction semi-conducteur/électrolyte, on procède d'une manière similaire [25-26], l'équation 13 étant remplacée par :

$$J_2^{ex} + J_{redox} + J_{H^+/H_2} = 0 \qquad (15)$$

où J_2^{ex} est le courant d'émission d'électrons depuis les états de corrosion dans la bande de conduction (chapitre IV), J_{redox} le courant d'échange entre le couple redox et le semi-conducteur (que celui-ci ait lieu par la bande de valence ou de conduction), et J_{H^+/H_2} le courant de réduction de l'hydrogène. On peut écrire :

$$J_{H^+/H_2} = e k_H C_{H_2O} n_s \qquad (16)$$

$$J_{redox} = e(k_{va} p_s C_{red} - k_c n_s C_{ox}) \qquad (17)$$

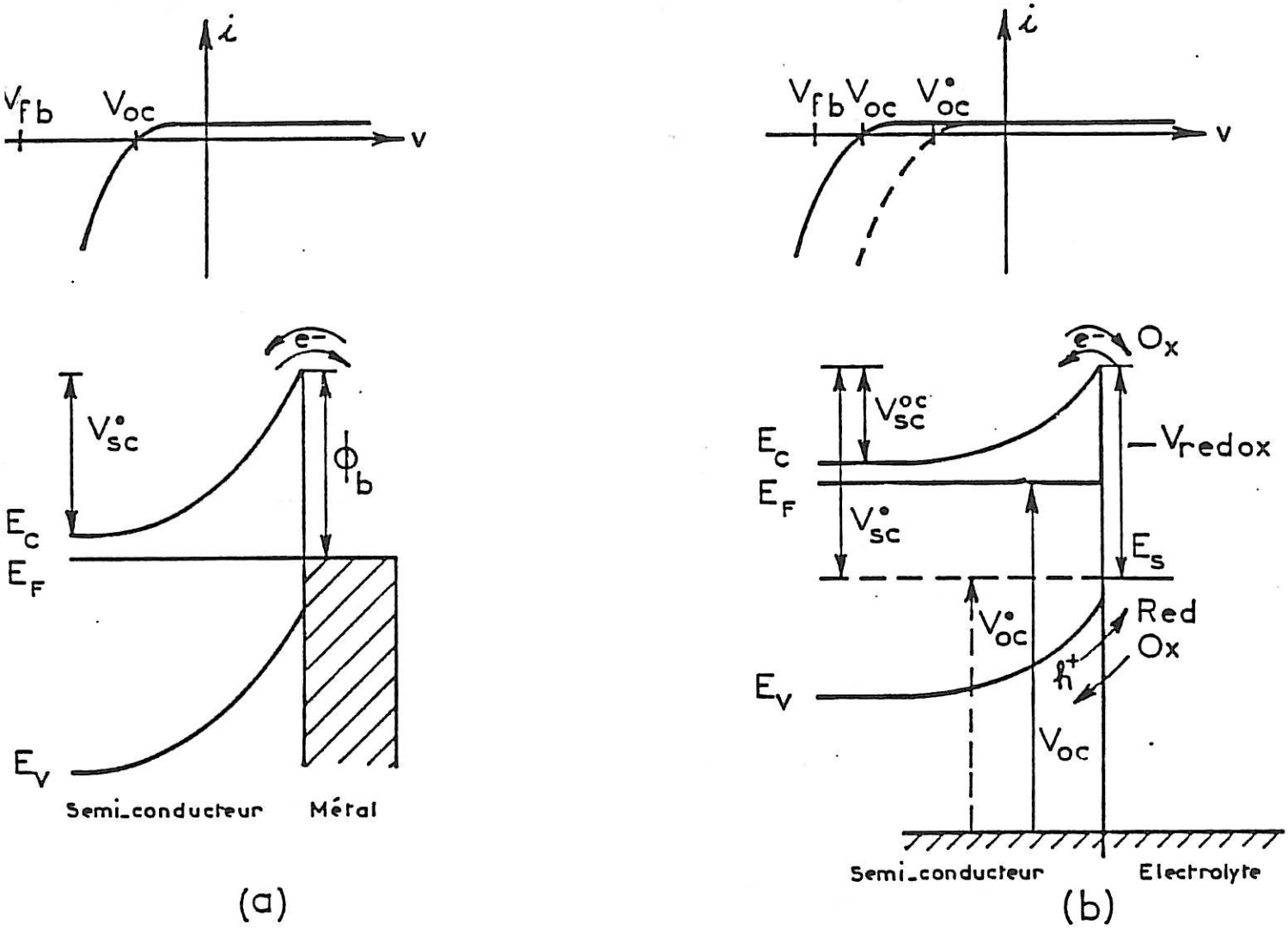


Figure 19 : Caractéristiques schématiques de la jonction semi-conducteur/métal (a) et semi-conducteur/électrolyte (b) (n-GaAs/Eu^{2+}).

- Dans le cas (a) l'équilibre des courants qui est atteint pour le potentiel de circuit ouvert V_{oc} correspond à la courbure de bandes à l'équilibre V_{sc}^{o}.

- Dans le cas (b), à cause du courant de sortie des trous par la bande de valence l'équilibre des courants se produit pour une courbure de bandes V_{sc}^{oc} différente de celle de l'équilibre thermodynamique V_{sc}^{o}. Le décalage positif de V_{oc} correspond à la différence $V_{sc}^{o} - V_{sc}^{oc}$ et est d'autant plus fort que la cinétique de sortie des trous est rapide.

où C_{H_2O} représente la concentration des espèces intervenant lors du dégagement d'hydrogène (c'est-à-dire les protons ou les molécules d'eau selon le pH de la solution), et k_H est une constante de vitesse. En reportant les équations 16, 17, dans 15, et compte tenu de l'expression de J_2^{ex} et de $n_s = N_D \exp(- e V_{sc}/kT)$, on trouve que la courbure des bandes relative à la situation de repos est donnée par :

