

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Saad Dahlab Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de Master
en Physique
Spécialité : Physique des Matériaux

Thème :

Etude phénoménologique de l'interaction de HF sur le système cristallin Si-B orienté (100), à température ambiante, par simulation Monte Carlo cinétique

Réalisé par : **SAOUDI IBTISSAM**

Date de Soutenance le 26/07/2023 devant le jury composé de :

Dr khali Bouamra Faiza	MCA	U. Blida 1	Présidente
Dr Belaroussi Yasmina	MRA	CDTA-Baba Hassen	Examinatrice
Dr Ali-Messaoud Anissa	MCA	U. Blida 1	Promotrice
Mme Bouchendouka Sarra	Doc	U. Blida 1	Co- Promotrice

2022/2023

Remerciement

Je remercie ALLAH le Tout-Puissant de m'avoir donné la santé, la volonté la patience et le courage qu'il m'a donné pour terminer mes études.

*Ce travail de master a été réalisé au laboratoire Physico Chimique des Matériaux Inorganiques et leur Application LPCMIA (ex-LACICOM). Je remercie la directrice de ce laboratoire **Mme. Bouamra F.** pour ma voir bien accueilli et orienté dans son laboratoire, et pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de mon master, malgré ses nombreuses tache et responsabilité.*

*Je tiens à remercier aussi **madame Ali-Messaoud Anissa** de pour m'avoir encadrée tout au long de mon mémoire. Un grand merci pour sa disponibilité, son aide, son soutien et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne conduite de ce mémoire.*

*J'exprime un remerciement particulier à **madame Belaroussi Yasmina**, du centre de développement des technologies Avancées, CDTA – **Baba Hassen**, qui, malgré ses nombreuses occupations dans la recherche Scientifique, a accepté de prendre en charge l'examen de ce travail. Je la remercie pour son attention qu'elle a portée ce travail, me permettant ainsi de bénéficier de son expertise.*

*Je remercie le responsable de master **Mr. Boutahraoui B** et également tous mes enseignants membres du laboratoire LASICOM, qui ont contribué à ma formation en deuxième cycle LMD.*

Je dédie ce modeste travail à :

A mon très cher père Mohamed : Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour ma formation le long de ces années.

A Ma tendre Mère Saliha : tu représentes pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

A mes sœurs Ilham et Sabrina.

A mes frères Abdelwaheb et Imad

A toute mes chers amis spécialement Asma et djihad et hamida.

Résumé :

Le travail demandé dans ce master est la réalisation d'un simulateur (outil informatique) décrivant, à l'échelle atomique, le processus d'interaction HF (liquide) avec le système cristallin Si-B, orienté (100), à basse température ($T \leq T_{\text{ambiante}}$), en utilisant la méthode de Monte Carlo cinétique dans la gestion des molécules HF arrivant sur le substrat cristallin Si(100) dopé d'impureté Bore.

Les mécanismes à introduire dans le simulateur type Monte Carlo cinétique, sont : **(1)** réactions HF/Si et HF/B, **(2)** désorption, diffusion et recombinaison des brins de SiF_x et BF_x ($x \leq 3$), **(3)** transfert de charge dans le système HF/Si-B orienté (100).

Ce travail entre dans le cadre des études menées pour la compréhension des mécanismes, aussi bien physiques que chimique, responsables de la formation des pores au cours de l'anodisation du système Si-B (silicium dopé avec le bore) en milieu fluorhydrique, qui fut découvert par Uhler en 1956, est resté toujours une curiosité de nombreux chercheurs.

Mots clés :

Semi-conducteur, Simulation sur ordinateur, Anodisation électrochimique, Silicium poreux, Monte Carlo cinétique, système cristallin Si-B.

ملخص:

العمل المطلوب في هذه المذكرة هو تحقيق نموذج محاكاة على أداة كمبيوتر، يصف على المقياس ذري عملية تفاعل HF(سائل) مع نظام بلوري Si-B موجه (100)، عند درجة حرارة منخفضة ($T \leq T_{ambiant}$)، باستخدام طريقة مونت كارلو الحركية في إدارة جزيئات HF التي تصل إلى الركيزة البلورية (100) Si التي تحتوي على شوائب البورون. الآليات التي سيتم إدخالها في جهاز محاكاة نوع مونت كارلو الحركية هي: (1) تفاعلات HF/Si و HF/B، (2) امتصاص وانتشار وإعادة تركيب الجذور SiF_x و BF_x ($x \leq 3$)، (3) نقل الشحن في نظام HF/Si(100) type p

هذا العمل يدخل في إطار الدراسات القائمة لفهم الآليات، الفيزياء-الكيميائية، المسؤولة عن تكون المسامات أثناء التفاعلات الكهروكيميائية للنظام Si-B البلوري (Silicium dopé p) في وسط هيدروفلوريك (HF)، والذي تم اكتشافه خلال عام 1956، ولا تزال هذه الدراسات تثير الفضول العلمي الى يومنا هذا.

الكلمات المفتاحية:

أشبه الموصلات، محاكاة على أداة كمبيوتر (C^{++})، الأكسدة الكهروكيميائية، السيليكون المسامي، مونت كارلو الحركية KMC، نظام بلوري Si-B.

Abstract:

The work required in this master is the realization of a Computer simulation describing, on the scale atomic, the process of HF (liquid) interaction with the Si(100) doped p, at low temperature ($T \leq T_{\text{ambient}}$), using the kinetic Monte Carlo method.

The mechanisms that was introduced via the kinetic Monte Carlo type are : (1) HF/Si and HF/B reactions, (2) desorption, diffusion and recombination of SiF_x and BF_x strands ($x \leq 3$), (3) charge transfer in the HF/Si-B system oriented (100).

This work is part of the studies carried out for the understanding of the mechanisms, both physical and chemical, responsible for the formation of pores during the anodization of the Si-B system (silicon doped with boron) in a hydrofluoric medium, which was discovered in 1956, has always remained a curiosity of many researchers.

Keywords:

Semiconductor, Computer simulation, Electrochemical anodization, Porous silicon, Kinetic Monte Carlo, Si-B crystal system.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciement.....	i
Dédicace	ii
Résumé	iii
Table des matières	iv
Liste des figures	v
Liste des tableaux	vi
Liste des abréviations	vii
Introduction générale.....	1
Chapitre I : État de l'art du silicium et du silicium poreux	
I.1. Introduction	4
I.2. Les différents états du silicium	4
I.2.1. Les couches massives.....	4
I.2.2. Les couches minces.....	6
I.3. Structure cristallographique et dopage.....	7
I.4. Développement d'un nouveau type de silicium :.....	9
I.4.1. Méthodes d'élaboration du silicium poreux	9
I.4.1.1. Elaboration sèche	9
I.4.1.2. Elaboration humide	10
I.4.2. Anodisation électrochimique	11
I.4.2.1. Les cellules d'anodisation	11
I.4.3. Caractéristique de dissolution du Si et formation des pores	12
I.4.4. Paramètres de fabrication de silicium poreux	13
I.4.5. Les différents types de silicium poreux	14
I.4.5.1. Le silicium macro-poreux	14
I.4.5.2. Le silicium nano-poreux	15
I.4.5.3. Le silicium meso-poreux	16
I.4.6. Propriétés structurales du silicium poreux	16
I.4.6.1. La porosité	16
I.4.6.2. L'épaisseur	17
I.4.6.3. Surface spécifique du silicium poreux	18
I.5. Conclusion	18

Chapitre II : Numérisation de la structure cristalline du Si (100) type p

PARTIE I : Silicium cristallin Si (100)

II.1. Introduction	20
II.2. Maillage de la structure cristalline Si (100)	22
II.2.1. Projection de la structure « Si » diamant (3D) en « Si » (100) (2D)	22
II.2.2. Simplification de la Numérisation des Nœuds sur le plan (100).....	23
II.3. Système de numérotation des sites du réseau cristallin Si (100)	25
II.3.1. Conditions aux limites périodiques	26
II.3.2. Numérisation de plus proches voisins (1 ^{er} et 2 ^{eme} voisins)	27
II.4. Système de numérotation des liaisons de silicium cristallin Si (100) dans le réseau	28
II.4.1. Liaisons pendantes d'un atome du substrat.....	29
II.4.2. Orientation des liaisons sur les différentes couches de silicium	29
II.4.2.1. Types de la couche et du site.....	30
II.5. Système de numérotation des configurations de silicium cristallin Si (100) dans le réseau	31
II.5.1. Liste des Configurations des Sites occupés par le Silicium	32

PARTIE II : Dopage du Silicium cristallin Si (100) par le Bore

II.7. Numérisation de la structure cristalline du Si (100) dopé avec le Bore	33
II.7.1. Distribution latérale du Bore sur la couche sous-jacente à la surface de silicium	33
II.7.2. Numérisation des Configuration de chaque site avant réaction d'HF/ Si (100)	35
II.7.3. Liste des Configurations des Sites occupés par le silicium (100) dopé Bore.....	36
II.8. Conclusion.....	37

Chapitre III : Modélisation par la Méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC)

II.1. Introduction	39
III.2. Méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC).....	39

III.2.1. Les algorithmes usuels de la KMC	40
III.3. Approche développée par la méthode KMC.....	41
III.4. Simulation à l'échelle atomique par KMC.	41
III.4.1. Choix des paramètres de simulation.	42
III.5. Gestion du calendrier "temps de réalisation" des événements.....	43
III.6. Description du modèle de dissolution du silicium sous l'effet de HF	44
III.6.1. Mécanismes de bases intègres dans KMC dans le cas du Silicium.	49
III.6.2. Description du modèle de réaction du Bore dopant silicium avec HF.	50
III.6.3. Liste des configurations modélisées dans notre simulation KMC après réaction de HF/Si (100) dope Bore.....	53
III.7. Organigramme du Simulateur.....	54
III.8. Conclusion	56

Chapitre IV : Résultat et discussion

IV.1. Etude Cinétique du Taux de Gravure de la surface Si (100) par HF	58
IV.2. Etude statistique et morphologique des configurations des sites de surface ...	60
VI.3. L'évolution temporaire des composantes SiF et SiF ₂ en surface	65
VI.4. Intérêt de Qf et Qdb dans la modélisation à température ambiante	66
VI.5. Prédiction du silicium poreux	68
VI.6. Conclusion	72

Conclusion générale	73
---------------------------	----

Références

Annexe 1

Annexe 2

Annexe 3

Liste des figures

Figure.1 :	nombres de publications sur le silicium poreux parus par an depuis 1956 jusqu'à 1996.....	1
Figure I.1 :	(a) Photographie d'une plaque de silicium multicristallin, (b) : Obtention d'une plaquette de silicium à partir d'un sciage du lingot.....	5
Figure I.2 :	Plaquette de silicium mono-like (ml-Si) ou quasi-mono de 15.6x15.6 (cm ²)..	5
Figure I.3 :	Structure cristalline(a) amorphe(b).....	6
Figure I.4 :	Structure du silicium poly-cristallin.....	6
Figure I.5 :	Structure cristallographique du silicium monocristallin (type diamant).....	7
Figure I.6 :	Dopage d'un semi-conducteur par un atome de Bore. Le trou devient alors libre et la charge correspondant à l'atome de Bore ionisé est fixe.....	8
Figure I.7 :	Diagramme énergétique du silicium.....	8
Figure I.8 :	Vues en clivage d'une surface de SP obtenu par spark-etching.....	10
Figure I.9 :	Vues en clivage d'une surface de SP obtenu par : a) stain-etching, b) par anodisation électrochimique	10
Figure I.10 :	Vue schématique en coupe d'une cellule d'anodisation simple pour la réalisation de tâches de silicium poreux.....	11
Figure I.11 :	Vue schématique en coupe d'une cellule d'anodisation simple pour la réalisation de tâches de silicium poreux.....	12
Figure I.12 :	Caractéristique densité de courant-tension relative à l'anodisation de silicium de type p dans HF.....	13
Figure I.13 :	Caractéristique densité de courant-tension relative à l'anodisation de silicium de type n dans HF.....	13
Figure I.14 :	(a) : Défaut dans un cristal photonique constitué de silicium macroporeux, (b) : Représentation de la structure du Silicium macroporeux (\emptyset des pores ~ 0,1 à 1 μ m).....	15
Figure I.15 :	structure du silicium nano-poreux.....	15
Figure I.16 :	a) : Représentation de la structure du silicium meso-poreux (\emptyset des pores ~ 10 à 100nm). (b) : Silicium mésoporeux obtenu pour une forte densité de courant d'anodisation (50 mA/cm ²).....	16