$$V_{sc}^{oc} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{N_D k_H C_{H2O} + k_c N_D C_{ox}}{k_2^{ex} N_c x_1^o + k_{va} C_{red} p_s} \right) \qquad (18)$$

où x_1^o est la densité initiale des sites x_1 en milieu support.

Dans l'expression de V_{sc}^{oc} et des vitesses de réaction comparables $k_H = k_c = k_{va} = 10^{-17}$ cm^4 s^{-1} (et comparable à celles mesurées en milieu sulfure : Tableau 3), le terme de dégagement d'hydrogène est prépondérant dans l'équation 18 si l'on prend pour C_{H_2O} la concentration en eau (55 ml^{-1}) et on a $N_D k_H C_{H2O} >> k_c N_D C_{ox}$. D'autre part, on peut estimer x_1^o à partir de la chute de potentiel V_H^o en milieu support. A partir du diagramme énergétique de la figure 12 on peut écrire que :

$$eV_H^o = \chi + e\Delta V_{fc} - eV_{fb}^o + E_o \qquad (19)$$

E_o = - 4,70 eV par SCE, et les potentiels de bandes plates sont donnés sur le tableau 1. L'affinité électronique χ vaut 4,07 eV pour GaAs. On trouve en milieu acide V_H^o = 0,37 V. En l'absence de corrosion on a d'après l'équation IV.7 :

$$(x_1OH)^o = \frac{k_{co}}{k_{-co}} (x_1^o)$$

L'équation IV.9 donne alors :

$$x_1^o = V_H^o \frac{C_H}{e} \frac{1}{(1 + \frac{k_{co}}{k_{-co}})}$$

En milieu acide on trouve (en prenant les valeurs tirées du tableau IV.1) $x_1^o = 2,3\ 10^9\ cm^{-2}$, et $3,7\ 10^{12}\ cm^{-2}$ en milieu basique, et donc : $k_2^{ex} N_c x_1^o \cong 10^{10}\ cm^{-2}\ s^{-1}$, compte tenu des valeurs du tableau IV.1 de k_{co}, k_{-co} et k_{20}^{ex} qu'il faut comparer au facteur $k_{va} C_{red} p_s$ de l'équation 19 qui vaut 60 p_s (en $cm^{-2}\ s^{-1}$).