Figure I.17 :	variation de la porosité en fonction de la densité de courant obtenue pour deux concentration en acide fluorhydrique sur un substrat de type p^+	17
Figure I.18 :	Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation, dans le cas du silicium de type p ($1\Omega.cm$).....	17
Figure I.19 :	Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux échantillons ayant la même épaisseur ($1\ \mu m$) et une porosité de départ de : 51% et 65%.....	18
Figure II.1:	Les 7 systèmes cristallins.....	20
Figure II.2:	(a) : Structure diamant (b) : schéma des liaisons tétraédriques au sein de la structure diamant.....	21
Figure II.3:	La position des trois plans cristallographiques de base (100), (111) et (110) du silicium.....	21
Figure II.4:	projection de la structure diamant sur le plan (100). (a) Structure 3D (b) Plan (100) de la structure diamant avec les dimensions et coordonnées Z de ses nœuds.....	22
Figure II.5:	Représentation simplifiée de la projection de la structure diamant du silicium sur le plan (100).....	23
Figure II.6:	Projection sur le plan (100) de la structure cristalline du silicium de paramètre de maille a. La période, le long de la direction [100], est de 4 plans de silicium dont les atomes sont schématisés par les symboles.....	24
Figure II.7:	(a) Maille construite à partir de la maille élémentaire par translation des vecteurs de base a' et b' . (b) super cellule construite à partir d'une cellule élémentaire par translations des vecteurs de base a' et b'	24
Figure II.8:	Présentation de la forme de numérotation de la surface Si (100) de notre simulateur avec exemple de dimension 20×20 sites	25
Figure II.9:	Schéma montrant les conditions aux limites périodiques caractérisées par des sauts entrant et sortant dans une section du cristal.....	26
Figure II.10:	Schéma représentant la position des 1 ^{er} et 2 ^{eme} voisins d'un site étudié.....	27
Figure II.11:	Enchaînement des atomes de silicium dans un assemblage compact de couches de périodicité quatre (a) schéma en 2D (b) Vue en 3D.....	28

Figure II.12:	(a) La numérisation s'effectue en affectant des « noms » et « numérotation » à chaque liaison pendante de l'atome de silicium ayant la géométrie tétraédrique. (b) projection de la géométrie tétraédrique du Silicium sur le plan (100)	29
Figure II.13:	Modèle Atomic représentent la reconstruction $B\sqrt{3}$ du bore dans le silicium cristallin orienté (100).....	33
Figure II.14:	Vue latérale schématique de la surface Si (100)-B).....	33
Figure II.15:	Modèle atomique de la reconstruction $B\sqrt{3}$ du Bore dans le Silicium cristallin orienté Si (100).....	34
Figure II.16:	(a) Présentation de la forme globale de l'enveloppe du réseau de silicium dopé p (avec du bore) numérisé. Exemple de dimension 20x20x10 sites de Si/B orienté (100). (b) Les configurations de chaque site en volume.....	35
Figure III.1:	Illustration du mécanisme de dissolution de p-type Si dans l'acide fluorhydrique.....	45
Figure III.2:	Résultat théorique de Y. Dai de la structure électronique Energétique du silicium dans le cluster $Si_{47}H_{60}$ selon la structure de passivation de la surface du silicium.....	46
Figure III.3:	Énergie calculée par Stefan Tinck [57] pour la désorption (c'est-à-dire l'énergie de physisorption) de SiF_{1-4} physisorbé sur différentes surfaces, obtenue pour 173 K et 300 K.....	48
Figure III.4:	Illustration de la trajectoire d'un radical SiF_3 sur la surface. La zone sous la ligne pointillée horizontale illustre la région où le radical est attiré vers la surface en raison de ces forces de dispersion. Les sphères blanches sont des atomes de silicium et les sphères vertes sont des atomes de fluor.....	49
Figure III.5:	Effet de la post-hydrogénation (sens 1) et du recuit (sens 2) sur l'activation du bore dans le silicium amorphe hydrogéné à une température de 130°C	51
Figure III.6:	Modèles atomistiques des complexes a) BH et b) BH_2 dans le silicium à température ambiante.....	52
Figure III.7:	Organigramme de la simulation de l'interaction HF/Si (100) dopé avec le Bore.....	55

Figure IV.1:	Evolution d'un taux de couverture d'une surface par chimisorption des molécules d'un flux en interaction avec la surface. (a) nos résultats sur l'évolution du taux de gravure de HF sur la surface Si(100), en fonction du temps de simulation par chimisorption de HF/Si(100) à T=300K. (b) résultat de simulation du modèle de Madhukar relatif à la chimisorption des molécules sur une surface de croissance.	58
Figure IV.2:	Représentation statistique des configurations de sites de silicium en surface après les réactions d'HF/Si (100) durant les premiers instants (40s) du taux de gravure.	60
Figure IV.3:	Représentation morphologique des configurations de sites de silicium en surface après les réactions d'HF/Si (100) durant les premiers instants (40s) du taux de gravure.	61
Figure IV.4:	Représentation statistique des configurations de sites de silicium en surface après les réactions d'HF/Si (100) durant le deuxième palier du taux de gravure.....	62
Figure IV.5:	Représentation morphologique des configurations de sites de silicium en surface après les réactions d'HF/Si (100) durant les premiers instants (40s) du taux de gravure. Désignation des couleurs : Bleu : SiF ₂ *(interstitiel) avec arrachage du silicium, et Rouge surface en attente de réaction de HF/Si(100), Rouge foncé : Silicium ayant un atome de bore en premier voisin (Si-B liaison forte). L'arrachage du Si-B est improbable.	63
Figure IV.6:	Représentation statistique et morphologique des configurations des sites en surface après les réactions d'HF/Si (100) durant la dernière phase de gravure.	64
Figure IV.7:	Représentation de l'évolution du nombre de configuration SiF et SiF ₂ sur la surface lors de l'interaction de HF/Si (100), (a) et (b) par simulation Monte Carlo cinétique d'un système ayant une surface de 20X20 sites	65
Figure IV.8:	Résultat de simulation de la dynamique moléculaire Chen (a) fraction relative de SiF _x (x=1-3) dans le film de silicium, mesuré à un stade stable de 20 monocouches (ML) en fonction de la fluence exprimée en ML.....	66
Figure IV.9:	Adaptation des paramètres de transfert de charge à la allure de l'évolution du taux de gravure vers la transformation de la surface Si en SiF _x et SiF ₄ à T=300K et T=950K, par simulation Monte Carlo cinétique.....	67

Figure IV.10: Evolution des correctifs QDB et QF en fonction de la température dans la gamme [300-950] K. **67**

Figure IV.11: Stabilité du système Si-B : Diagramme de phase B-Si..... **69**

Figure IV.12: Structure de transfert de charge entre le Silicium et le dopant (Atome de Bore en site de substitution avec le Silicium). **70**

Figure IV.13: Morphologie de la zone poreuse de la couche de silicium..... **71**

Liste des tableaux :

Tableau I.1 :	La résistivité du silicium par rapport au dopant à 23 °C.....	9
Tableau II.1 :	Les quatre dispositions spatiales des liaisons tétraédriques des atomes de Silicium vue dans la direction [100] sur chacune des couches en assemblage compact:1-2-3-4	30
Tableau II.2 :	La règle de numérisation et de lecture des configurations d'occupation des sites du réseau de silicium Si (100).....	31
Tableau III.1 :	Probabilités calculées par des auteurs, ainsi que les écarts-types correspondants, pour un collage immédiat lors de l'impact de diverses espèces frappantes sur différentes surfaces.....	47
Tableau III.2 :	Probabilités calculées, ainsi que les écarts-types correspondants, pour une réflexion immédiate sur l'impact de diverses espèces empiétant sur différentes surfaces	47
Tableau III.3 :	Mécanisme introduit dans notre modélisation se simulateur sur la base des travaux expérimentaux dans le cas du Silicium.....	50
Tableau III.4 :	Mécanisme introduit dans notre modélisation se simulateur sur la base des travaux expérimentaux dans le cas des atomes de Bore dopant le silicium.....	53
Tableau IV.1 :	calcul théorique des charges atomiques nettes et distances de liaison pour fluorures moléculaires AF_k en phase gazeuse.....	68

Liste des abréviations

SiP : Silicium poreux.

HF : Acide fluorhydrique.

MC : Monte Carlo.

MCC/KMC : Monte Carlo Cinétique, Kinetic Monte Carlo.

BKL : Algorithme Bortz-Kalos-Liebowitz.

N_A : Nombre d'Avogadro.

ML : Mono layer .

E_c : Energie cinétique .

PECVD : Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition.

Si-p : Semi conducteur dopage de type p.

Si-n : Semi conducteur dopage de type n.

LAAS-CNRS : Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes-Centre National de la Recherche Scientifique Toulouse.

LASICOM : Laboratoire, Surface, Interface et COuches Minces.

LPCMIA : Laboratoire de chimie des matériaux inorganique et applications.

INTRODUCTION GENERALE

L'intérêt grandissant pour le silicium poreux (SiP) est porté par l'essor de l'électronique moderne sur silicium. Ce matériau, à la morphologie spongieuse et nanostructurée, issu de la gravure du silicium monocristallin, suscite d'abord l'intérêt comme isolant diélectrique. En effet, son énorme surface interne, appelée surface spécifique, lui confère une forte réactivité chimique et par conséquent une grande facilité à s'oxyder [1]. De plus, la facilité et le faible coût d'obtention du Si poreux et ses propriétés électriques, optiques et thermiques particulières rendent ce matériau adapté à une large gamme de microsystemes. Il a été le substrat le plus largement utilisé dans le semi-conducteur [2], et aussi en raison des propriétés diélectriques du silicium poreux, sa mise en œuvre se faisait le plus souvent sous forme de caissons isolants épais principalement dans le domaine des radiofréquences [3].

C'est en 1956 qu'Uhlirs [4], à Bell Labs aux USA découvre une forme microstructurée du silicium. Au cours d'une étude sur l'électro-polissage du silicium par une solution d'acide fluorhydrique (HF), il observe que la surface des wafers est entièrement recouverte d'un dépôt noir assimilé alors à une forme particulière d'oxyde [5,6].

En 1956, Fuller et Ditzemberger [7] font la même observation mais dans une solution de HF/HNO₃ soumise à un courant électrique. Après analyse, ils observent l'aspect poreux du matériau : Le silicium poreux est né.

Watanabe et al. en 1975 [8] réalisent un film épais de SiO₂ depuis un film de silicium poreux qu'ils oxydent [1,9].

La première utilisation concrète des caractéristiques du silicium poreux a été faite par Imai[10], au NTT labs à Tokyo en 1981, qui réalise une structure isolée électriquement grâce au silicium poreux. Dès 1990, Canham et al[11] and Lehman et Gösele[12] s'intéressent aux propriétés de photoluminescence du silicium poreux.

Les propriétés physiques du silicium poreux ont été ensuite étudiées en détail par Vial et Derrien [13] et ont conduit à la réalisation de nombreuses applications comme matériau photoluminescent, couches sacrificielles pour la micro-structuration des microsystemes, couche sensible de capteur de gaz ou dispositifs photovoltaïques [6, 14].

Après en 1990, seuls 200 papiers environ ont été publiés sur le silicium poreux durant les 35 années écoulées depuis sa découverte [1].

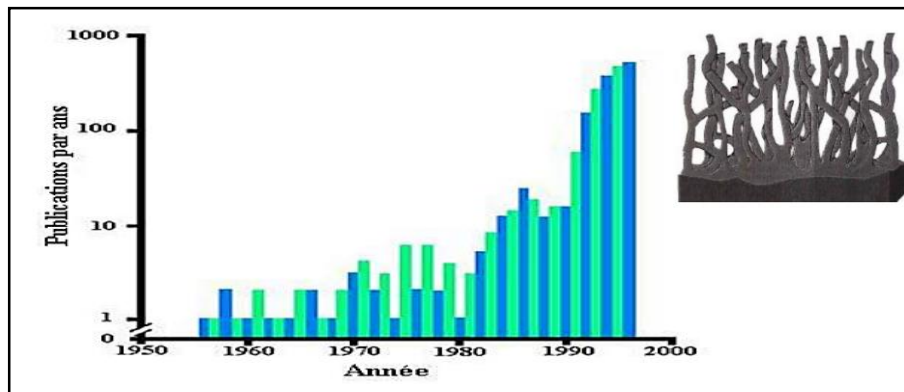


Figure 1 : Nombres de publications sur le silicium poreux parus par an depuis 1956 jusqu'à 1996 [1]

L'industrie électronique à base de silicium [15-17] utilise généralement et préférentiellement un substrat de silicium orienté selon la face (100). Ce type de substrat apparaît ainsi idéal pour la réalisation d'une chimie de surface contrôlée qualitativement et quantitativement (porosité, greffage de molécules organiques, passivation, etc.), d'où le choix de notre étude présentée dans ce projet de fin d'étude de master.

Les techniques de Monte Carlo reflètent avec précision l'évolution exacte d'un système, permettant une comparaison directe avec des expériences du monde réel. La nature stochastique de Monte Carlo est due au nombre de pseudo-aléatoires nécessaires à une bonne simulation. Ces pseudo-aléatoires permettent de reproduire la même simulation avec différents paramètres d'entrée et d'étudier l'influence d'un seul paramètre sur un système. L'algorithme Kinetic Monte Carlo (KMC) est adapté pour simuler le traitement complexe des dispositifs semi-conducteurs. Cette revue examine les principaux processus utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs pour la fabrication de transistors, y compris l'implantation, le circuit et la croissance épitaxiale. La modélisation cinétique de Monte Carlo est introduite et contrastée avec une approche continue. Des modèles de divers phénomènes sont présentés, notamment, l'activation et la désactivation de dopants. L'étude se termine par plusieurs comparaisons avec des données expérimentales significatives validant l'approche KMC et ses capacités [18].

Ce manuscrit débutera par un rappel de quelques résultats théoriques et expérimentaux des principales études trouvées dans la littérature ayant permis l'obtention de surfaces de silicium poreux Si (100). Un second chapitre consiste en un descriptif de la numérisation de la structure cristalline du Si (100) type p. Dans un troisième chapitre, la procédure de développement d'un simulateur Monte Carlo cinétique d'HF/Si (100). Pour cela la mise en œuvre d'un modèle

numérique était nécessaire au développement d'un outil informatique qui permet de décrire la formation du silicium poreux et l'étude de la morphologie de surface.

Un dernier chapitre consiste en la présentation de nos résultats de simulation et leurs validations théorique et expérimentale.

Chapitre I

*État de l'art
du silicium
et du silicium poreux*

Le silicium

I.1. Introduction

Dans le domaine des semi-conducteurs, le silicium est roi ! Le silicium est fabriqué à partir de sable de quartz (dioxyde de silicium) et doit être très bien purifié pour obtenir le silicium extrêmement pur nécessaire aux semi-conducteurs.

Cependant, le silicium est également utilisé comme base pour développer des matériaux de tous les jours tels que le verre, le cristal et même la porcelaine. En chauffant ce sable dans un four à des températures proches de 1700°C, on peut obtenir du silicium d'une pureté d'environ 96 à 99 %. Néanmoins, la technologie actuelle exige que le silicium soit si pur qu'il ne contienne pas plus d'un atome étranger pour 10 à 12 atomes de silicium ! Pour atteindre cette pureté quasi parfaite, le silicium est dissous dans de l'acide chlorhydrique et purifié par distillation continue [1].

I.2. Les différents états du silicium

Le silicium existe sous différentes formes :

– sous forme multi cristalline et monocristalline et mono-like (ml-Si) (quasi-mono) pour les couches massives [19].

– sous forme amorphe et poly cristalline pour les couches minces.

Ces différentes formes se distinguent par l'épaisseur de la couche mais aussi par la taille des grains [20].

I.2.1. Les couches massives

a. Le silicium monocristallin

Le silicium monocristallin est le matériau qui présente les meilleures propriétés électroniques grâce à sa grande pureté et à sa structure composée d'un seul grain monocristallin, ce qui présente deux principaux avantages : l'absence des joints de grains qui permet d'éviter la recombinaison des porteurs et la présence d'une seule orientation cristallographique. Il correspond à la structure idéale de ce cristal. Les atomes sont arrangés de façon périodique dans la structure diamant avec une distance interatomique $d=2.35\text{Å}$ [21]. Le gap de ce matériau est indirect, il est de l'ordre de 1.12 eV à la température ambiante [22].

Grâce à son efficacité et à son faible coût, le silicium multicristallin est beaucoup moins cher que le silicium monocristallin. Il est fabriqué à partir des déchets de fabrication de silicium monocristallin. Ce matériau a été le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque pendant longtemps, à partir des années 1970, malgré sa pureté moindre par rapport au silicium monocristallin. La structure colonnaire de ce dernier est formée par la juxtaposition de plusieurs grains (Figure I.1) variés en termes de taille, allant du millimètre au quelques centimètres, et en particulier en termes d'orientation cristallographique. Les joints de grains sont des zones perturbées qui séparent les monocristaux les uns des autres [19, 23].

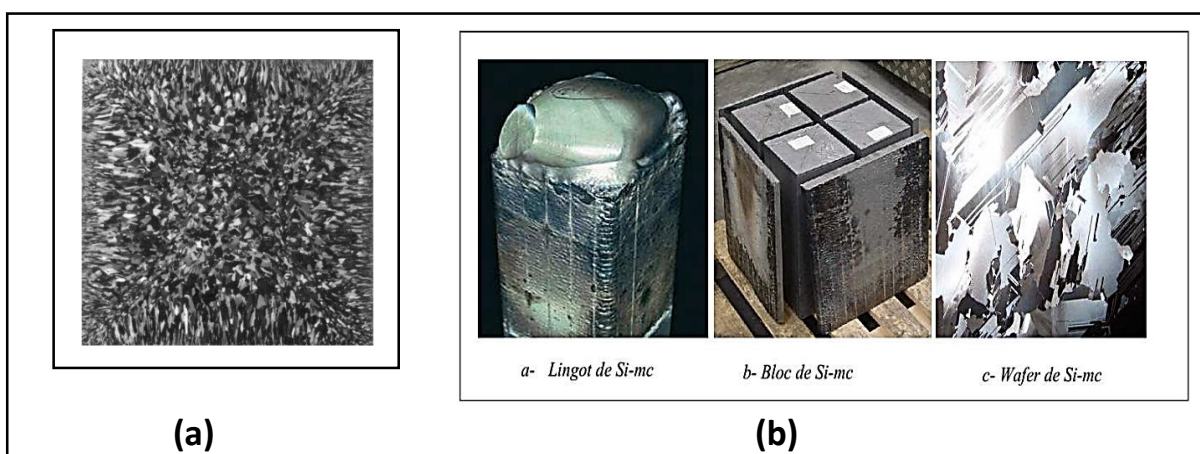


Figure I.1 : (a) Photographie d'une plaque de silicium multicristallin [23], (b) : Obtention d'une plaquette de silicium à partir d'un sciage du lingot [19].

b. Silicium mono-like (ml-Si) ou quasi-mono

Elle est connue sous le nom «mono-like», «quasi-mono», «cast-mono» résulte en des cellules qui ressemblent à du mono (Figure I.2), ont presque le rendement du mono mais avec un coût de fabrication plus faible. Elle est basée sur le principe de la solidification dirigée (comme pour les lingots multicristallin) du silicium en creusets sur germes. Le principal avantage du quasi-mono par rapport au procédé multicristallin est l'augmentation de rendement final.

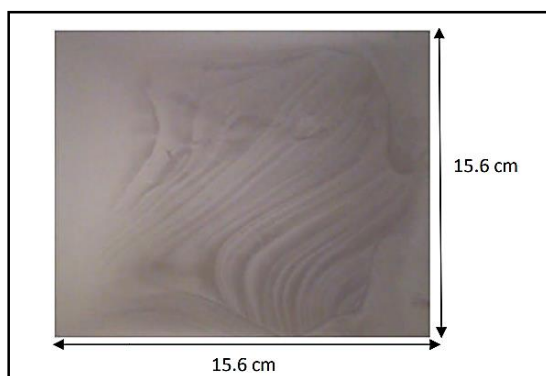


Figure I.2 : Plaquette de silicium mono-like (ml-Si) ou quasi-mono de 15.6x15.6 (cm^2)[19].

I.2.2. Les couches minces :

a. silicium amorphe

Cet état est systématiquement défini comme étant dépourvu d'ordre cristallin à longue distance par rapport à la distance inter atomique. Les angles inter liaison et les distances interatomiques ne sont pas respectés et seul un ordre à courte distance peut exister (Figure I.3.b).

Dans le silicium amorphe, les premiers voisins d'un atome de silicium seront bien aux sommets d'un tétraèdre, mais il y aura distorsion des angles de liaisons en atteignant les seconds, troisièmes voisins. On aboutira à une disposition des atomes ou certaines liaisons chimiques ne peuvent pas être satisfaites pour des raisons géométriques [20].

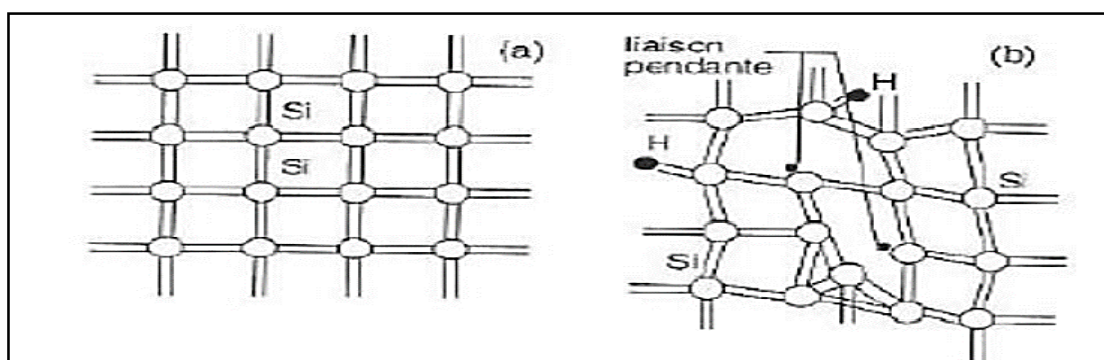


Figure I.3 : (a) Structure cristalline (b) Structure amorphe,.

b. Silicium poly-cristallin

Une structure polycristalline est considérée comme un état intermédiaire entre l'état cristallin et l'état amorphe. Elle est souvent considérée comme un mélange de ces deux phases. Le silicium poly-cristallin est constitué de grains monocristallins séparés entre eux par des zones désordonnées et riches de défauts cristallins, que l'on peut assimiler à du silicium amorphe et que l'on nomme joints de grains.

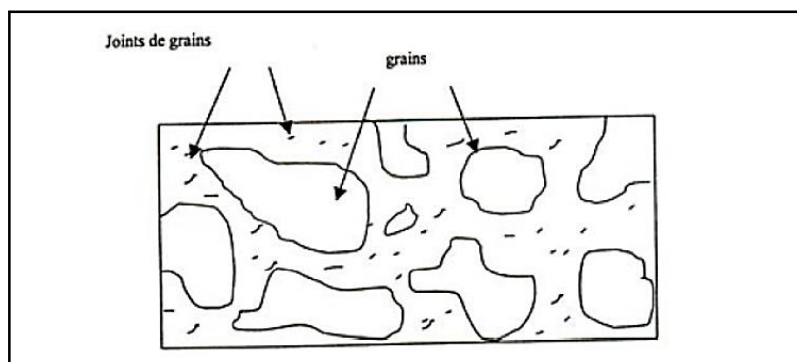


Figure I.4 : Structure du silicium poly-cristallin [20].

I.3. Structure cristallographique et dopage

La structure cristallographique du silicium est celle du cubique diamant (Figure I.5), avec un paramètre de maille de $a = 5,431 \text{ \AA}$ à température ambiante [23]. La densité atomique est de $5 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$ et la distance interatomique est de $2,35 \text{ \AA}$ [25].

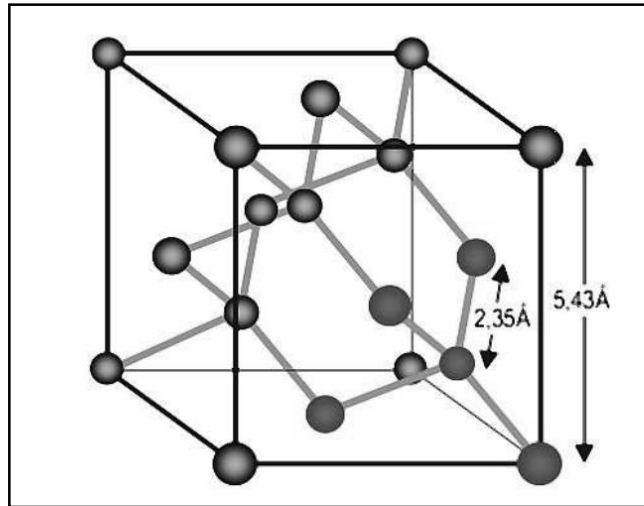


Figure I.5 : Structure cristallographique du silicium monocristallin (type diamant) [26].

Afin de créer un dopage de type p, l'atome de substitution doit appartenir à la colonne III du tableau périodique. Les atomes composant cette colonne ont une couche de valence composée de trois électrons de valence. L'atome le plus souvent utilisé en microélectronique est le Bore (B). Lors de son intrusion au sein du réseau cristallin formé par le Silicium, trois liaisons covalentes sont créées laissant un des quatre atomes de silicium voisins sans liaison (Figure I.6), formant ainsi un trou par implantation d'un atome de Bore. Si le dopant est judicieusement choisi, l'énergie nécessaire au trou pour se mouvoir est faible, ce qui permet la mobilité du trou au travers du réseau cristallin. Les trous sont alors en excès et deviennent les porteurs de charges majoritaires. La concentration d'atomes dopant de type p est notée N_A [27].