L'importance relative des courants d'excitation thermique des électrons et de sortie de trous est donc fixée par la densité de trous en surface. Celle-ci est donnée par :

$$n_s p_s = n_i^2 \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{kT}\right) \qquad (20)$$

où $n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$ et E_{Fn} et E_{Fp} désignent les quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous respectivement. Le quasi-niveau de Fermi des trous est accessible par l'expérience, lorsque l'on utilise le principe d'équivalence défini au paragraphe I.4, par la mesure du potentiel de repos sur une électrode de type p. Si l'on suppose que le quasi-niveau de Fermi des électrons est confondu avec le niveau de Fermi on peut déterminer le facteur exponentiel de l'équation 20. Pour GaAs en milieu sulfure le potentiel de repos vaut - 0,5 V SCE sur l'électrode du type n et - 0,72 V SCE sur l'électrode de type p. Le quasi-niveau de Fermi des trous à la surface de l'électrode de type n se situe donc à 0,22 eV au-dessus du niveau de Fermi. Pour des courbures de bandes supérieures environ à 0,8 V on a $K_{va} C_{red} p_s \gg k_2^{ex} N_c x_1^o$ et on peut réécrire l'équation 18 en l'utilisant sous la forme :

$$V_{sc}^{oc} = \frac{kT}{2e} \ln\left(\frac{N_D^2 k_H C_{H_2O}}{k_{va} C_{red} n_c^2}\right) + \frac{1}{2e}(E_{Fp} - E_{Fn}) \qquad (21)$$

L'équation 21 montre que la courbure de bande en circuit ouvert est alors plus petite si la cinétique de sortie de trous est plus rapide, ou si le quasi-niveau de Fermi des trous est bas dans la bande interdite.

Or, comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre,

dans le cas de l'europium, la constante k_{va} est plus grande de 7 ordres de grandeur relativement en milieu sulfure, d'autre part la mesure des potentiels de repos sur les électrodes de type n et p donne des valeurs très voisines (- 0,4 V sur le type n et - 0,37 V sur le p). L'équation 21, si l'on considère que la cinétique de dégagement d'hydrogène est identique, prédit une courbure de bande plus petite de 0,32 V en milieu Eu^{2+} par rapport au milieu sulfure, ce qui correspond à la faible courbure de bande estimée expérimentalement. Comme l'illustre la figure 19, au contraire de ce qui se produit sur une jonction semi-conducteur/métal, le courant de sortie de trous par la bande de valence nécessite pour l'équilibre un courant de sortie d'électrons plus important et donc des courbures de bandes plus faibles. Dans ces conditions le potentiel de circuit ouvert ne correspond plus à l'équilibre thermodynamique de la jonction pour lequel la courbure de bande est donnée par l'équation 13.

b) Effet de la corrosion sur la position des bandes :

Lorsque le niveau redox est suffisamment bas dans la bande interdite, le courant d'échange avec le couple redox contient une contribution due à l'injection de trous dans la bande de valence. Comme nous l'avons vu au chapitre IV, cette injection de trous entraîne le processus de corrosion et donc un déplacement positif des bords de bandes, relativement à leur position en milieu support qui est donnée par le potentiel de bandes plates V_{fb}^{o}. Nous voulons maintenant évaluer ce déplacement des bandes à l'équilibre (c'est-à-dire à l'équilibre dynamique qui résulte de l'équilibre de tous les courants qui traversent l'interface). Cette condition s'exprime par :

$$J_{corr} + J_{redox} = 0 \qquad (22)$$

On suppose que l'on se place à des courbures de bandes suffisamment importantes, ce qui est le cas lors des mesures des diagrammes de Mott-Schottky, pour négliger les courants qui proviennent de la bande de conduction, en particulier le dégagement d'hydrogène. Si d'autre part on

suppose, pour simplifier, que le transfert redox est direct, l'équation 22 se réécrit :

$$J_{corr} + e\,(k_{va}C_{red}D_{red}(E_v)p_s - k_{vc}C_{ox}N_vD_{ox}(E_v)) = 0 \quad (23)$$

où E_v est l'énergie du sommet de la bande de valence en surface. Sa valeur est reliée au potentiel de bandes plates par l'expression suivante (voir figure 12) :

$$E_v = eV_{fb} + E_g - \Delta V_{fc} \quad (24)$$

et où E_g est la largeur de la bande interdite et $D_{red}(E_v)$ et $D_{ox}(E_v)$ sont données par les équations I.1(a),(b).