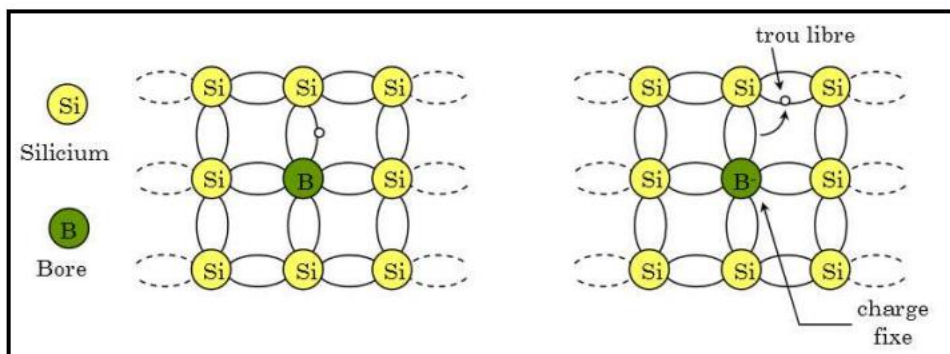


Figure I.6 : Dopage d'un semi-conducteur par un atome de Bore. Le trou devient alors libre et la charge correspondant à l'atome de Bore ionisé est fixe [27].

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

Le silicium utilisé dans l'industrie électronique est dopé pour augmenter sa conductivité (Figure I.7). Les donneurs communs pour le silicium sont P, As, et Sb et les accepteurs sont B, Al et Ga. Ce sont des impuretés substitutionnelles avec niveau d'ionisation situés dans le rang de 0.04 à 0.07 eV par rapport aux bandes correspondant [22].

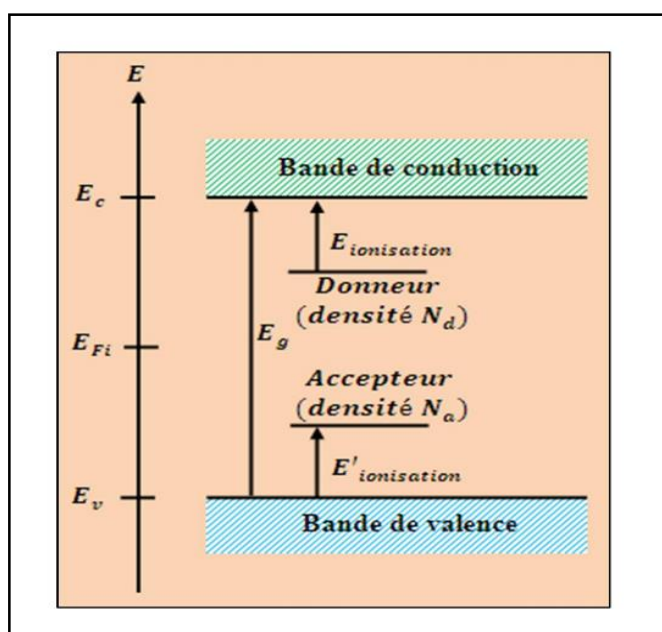


Figure I.7 : Diagramme énergétique du silicium

Le Tableau indique la résistivité du silicium de type p dopé bore :

La résistivité en $\Omega \cdot cm$	
Concentration du dopant	Type-p (bore)
10^{12}	1.3×10^4
10^{13}	1.3×10^3
10^{14}	130
10^{15}	14
10^{16}	1.5
10^{17}	0.2
10^{18}	0.045
10^{19}	8.5×10^{-3}
10^{20}	1.2×10^{-4}
10^{21}	1.3×10^{-4}

Tableau I.1 : La résistivité du silicium par rapport au dopant à 23°C [22].

I.4. Développement d'un nouveau type de silicium :

I.4.1. Méthodes d'élaboration du silicium poreux

Les trois grandes méthodes d'élaboration du silicium poreux sont la structuration surfacique par plasma pour la voie dite "sèche", la dissolution chimique et l'anodisation électrochimique pour la voie dite "humide".

I.4.1.1. Elaboration sèche

L'élaboration sèche du silicium poreux, on utilise deux méthodes : l'érosion par plasma (spark processing) (Figure I.8) et le dépôt par PECVD de nanocristaux de silicium.

En l'érosion par plasma, une décharge haute tension se produit entre une anode et le silicium (cathode). Les électrons émis par le silicium sont accélérés vers l'anode et ionisent les molécules de gaz de l'enceinte. Les ions formés sont accélérés vers la cathode silicium où leur impact libère une chaleur suffisante pour l'évaporation du silicium [28].

Le dépôt par PECVD de nanocristaux de silicium est réalisé à partir de silane **SiH₄** par décharge dans un champ RF. On peut atteindre des vitesses de dépôt de plusieurs nanomètres par minute [29].



Figure I.8 : Vues en clivage d'une surface de SP obtenu par spark-etching [22].

I.4.1.2. Elaboration humide

Les méthodes d'élaboration par voie "humide" de silicium poreux sont l'anodisation électrochimique (Figure I.9-b) et la dissolution chimique ou "stain etching" (Figure I.9-a).

La dissolution chimique consiste en l'obtention de silicium poreux à partir d'une solution composée de HF, HNO₃ et H₂O, sans intervention d'un courant électrique.

L'anodisation électrochimique consiste à varier un paramètre électrique au sein d'un système silicium-électrolyte, soit à tension constante et courant variable ou à courant constant et tension variable [23].

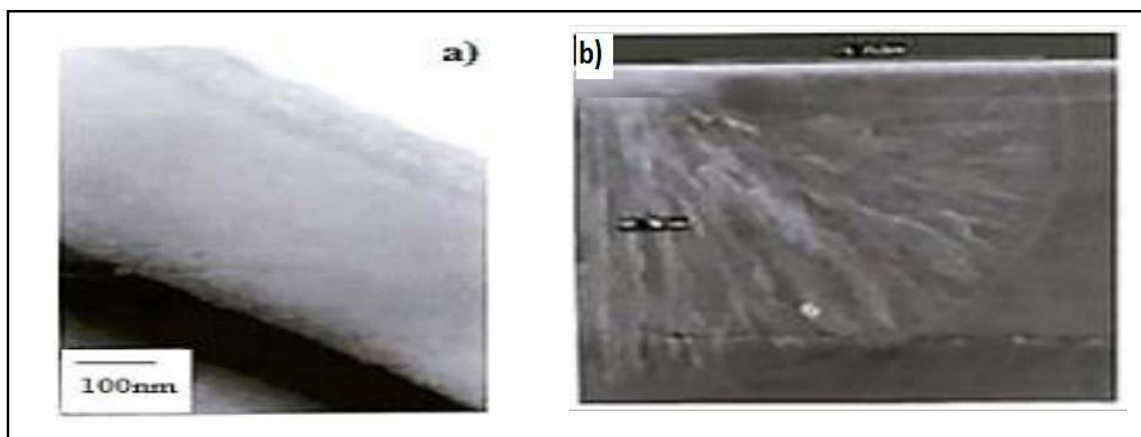


Figure I.9 : Vues en clivage d'une surface de SP obtenu par ; a) stain-etching, b) par anodisation électrochimique [30].

La principale méthode est l'anodisation électrochimique qui permet l'obtention de couches épaisses de silicium poreux et l'accès à un large éventail de morphologie.

I.4.2. Anodisation électrochimique

La production de silicium poreux est assurée par un procédé d'humidification connu sous le nom d'anodisation électrochimique. Cette méthode consiste à appliquer un champ électrique entre une cathode métallique (comme l'or ou le platine) et une anode en silicium, qui est ensuite immergée dans une cellule contenant un électrolyte à base de fluorure (HF). Cet acide provoque la dissolution du silicium, ce qui donne lieu à une structure poreuse bien définie dans certaines conditions expérimentales (concentration de [HF], densité de courant J , température et lumière).

Les paramètres d'anodisation (densité de courant J et composition de l'électrolyte) sont optimisés (en fonction du type de substrat de silicium utilisé) pour produire des monocouches de silicium poreux avec des surfaces spécifiques et des tailles des pores bien définies.

En effet la porosité, la taille des pores et la surface spécifique du silicium poreux sont les trois principales caractéristiques qui définissent sa morphologie.

I.4.2.1. Les cellules d'anodisation :

➤ Cellule d'anodisation simple

Dans la cellule « simple bain », une face de la plaquette de silicium est en contact avec une anode de cuivre et l'autre face avec un électrolyte dans lequel une électrode de platine ou d'or plonge (cathode) [9], comme le montre la figure I.10.

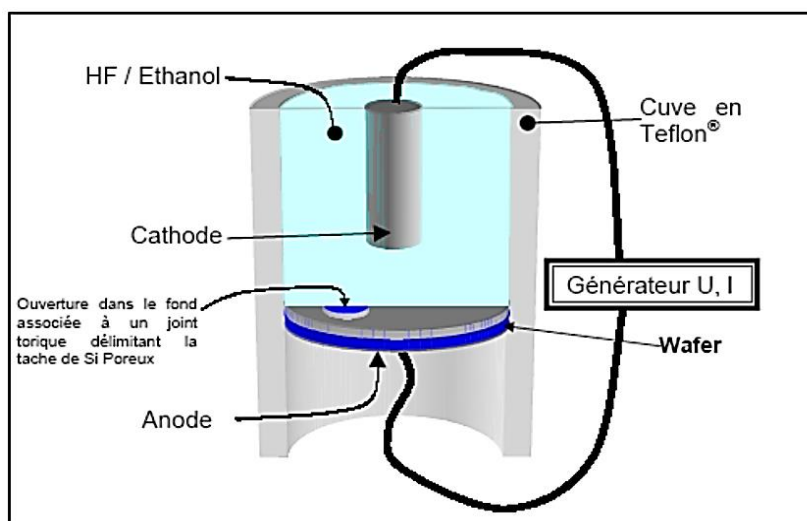


Figure I.10 : Vue schématique en coupe d'une cellule d'anodisation simple pour la réalisation de tâches de silicium poreux [31].

➤ **Cellule d'anodisation à double réservoir**

Dans la cellule « double bain », les deux faces sont en contact avec des électrolytes dans lesquelles deux électrodes plongent. L'établissement d'un courant entre les deux électrodes déclenche le processus d'anodisation [9] comme le montre la figure I.11.

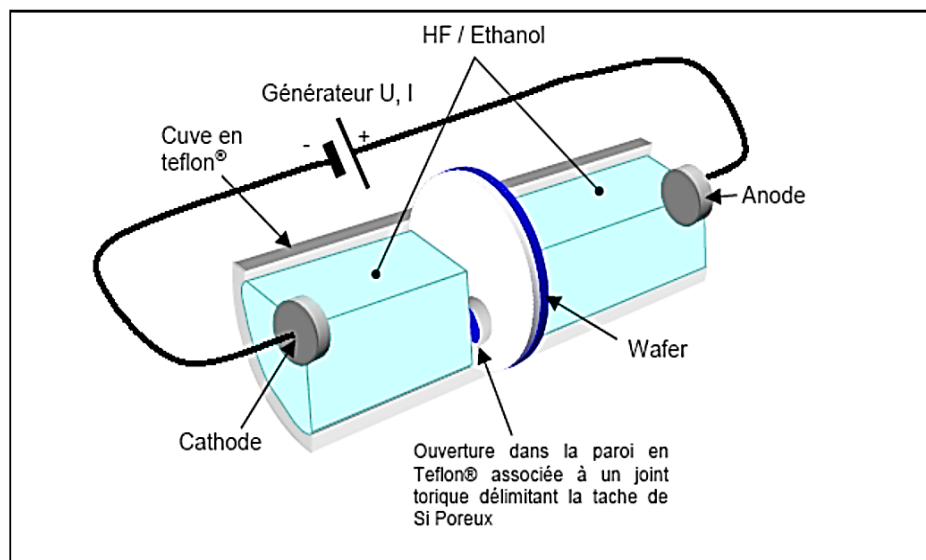


Figure I.11 : Vue schématique en coupe d'une cellule d'anodisation à double réservoir pour la réalisation de taches de silicium poreux [31].

I.4.3. Caractéristique de dissolution du Si et formation des pores :

L'anodisation électrochimique du silicium en milieu acide HF conduit, selon les conditions de densité de courant et concentration en acide, à une dissolution homogène ou localisée entraînant la formation de pores au sein du matériau [23].

➤ **Caractéristique I(V)**

La propriété I(V) d'une interface silicium-électrolyte est similaire à une cellule à diode Schottky, qui a de nombreux points différents, de sorte que la modélisation d'une interface silicium-électrolyte est difficile.

L'étude de l'anodisation du silicium montre que sous polarisation cathodique, le silicium est stable quel que soit son type, n ou p. La seule réaction se déroulant est la réduction des molécules d'eau libérant de l'hydrogène gazeux. La dissolution du silicium n'intervient que sous polarisation anodique pour le silicium de type p, sous polarisation anodique et éclaircissement pour

le silicium de type n. les caractéristiques courant-tension du système silicium-électrolyte HF représentées sur les figures suivantes (Figure I.12 et Figure I.13) :

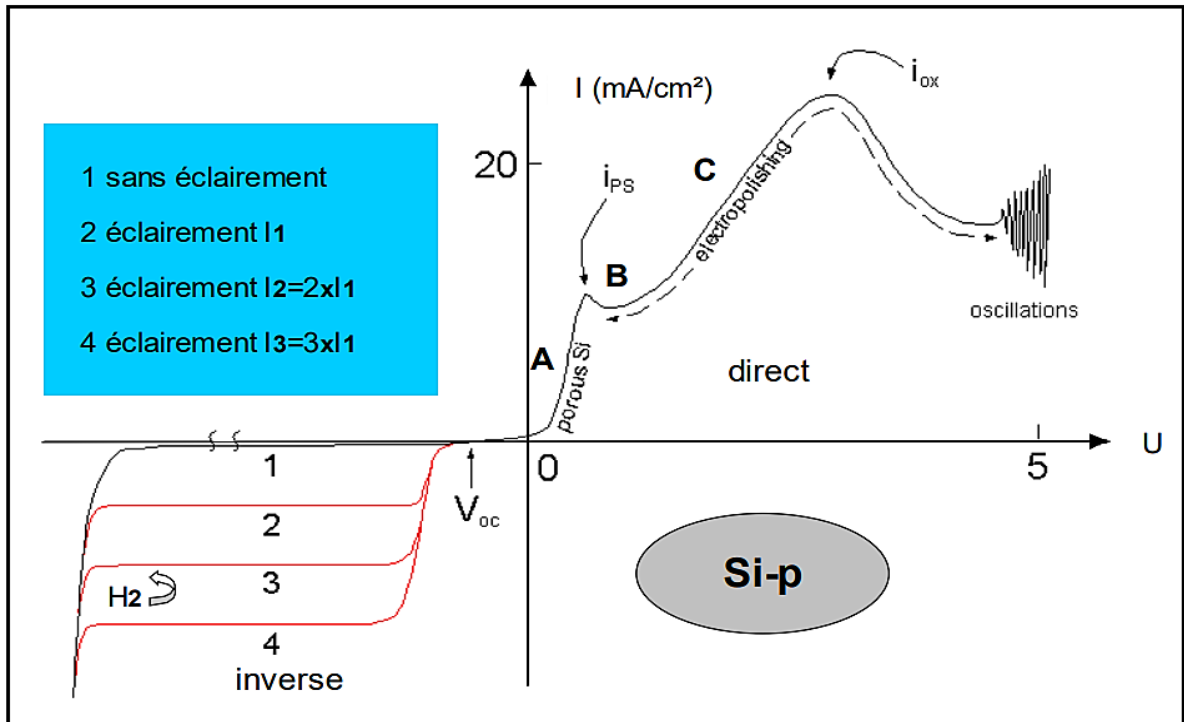


Figure I.12 : Caractéristique densité de courant-tension relative à l'anodisation de silicium de type p dans HF [23].

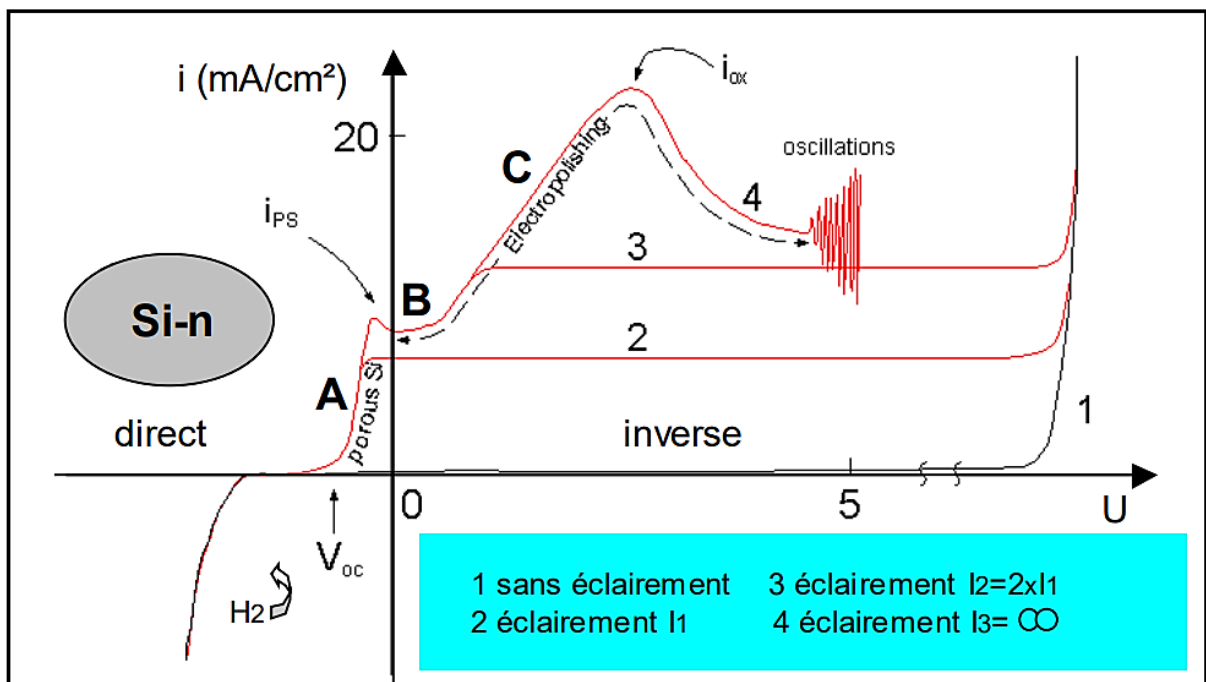


Figure I.13 : Caractéristique densité de courant-tension relative à l'anodisation de silicium de type n dans HF [23].

Suivant le potentiel, on distingue trois régions :

Région A : pour les faibles potentiels, le courant varie généralement de façon exponentielle avec la tension, avec une pente de 60 mV/décade environ. C'est dans cette région que se forme le silicium poreux.

Région C : pour les forts potentiels, on atteint le régime d'électro polissage du silicium et donc la disparition de la couche poreuse. L'électro polissage est la conséquence de la formation d'un oxyde anodique à la surface du silicium, oxyde ensuite dissout par l'acide HF.

Région B : elle constitue une zone de transition entre le régime de formation de silicium poreux et le régime d'électro polissage du silicium [23].

I.4.4. Paramètres de fabrication de silicium poreux :

Une description complète du silicium poreux nécessite la connaissance de caractéristiques spécifiques [32], telles que la porosité, la texture et la taille des pores, Celles-ci sont souvent liées à plusieurs paramètres dont les plus importants sont :

- La température
- La densité du courant appliquée
- La concentration en acide fluorhydrique
- La nature et le niveau du dopage du semi-conducteur
- Le temps d'anodisation

I.4.5. Les différents types de silicium poreux

Le silicium poreux est formé lors d'une attaque électrochimique du silicium dans une solution à base d'acide fluorhydrique et d'éthanol.

Cette attaque est contrôlée par la valeur de la densité de courant ou le potentiel traversant le wafer de silicium. Différentes morphologies de porosité sont obtenues selon le type et le dopage du substrat de silicium [1, 33].

I.4.5.1. Le silicium macro-poreux

Le silicium macroporeux est obtenu avec des substrats de silicium de type n faiblement dopé placé dans l'obscurité [23]. Dans ce cas, lors de l'application de la tension d'anodisation,

il se forme un contact de type Schottky polarisé en inverse à l'interface du silicium et de la solution de HF et la densité de courant est faible [6, 34].

En ajustant la densité de courant, les pores sont colonnaires, perpendiculaires à la surface du substrat. Leur diamètre varie entre 0,1 et 1 μm (Figure I.14) et peut atteindre plusieurs microns si des techniques de masquage sont utilisées [23].

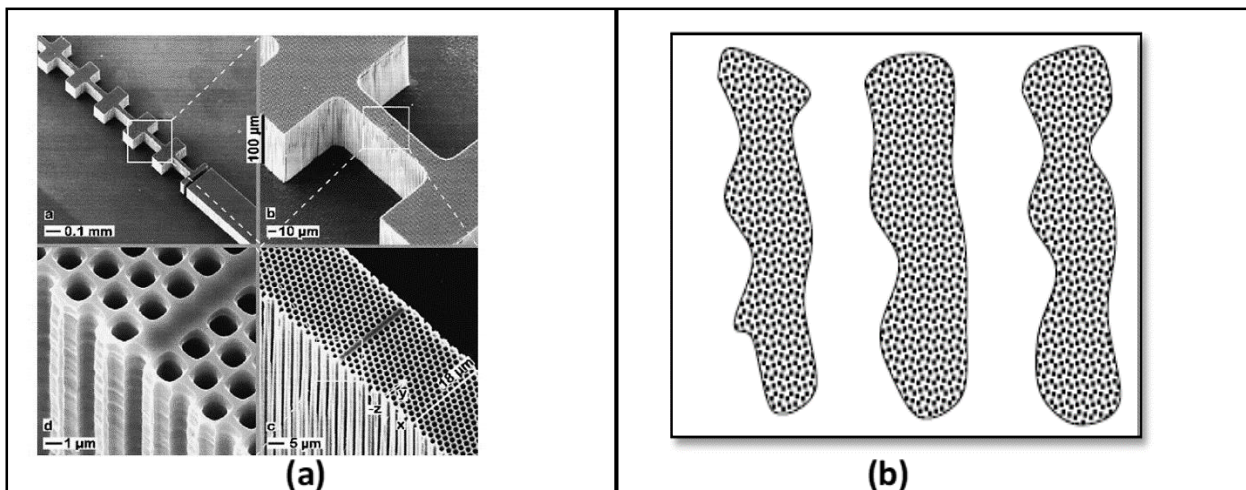


Figure I.14 : (a) : Défaut dans un cristal photonique constitué de silicium macroporeux [23], (b) : Représentation de la structure du Silicium macroporeux (\varnothing des pores $\sim 0,1$ à $1 \mu\text{m}$) [34].

I.4.5.2. Le silicium nano-poreux

Le silicium nano-poreux est obtenu à partir de substrat de silicium de type p faiblement dopé. Il peut également être obtenu à partir de type n faiblement dopé et éclairé [1]

Sa structure est assimilable à un arrangement aléatoire de nano-cristallites de silicium à dominante sphérique, de rayon compris entre 1 et 5 nm (Figure I.15), et séparées par des pores de même taille.

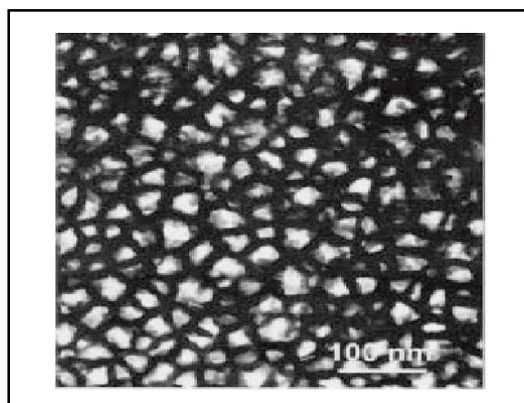


Figure I.15 : structure du silicium nano-poreux [23].

I.4.5.3. Le silicium méso-poreux

Silicium de type p^+ ou n^+ fortement dopé est utilisé pour la gravure. Les couches de silicium méso-poreux sont constituées de longs pores parcourant perpendiculairement à la surface du substrat. Le diamètre type des pores est entre 10 et 100 nm [1] (Figure I.16).

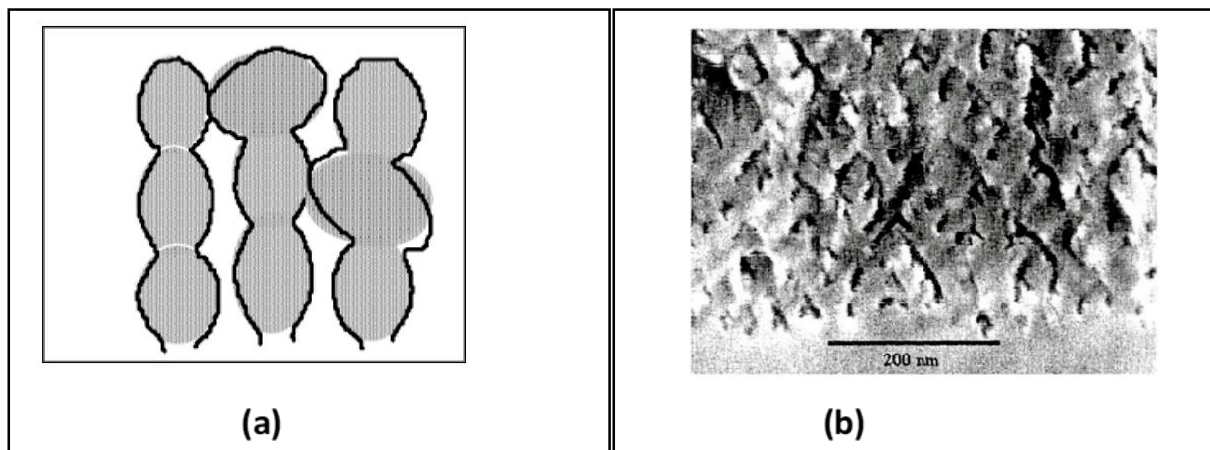


Figure I.16 : (a) : Représentation de la structure du silicium méso-poreux (\emptyset des pores ~ 10 à 100 nm) [34]. (b) : Silicium méso-poreux obtenu pour une forte densité de courant d'anodisation (50 mA/cm^2) [23].