Sachant que le potentiel des bandes plates est relié aux déplacements des bandes par :

$$V_{fb} = V_{fb}^{o} + \delta V_H \quad (25)$$

la densité des trous en surface est contrôlée par les échanges avec la solution, c'est-à-dire par l'équilibre entre l'injection et la corrosion. L'équation IV.16 montrait que p_s est une fonction de δV_H. En combinant l'équation IV.16 et l'équation 23, on obtient une équation à la seule variable δV_H. La résolution numérique de l'équation 23 pour chaque potentiel redox permet de simuler, en utilisant l'équation 25, les courbes $V_{fb}(V_{redox})$. Les valeurs des paramètres sont celles du chapitre IV dans les milieux correspondants, sauf pour k_{vc} que l'on ajuste sur les courbes $V_{fb}(V_{redox})$. La valeur de $k_{vc} = 10^{-20}$ cm^4 s^{-1} permet le mieux de représenter les courbes expérimentales.

On a représenté sur la figure 20 l'effet de la corrosion sur la position des bandes. Lorsque l'on diminue les constantes cinétiques k_{co}, k_{-co}, k_{vc} et k_2^{ec} , le potentiel de bandes plates pour un même potentiel redox devient plus positif. Lorsque l'on diminue ces constantes d'un facteur 10^7, le comportement de la courbe $V_{fb}(V_{redox})$ tend vers celui d'une droite