I.4.6. Propriétés structurales du silicium poreux

I.4.6.1. La porosité :

La porosité est un facteur essentiel dans la catégorisation des matériaux poreux, qui dépend principalement d'un substrat déterminé par le couple courant anodisation-concentration d'acide fluorure HF. La porosité est définie comme la proportion volumétrique d'air par rapport au volume total.

Ces deux variables ont des effets différents sur la porosité : pour une concentration d'acide donnée (figure I.17), plus la densité de courant est élevée, plus la porosité est élevée ; pour une concentration d'électrolyte donnée, plus la densité de courant est faible, plus la porosité est faible. La gravimétrie peut être utilisée pour déterminer la porosité (p) à l'aide de la formule suivante :

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \quad (\text{I. 1})$$

Où: m_1 et m_2 sont la masse de l'échantillon avant et après la création de la couche poreuse.

m_3 est la masse après dissolution complète de la couche poreuse de silicium dans la soude[27].

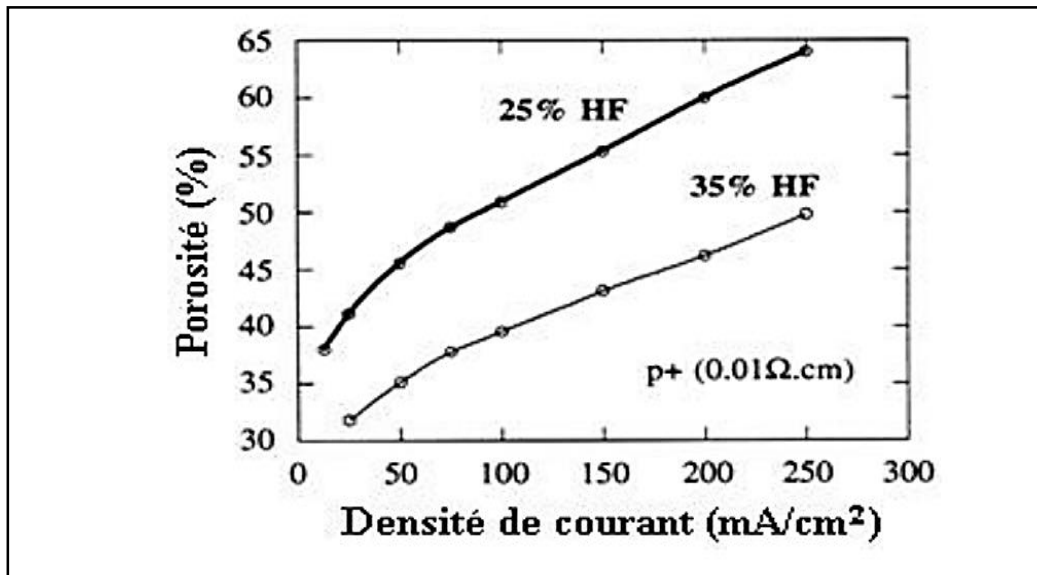


Figure I.17 : variation de la porosité en fonction de la densité de courant obtenue pour deux concentration en acide fluorhydrique sur un substrat de type p^+ [14].

I.4.6.2. L'épaisseur :

L'épaisseur est proportionnelle à la durée du temps d'anodisation. Elle est donc contrôlée en contrôlant le temps d'anodisation. La figure I.18 montre que dans le cas des substrats de type p, l'épaisseur de l'échantillon est directement déterminée à l'aide d'un profileur qui utilise une pointe pour déterminer la différence de niveau entre le haut et le bas de la couche poreuse sur la moitié de l'échantillon qui a été dissous dans la soude, ou indirectement par la simulation du spectre de réflectance. On peut aussi déterminer l'épaisseur par microscopie électronique à balayage [2,5].

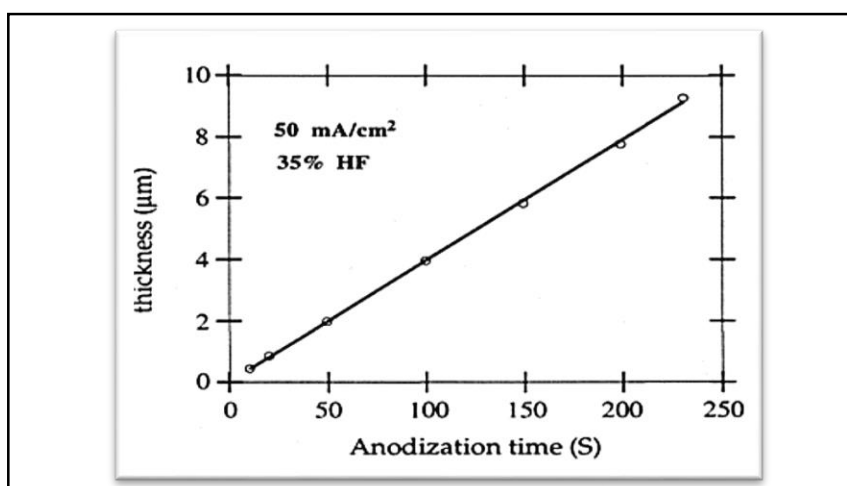


Figure I.18 : Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation, dans le cas du silicium de type p ($1\Omega.cm$) [14].

I.4.6.3. Surface spécifique du silicium poreux :

Surface spécifique Le silicium poreux possède une très grande surface intérieure spécifique. La surface spécifique est définie comme le rapport entre la surface de développement et le volume de la couche. (La figure I.19) montre le changement de la surface spécifique du matériau poreux de type p avec la porosité. On note que la surface interne du matériau est très grande, environ $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, la porosité est de 75% [5, 35].

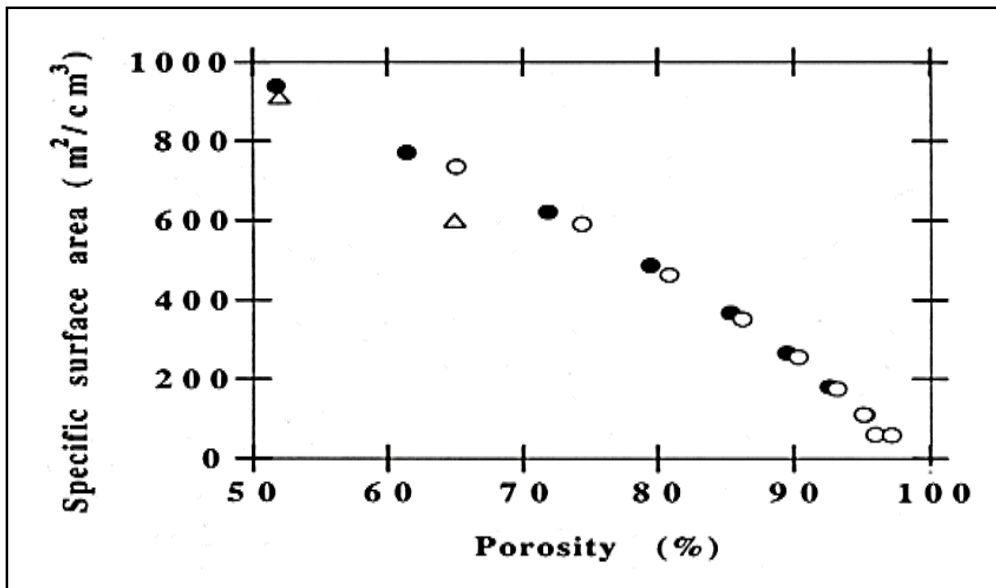


Figure I.19 : Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux échantillons ayant la même épaisseur ($1 \mu\text{m}$) et une porosité de départ de : 51% et 65% [35].

I.5. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons résumé quelques résultats théoriques et expérimentaux qui nous seront d'une très grande utilité, dans les chapitres suivants, pour la réalisation et la validation de notre simulation de l'interaction HF sur Silicium via la méthode de monte Carlo cinétique.

Chapitre II

*Numérisation de la
structure cristalline
du Si (100) type p*

Le Système Cristallin Si-B orienté (100)

➤ PARTIE I : Silicium cristallin Si (100)

II.1. Introduction

La structure cristalline (ou structure d'un cristal) donne l'arrangement des atomes dans un cristal. Ces atomes se répètent périodiquement dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. Elle est complètement décrite par les paramètres de maille du cristal, son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans l'unité asymétrique la maille.

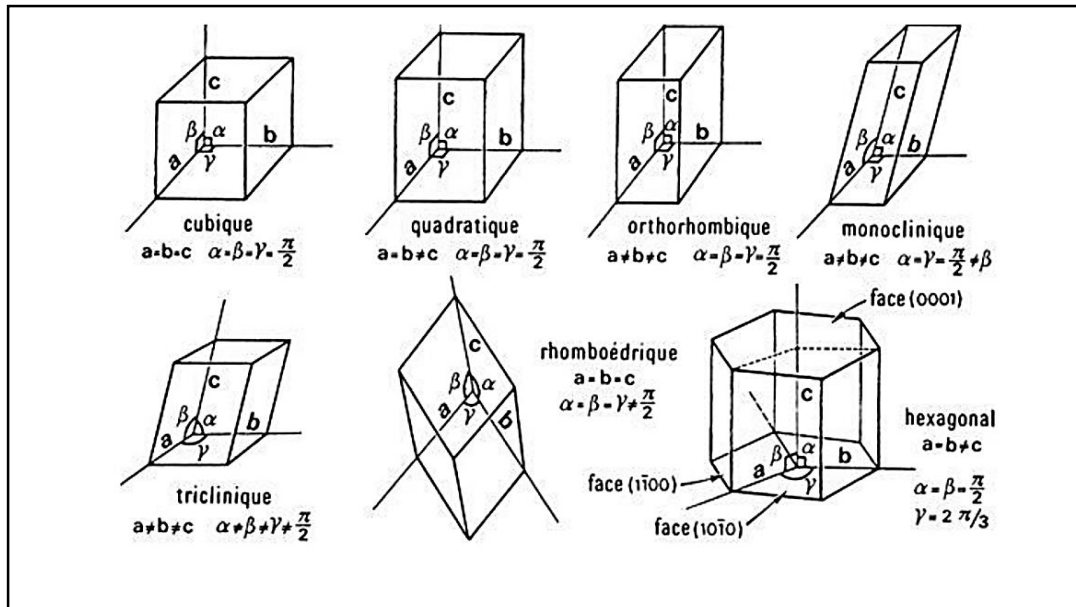


Figure II.1: Les 7 systèmes cristallins [36].

Structure du silicium cristallin « la maille élémentaire »

La base de la maille primitive est formée de deux atomes identiques placés en (000) et $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ est associée à chaque nœud. La maille élémentaire conventionnelle contient huit atomes. On ne peut pas obtenir une maille primitive pour la base du silicium avec un seul atome.

La liaison de type tétraédrique de la structure cristalline du silicium est représentée dans la (figure II.2). Chaque atome de silicium possède quatre plus proches voisins et douze seconds plus proches voisins.

La structure de silicium résulte des liaisons covalentes de type sp^3 que l'on trouve dans la colonne IV du tableau périodique.

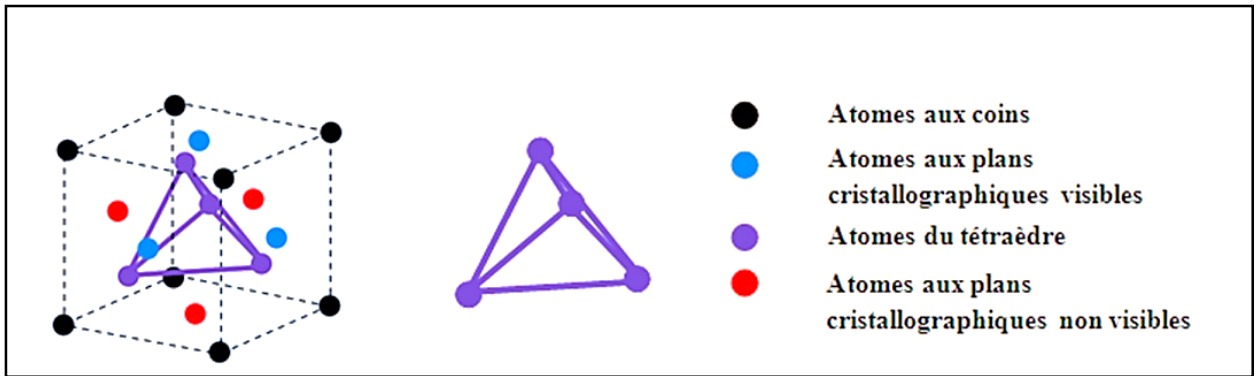


Figure II.2: (a) : Structure diamant (b) : schéma des liaisons tétraédriques au sein de la structure diamant [22].

Orientations cristalline et indices de Miller

Pour permettre une représentation et une classification simple des différents plans contenus dans le réseau cristallin, on utilise généralement les indices de Miller (figure II.3) associés à ces plans.

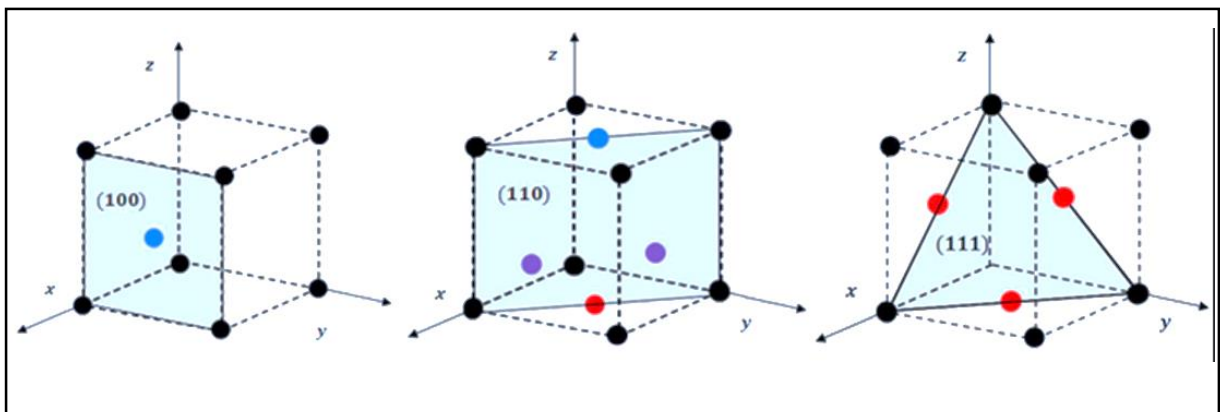


Figure II.3: La position des trois plans cristallographiques de base (100), (111) et (110) du silicium [22].

II.2. Maillage de la structure cristalline Si (100)

La qualité du maillage utilisé en simulation est cruciale pour la convergence de la simulation et la validité de la solution. Ce chapitre présente une méthodologie pour générer des maillages de calcul à partir d'une structure cristallographique donnée [37].

II.2.1. Projection de la structure « Si » diamant (3D) en « Si » (100) (2D)

Pour commencer la numérisation on choisit le plan cristallin qui doit être conforme à l'étude théorique et expérimentale. La figure II.4 montre la structure cristalline du silicium et sa projection sur le plan réticulaire (100), auquel nous nous intéressons.

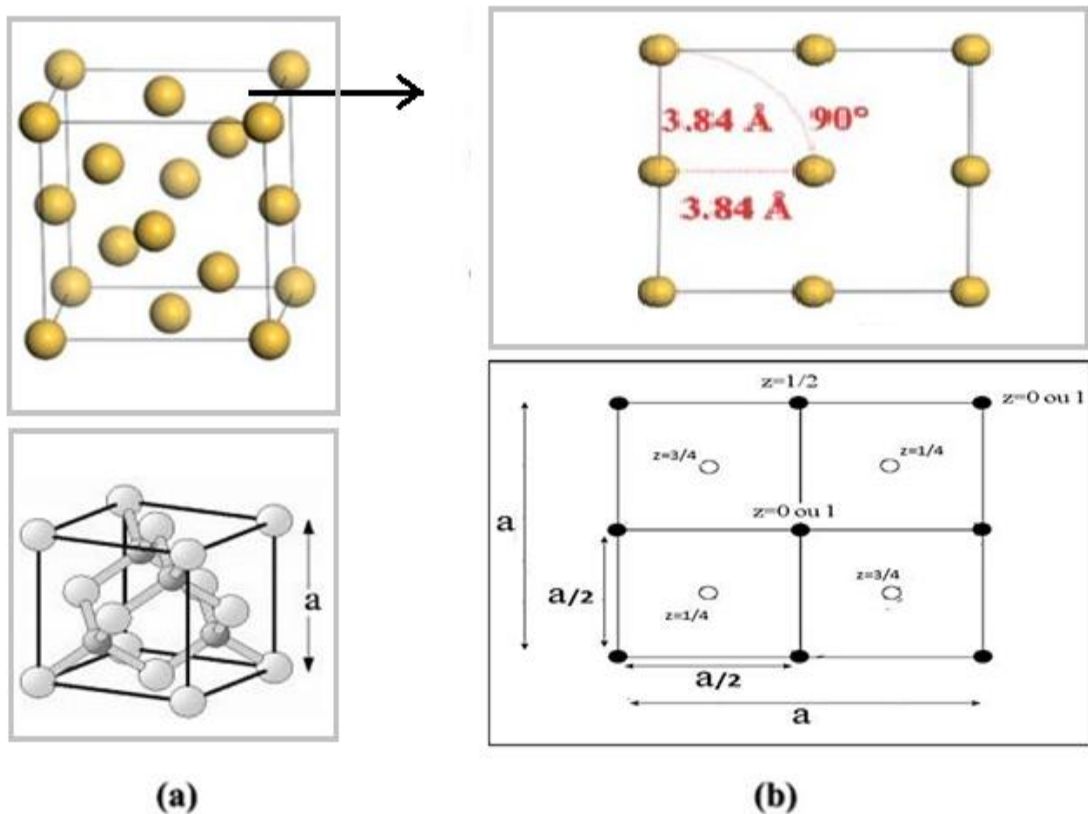


Figure II.4: projection de la structure diamant sur le plan (100). (a) Structure 3D (b) Plan (100) de la structure diamant avec les dimensions et coordonnées Z de ses nœuds.

II.2.2. Simplification de la Numérisation des Nœuds sur le plan (100) :

En remplaçant les atomes de mêmes coordonnées par le même symbole, l'image (1) devient l'image (2) sur la figure II.5.

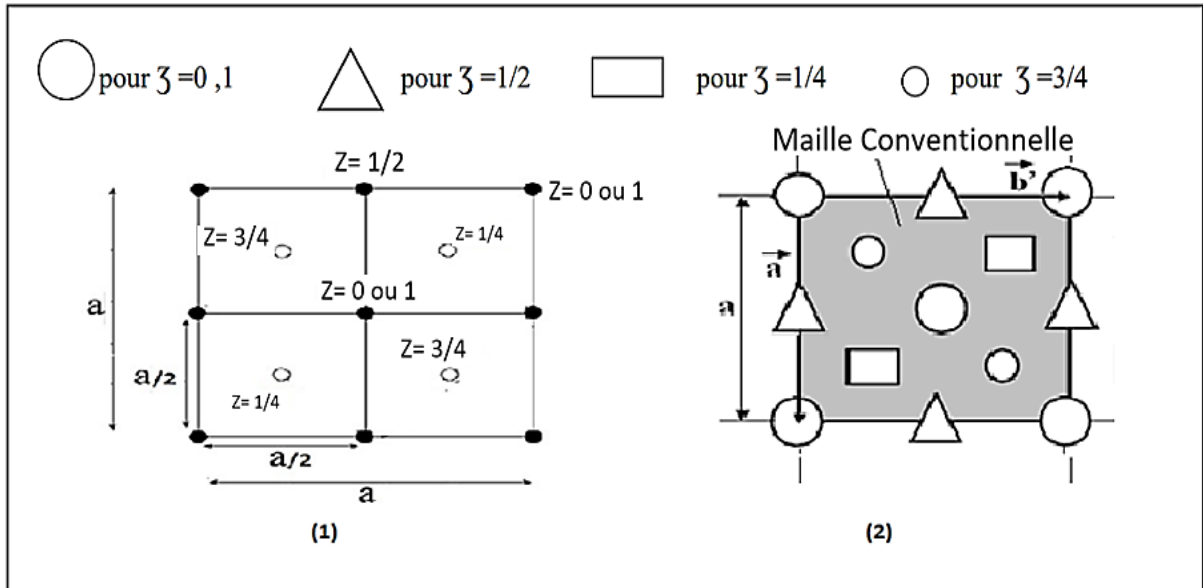


Figure II.5: Représentation simplifiée de la projection de la structure diamant du silicium sur le plan (100) [37].

La figure II.6 montre une représentation plane d'une maille élémentaire, sur le plan de projection (100), comme étant la maille de la plus basse multiplicité possible qui rend compte au mieux de la symétrie d'orientation de la structure étudiée.

On peut simplifier cette représentation reproduite sur la figure II.7: (a) en introduisant la notion de cellule qui est très semblable à celle de la maille avec la seule différence qu'une cellule fait apparaître l'emplacement des motifs, dits nœuds en cristallographie, au lieu des atomes eux-mêmes. Le fil conducteur de cette démarche proposée est de réduire la quantité d'information à manipuler sur machine en créant un ensemble de représentations simplifiées des données initiales, tout en préservant au mieux les caractéristiques du modèle étudié.

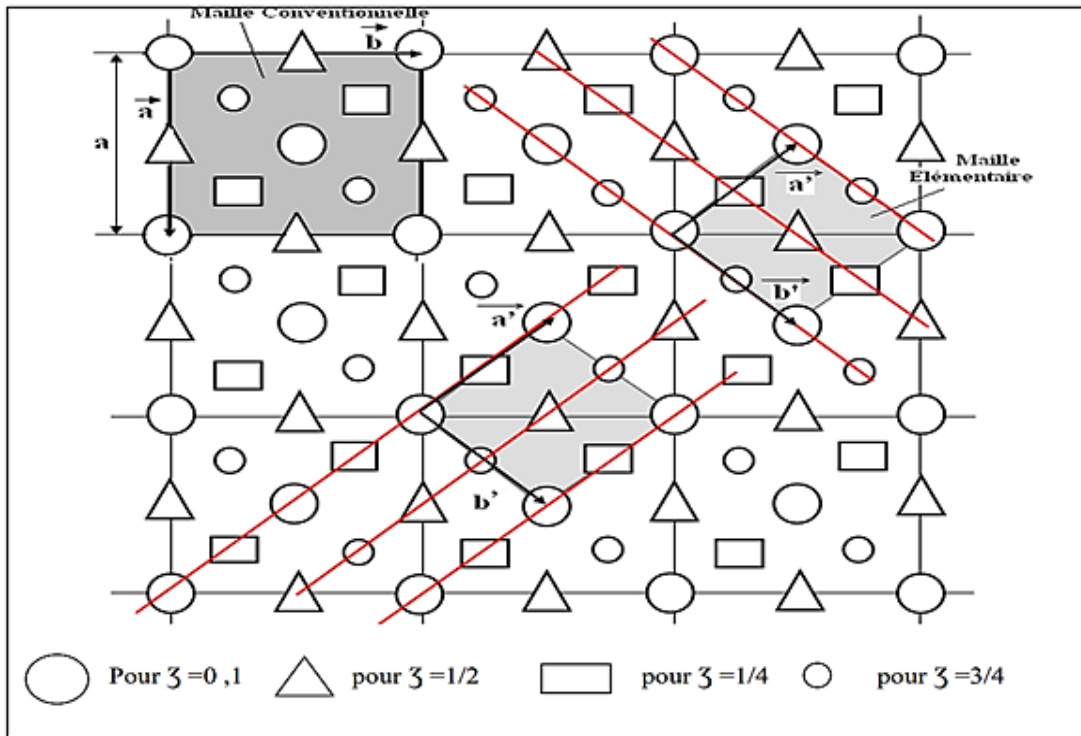


Figure II.6: Projection sur le plan (100) de la structure cristalline du silicium de paramètre de maille a . La période, le long de la direction [100], est de 4 plans de silicium dont les atomes sont schématisés par les symboles.