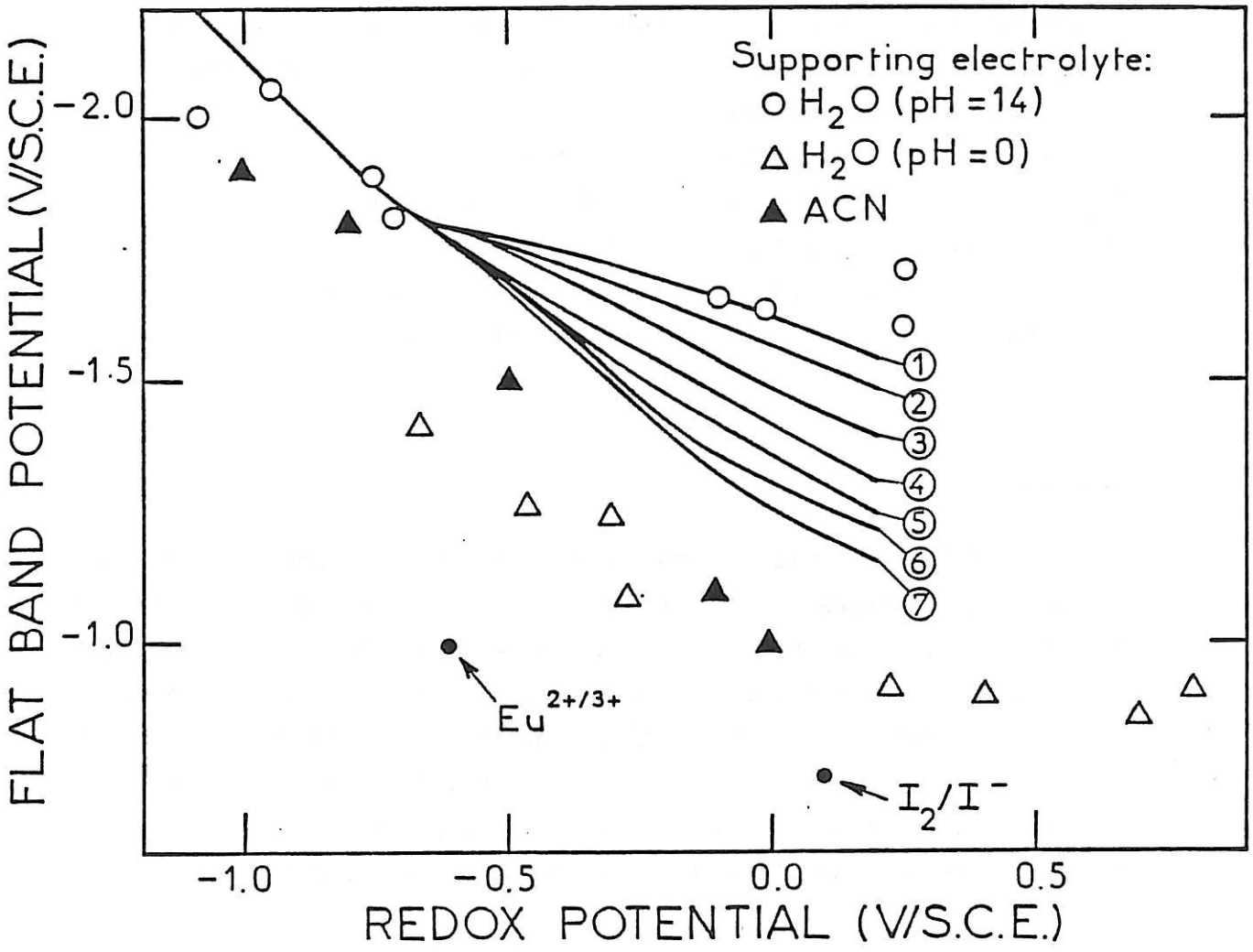


Figure 20 : *Courbe $V_{fb}(V_{redox})$ expérimentale à différents pH ainsi qu'en milieu acétonitrile et calculée pour différentes valeurs des constantes cinétiques k_{co}, k_{-co}, k_{20} et k_{20}^{ex}.*

La courbe (1) correspond aux valeurs du modèle cinétique pour le milieu basique,

$$k_{va} = 5\ 10^{-17}\ cm^4\ s^{-1} \text{ et } k_{vc} = 10^{-20}\ cm^4\ s^{-1}.$$

Pour la courbe (2) on a diminué k_{co} et k_{-co} d'un facteur 10.
" (3) " " " " 1000 à 10^6.
" (4) " k_{20} et k_{20}^{ex} " 10.
" (5) " " " 100.
" (6) " " " 1000 à 10^6.
" (7) " k_{co}, k_{-co}, k_{20}, k_{20}^{ex} " 10^7.

de pente unité, comme en milieu ACN. La différence de position des deux droites étant égale à celle des potentiels de bandes plates en milieu support. Ceci montre clairement que la différence de comportement des courbes $V_{fb}(V_{redox})$ observée entre les milieux aqueux et non aqueux est un effet de la corrosion qui est bien plus importante en milieu aqueux. Le courant de corrosion s'ajoute au courant redox et perturbe la notion d'équilibre thermodynamique si l'on considère $E_{F,redox} = V_{redox}$. Il est plus vraisemblable qu'il faille considérer un potentiel mixte, intermédiaire entre V_{redox} et le potentiel de décomposition du matériau pour donner une description classique. Notons que ces considérations ont rarement été invoquées dans le cas des électrodes semi-conductrices [27], alors que ces phénomènes sont bien connus avec des électrodes métalliques.

CONCLUSION

Dans la première partie de ce chapitre nous avons montré que le déplacement des bandes sous illumination constitue une méthode efficace pour détecter le couplage entre les réactions redox et de corrosion. Ce couplage a pour origine les phénomènes d'adsorption du couple redox sur la surface du semi-conducteur. La stabilisation provient alors non seulement de la capture des trous par le couple redox mais aussi d'une passivation de la surface de l'électrode. En l'absence de couplage, les mesures de déplacement des bandes permettent d'évaluer simplement le coefficient de stabilité.

Dans la seconde partie de ce chapitre nous avons été amenés à reconsidérer le problème de la position relative des niveaux d'énergies du semi-conducteur et du couple redox à l'équilibre. Grâce à une mesure indépendante de la hauteur de barrière, du potentiel de bandes plates et du potentiel de repos, nous avons pu montrer que lorsque la cinétique d'oxydation de l'espèce redox était suffisamment rapide le potentiel de circuit ouvert ne correspond pas à l'équilibre, et que la formation de la jonction semi-conducteur/électrolyte est contrôlée par la cinétique de transfert de charges. Enfin, lorsque le phénomène de corrosion intervient il apparaît que la position des bandes issue des mesures de potentiel de bandes plates

est elle aussi contrôlée par la cinétique de transfert de charges. Ceci nous a permis de lever le paradoxe sur l'apparent désancrage du niveau de Fermi, cette notion n'ayant plus de sens véritable puisque ni le potentiel de circuit ouvert, ni le potentiel de bandes plates ne correspondent à un véritable équilibre thermodynamique.

REFERENCES DU CHAPITRE V

[1] Allen J. BARD, Larny R. FAULKNER, Electrochimie : Principes, méthodes et applications, Masson Paris 1983.

[2] H. GERISCHER, W. MINDT, Electrochim. Acta, 13, 1329 (1968).

[3] W.P. GOMES, S. LINGIER, D. VANMAEKELBERGH, J. Electroanal. Chem., 269 237 (1989).

[4] R. MEMMING, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91, 353 (1987).

[5] J.E.A.M. Van den MEERAKKER, J. Electrochem. Soc., 132, 3026 (1985).

[6] C.J. SANDROFF, M.S. HEDJE, C.C. CHANG, J. Vac. Sci. Technol., B7, 841 (1989).

[7] T.J. GMITTER, E. YABLANOVITCH, A. HELLER, J. Electrochem. Soc., 136, 2391 (1988).

[8] P. ALLONGUE, H. CACHET, Surface Science, 168, 356 (1986).

[9] G. HOROWITZ, P. ALLONGUE, H. CACHET, J. Electrochem. Soc., 131, 2563 (1984).

[10] N. GABOUZE, B. FOTOUHI, O. GOROCHOV, H. CACHET, N.A. YAO, J. Electroanal. Chem., 237, 289 (1987).

[11] W.P. GOMES, F. CARDON, Prog. Surf. Sci., 12, 155 (1982).

[12] G. NAGASUBRAMANIAN, B.L. WHEELER, A.J. BARD, J. Electrochem. Soc., 130, 1680 (1983).

[13] J.N. CHAZALVIEL, T.B. TRUONG, J. Electroanal. Chem., 114, 299 (1980).

[14] A.J. BARD, A.B. BOCARSLY, F.R.F. FAN, E.G. WALTON, M.S. WRIGHTON, J. Am. Chem. Soc., 102, 3671 (1981).

[15] N.A. YAO, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VII, 1987.

[16] M. REISS, J. Phys. Chem., 89, 3783 (1985).

[17] L.J. BRILLSON, R.E. VITTURO, M.L. SLADE, P. CHIARADIA, D. KIDLAY, M.K. KELLY, G. MARGARITONDO, Appl. Phys. Lett., 50, 19, 1379 (1987).

[18] L.J. BRILLSON, M.L. SLADE, R.E. VITTURO, M.K. KELLY, N. TACHE, G. MARGARITONDO, J.M. WOODALL, P.D. KIRCHNER, G.D. PETTIT, S.L. WRIGHT, Appl. Phys. Lett., 48, 1458 (1986).

[19] L.J. BRILLSON, The structure and properties of metal, semiconductor interfaces, Surface Science Reports 2, 123 (1982).

[20] W.E. SPICER, I. CINDAU, P. SKEATH, C.Y. SU, P. CHYE, Phys. Rev. Lett., 44, 6, 420 (1980).

[21] R.M. FOWLER, Phys. Rev., 38, 45 (1931).

[22] S.M. SZE, Physics of semiconductor devices, Wiley Interscience Publ. (1981).

[23] J.N. CHAZALVIEL, J. Electrochem. Soc., 129, 5, 963 (1982).

[24] E.M. RHODERICK, Metal-semiconductor contacts, Oxford University Press (1978).

[25] M.L. ROSENBLUTH, N.S. LEWIS, J. Phys. Chem., 93, 3735 (1989).

[26] R. MEMMING, Topics in current chemistry, 143, Springer Verlag (1987).

[27] P.H.L. NOTTEN, PhD Thesis, Eindhoven (1989).

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons montré que l'utilisation des caractéristiques photocourant-déplacement des bandes $i_{ph}(\delta V_H)$ constitue une méthode efficace d'investigation de la cinétique et des mécanismes de transfert de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte car elles permettent de s'affranchir des phénomènes de recombinaisons en surface et en volume. En effet, expérimentalement la forme des courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ est sensible au pH de la solution, au taux de dopage de l'électrode, au type de matériau ainsi qu'aux éventuelles interactions entre la surface du matériau et un couple Redox. Par contre, la forme des caractéristiques courant-tension i(v) ou photocourant-tension est peu sensible à ces mêmes paramètres.

En ce qui concerne la corrosion, nous avons élaboré une méthode d'investigation basée sur le couplage des caractéristiques $i_{ph}(\delta V_H)$ et i(v). En complétant ces données avec des mesures de courant de décomposition anodique (i_a) en fonction du courant d'injection de trous (i_c) venant d'une solution fortement oxydante, nous avons proposé un mécanisme réactionnel complet qui comporte trois étapes : la première et la troisième sont des étapes électrochimiques et correspondent à la capture de trous par les états de surface ; l'étape intermédiaire correspond à une interaction chimique entre le solvant et le semi-conducteur.

Outre la détermination quantitative des différentes constantes cinétiques de chacune des étapes, nous avons discuté l'évolution des différents paramètres en fonction du dopage, du pH et du matériau.

La discussion montre que le taux de dopage intervient sur la cinétique de transfert des trous vers les états de surface par l'intermédiaire d'une modification du profil de potentiel au voisinage de la surface.

L'influence du pH de la solution sur les paramètres cinétiques s'explique par l'évolution de la chimie de la surface et de la distribution des états de surface que nous avons décrite en considérant la position relative des états de corrosion et des potentiels de décomposition du matériau.

Nous avons ensuite abordé le problème de la stabilisation de la jonction. Il apparaît que lorsque l'on ajoute un couple redox réducteur, on ne peut en général pas expliquer le comportement de la jonction par la simple mise en parallèle des réactions Redox et de corrosion. Le présent travail montre que l'utilisation des courbes $i_{ph}(\delta V_H)$ permet de mettre en évidence et de caractériser les couplages entre réactions de surface. Dans le cas où ces réactions agissent en parallèle, les mesures de déplacements des bandes constituent un moyen simple pour estimer la stabilité de l'électrode.

Enfin nous avons reconsidéré le problème de la jonction de l'interface semi-conducteur/électrolyte. Les positions des bords de bandes en fonction des potentiels Redox de la solution présentent de grandes différences selon que l'électrolyte est aqueux ou non aqueux. Ces différences sont difficilement explicables tant que l'on suppose que la situation d'équilibre résulte de l'égalité des niveaux de Fermi entre les deux phases. Nous avons donc présenté une autre approche selon laquelle l'équilibre résulte de la compensation des courants qui traversent l'interface. Dans le cadre d'un tel équilibre dynamique, la différence entre milieu aqueux et non aqueux s'explique par la différence de cinétique de corrosion qui est beaucoup plus rapide en milieu aqueux.

Au cours de ce travail il est apparu que les caractéristiques électriques de l'interface semi-conducteur/électrolyte, en particulier le déplacement des bandes, étaient très sensibles à la chimie de la surface du matériau et à la distribution des états de surface. L'effet de la chimie de la surface, dans le cas de GaAs, a pu être mieux compris en utilisant les données d'analyse de surface (X.P.S., L.E.E.D.) issues de la littérature ainsi que des mesures de photocapacité. Dans l'avenir, il nous apparaît donc utile de coupler ces mesures d'une manière plus systématique : en particulier dans l'étude de l'interface InP/électrolyte ainsi que dans les problèmes liés au rôle de la chimie de la surface lors du processus de stabilisation.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : PRINCIPES DE BASE DE L'ELECTROCHIMIE DES SEMI-CONDUCTEURS 9

Introduction 9

I.1. L'électrolyte face à un métal 10

I.1.1. La jonction électrolyte/métal à l'équilibre 10
I.1.2. La double couche électrochimique 12
I.1.3. La jonction métal/électrolyte hors d'équilibre : transfert de charges 12

I.2. La jonction semi-conducteur/électrolyte dans le cas idéal 17

I.2.1. La jonction semi-conducteur/électrolyte à l'équilibre 17
I.2.2. Capacité de la jonction semi-conducteur/électrolyte 19
I.2.3. Transfert de charges à la jonction semi-conducteur/électrolyte 24

I.3. La jonction semi-conducteur/électrolyte réelle 26

I.3.1. Effet d'une charge de surface 26
I.3.2. Phénomènes de transport de charge 31

1. Les différents composants du courant 31
2. Le courant total de la jonction, stabilité et photopotentiel 38

I.4. Equivalence entre semi-conducteur de type n et p pour le transfert de charges 40

Références du Chapitre I 44

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES 47

II.1. Electrodes semi-conductrices 47

II.2. Mesures de capacité 48

II.3. Relevé de caractéristiques $i_{ph}(\delta V_H)$ 52

II.4. Mesures de rendement quantique 52

II.5. Spectroscopie de photocapacité 53

Références du Chapitre II 55

CHAPITRE III : ANALYSE QUANTITATIVE DES DEPLACEMENTS DE BANDES EN REGIME DE PHOTOCORROSION DE GaAs ET InP 56

Introduction 56

III.1. Etude expérimentale de la corrosion et de la photocorrosion 58

III.1.1. Principe de mesure des glissements de bandes sur semi-conducteur de type n et p 58
III.1.2. Résultats 60

a. GaAs 60
b. InP 64

III.2. Discussion 69

III.2.1. Schéma réactionnel 69
III.2.2. Calcul du courant de corrosion et du déplacement des bandes 73
III.2.3. Résultats du modèle et discussion 75

a. GaAs 75
b. InP 85

III.3. Comparaison avec d'autres modèles 89

Conclusion 91

Références du Chapitre III 92

CHAPITRE IV : APPORT DE L'INJECTION DE TROUS A L'ETUDE DES MECANISMES DE CORROSION 95

Introduction 95

IV.1. Résultats 96

a. Mesures de courant 96
b. Glissement des bandes 105

IV.2. Modèle réactionnel : introduction d'une étape chimique 111

IV.2.1. Mise en équation 111
IV.2.2. Calcul des courants 114

IV.3. Résultats des simulations 116

a. Influence des vitesses de réactions 116
b. Résultats des simulations 124

IV.4. Discussion 126

IV.4.1. Rôle de la charge de l'adsorbat 126

IV.4.2. Effet du taux de dopage 131

a. Effet d'une distribution discrète de charges à l'interface 132
b. Effet de l'extension spatiale des états de surface 143
c. Conclusion 147

IV.4.3. Effet du pH : chimie de surface et identification des intermédiaires de corrosion 147

Conclusion 157

Références du Chapitre IV 158

CHAPITRE V : L'INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR/ELECTROLYTE REDOX : MECANISME DE STABILISATION ET POSITION DES BANDES A L'EQUILIBRE 161

Introduction 161

V.1.1. Déplacement des bandes en présence d'un couple redox 162

V.1.2. Résultats expérimentaux 167

V.1.3. Résultats des simulations 175

a. Milieu polysulfure et iodure 175
b. Milieu europium 178

V.1.4. Discussion

a. Cinétique interfaciale 178
b. Mécanisme de stabilisation 182
c. Effet du taux de dopage 185

V.2. La jonction semi-conducteur III-V/électrolyte à l'équilibre 188

V.2.1. Position du problème 188

V.2.2. Mesures de la hauteur de barrière à l'interface GaAs/électrolyte 193

V.2.3. Discussion 197
a. Equilibre et potentiel de circuit ouvert 197
b. Effet de la corrosion sur la position des bandes 203

Conclusion 206

Références du Chapitre V 208

CONCLUSION 210