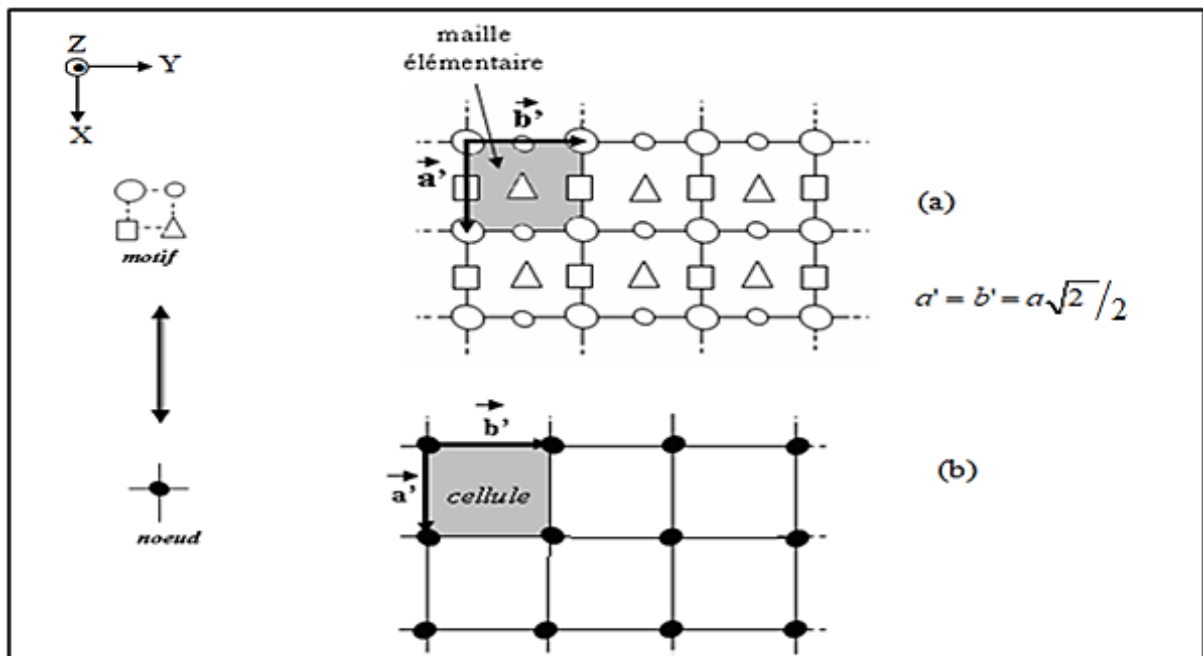
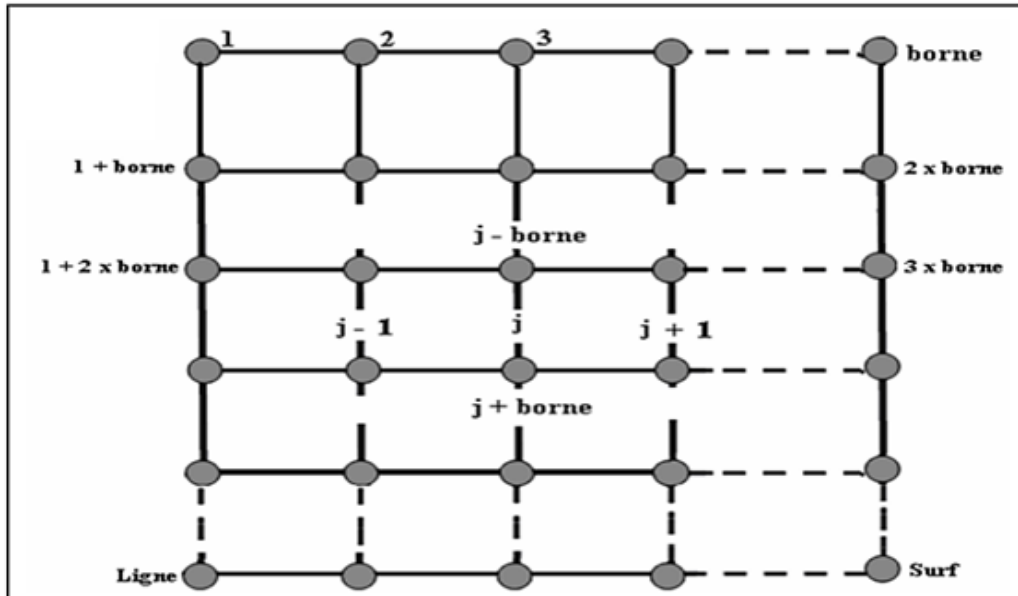


Figure II.7: (a) Maille construite à partir de la maille élémentaire par translation des vecteurs de base a' et b' . (b) cellule construite à partir d'une cellule élémentaire par translations des vecteurs de base a' et b' .

II.3. Système de numérotation des sites du réseau cristallin Si (100) :

Après avoir créé un maillage du Si (100), nous allons alors choisir un système de numérotation à affecter aux nœuds. Il s'agit d'une numérotation en ordre ascendant, comme le montre la figure II.8. Tout nœud est ainsi repéré par un doublet (Z, j) où « Z » désigne le numéro de la couche étudiée et « j » la position du nœud sur cette couche.



- Chaque Couche est definit par un Numero " Z "
- Chaque site sur la couche N° Z est definit par une coordonnée "j" allant de j=1 jusqu'à j=Surf .

<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>			<u>20</u>
<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>40</u>
<u>41</u>	<u>42</u>	<u>60</u>
.....
.....
.....
<u>361</u>	<u>362</u>
<u>381</u>	<u>382</u>	<u>400</u>

Exemple de coordonnées de sites "j" allant de j=1 jusqu'à j=400 sites, sur une couche Z=Surface (Z=9).

Figure II.8: Présentation de la forme de numérotation de la surface Si (100) de notre simulateur avec exemple de dimension 20x20 sites.

Cette exemple de numérisation, de deux coordonnées (Z, J) pour la description de tout le volume du cristal, nous permet de minimiser l'utilisation de l'espace mémoire du PC lors de la programmation du modèle et afin de pouvoir prévoir facilement son extension pour d'autres applications.

II.3.1. Conditions aux limites périodiques

En général, les systèmes simulables sont de taille limitée. Le nombre maximum d'atomes que l'on peut considérer dans la simulation est de l'ordre de quelques millions. Cette taille est exceptionnelle et supérieure, d'au moins deux ordres de grandeur, aux tailles des systèmes actuellement simulés. C'est la capacité mémoire et la puissance des ordinateurs qui limitent cette taille. De nombreuses propriétés sont difficiles ou impossibles à étudier sur de petits systèmes. La meilleure façon de contrôler les effets de taille est de prendre une géométrie carrée simulée cohérente avec les conditions aux limites périodiques.

Dans notre cas, pour conserver les propriétés du cristal infini, le cristal est en quelque sorte découpé en sections identiques, et le calcul de simulation peut porter sur une section, avec des conditions aux limites périodiques dans les directions latérales.

La figure II.9 montre ce principe par le fait que lorsqu'un atome sort de la section étudiée, un atome y rentre par le côté opposé.

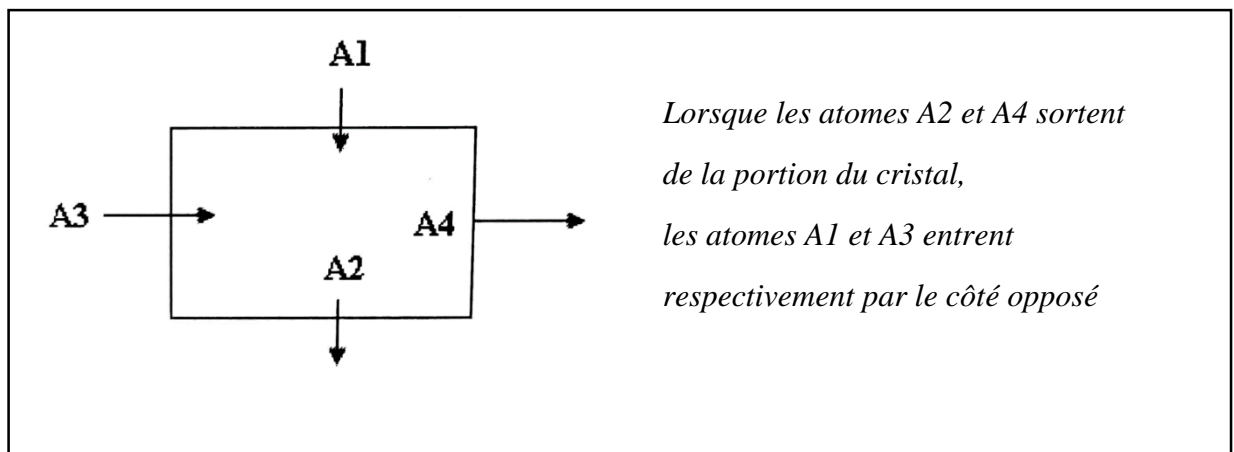


Figure II.9: Schéma montrant les conditions aux limites périodiques caractérisées par des sauts entrant et sortant dans une section du cristal.

II.3.2. Numérisation de plus proches voisins (1^{er} et 2^{eme} voisins) :

Afin de reguler des mécanismes impliquant des espèces appartenant à des couches différentes, il pourra être utile de définir des voisins inter couches. Nous nous limiterons dans ce travail de mémoire à V1(1), V1(2), V1(3),V1(4) : les 4 sites, premiers plus proches voisins du site choisi et V2(1), V2(2),...V2(12), et les douzes 2^{eme} voisins du site choisi. Il faut noter que ces voisins ne sont valables que pour des Silicium et Bore en positions cristallines: ce sont ici des « voisins atomiques » et non des cellules voisines.

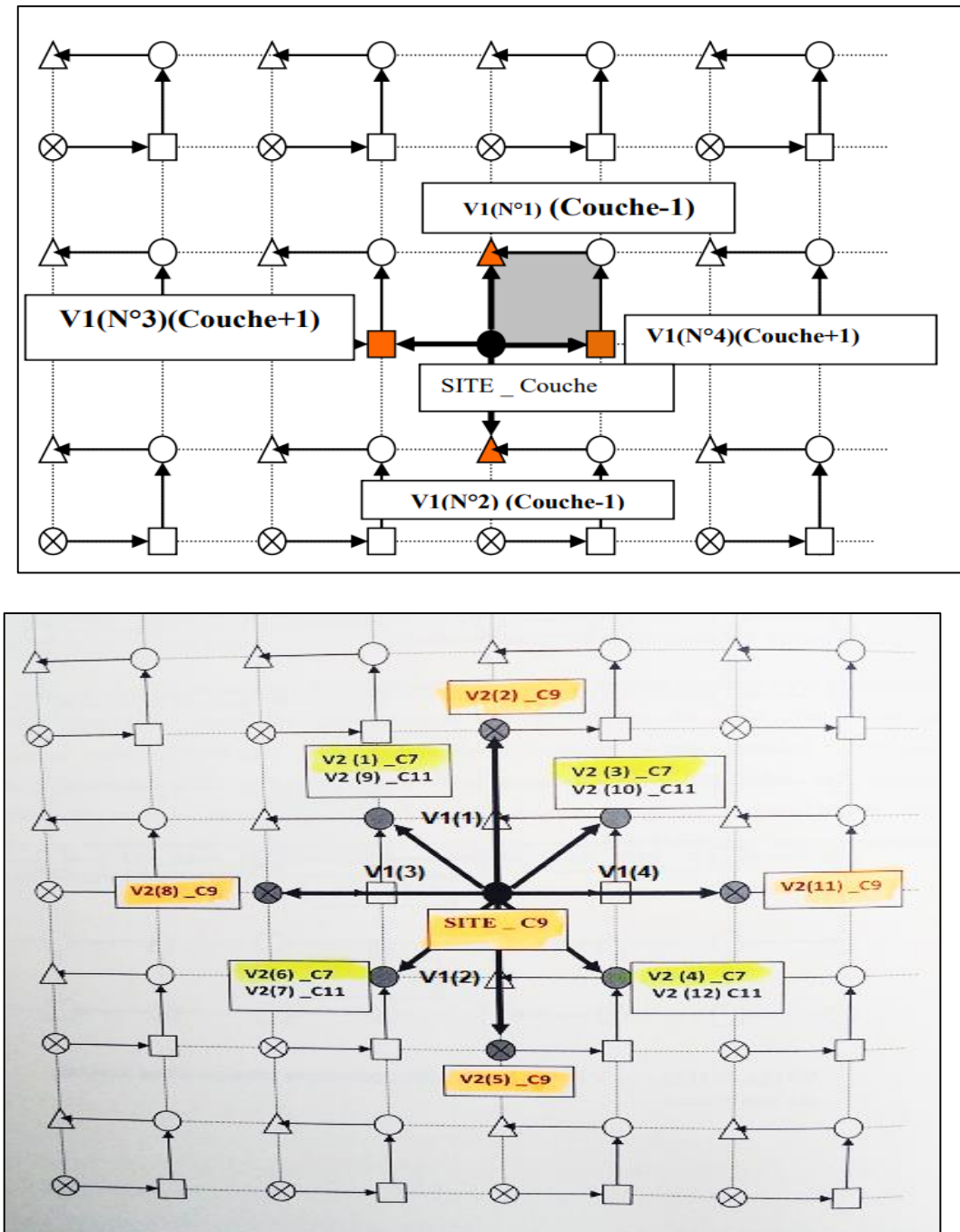


Figure II.10: Schéma représentant la position des 1^{er} et 2^{eme} voisins d'un site étudié.

Ainsi ce type de voisinage sera uniquement utile pour des mécanismes intra cristallins comme les migrations. Pour les autres mécanismes inter couches, on pourra utiliser les voisins intra couche en faisant simplement varier le numéro de couche.

II.4. Système de numérotation des liaisons de silicium cristallin Si(100) dans le réseau :

Toute succession de couches, groupées de manière à ce que les atomes soient contraints d'occuper un espace minimum, produit un groupement compact. La figure II.11 montre la structure du réseau de silicium comme une séquence indéfinie de quadruplets : 1-2-3-4 couches normalement fusionnées dans la direction [100].

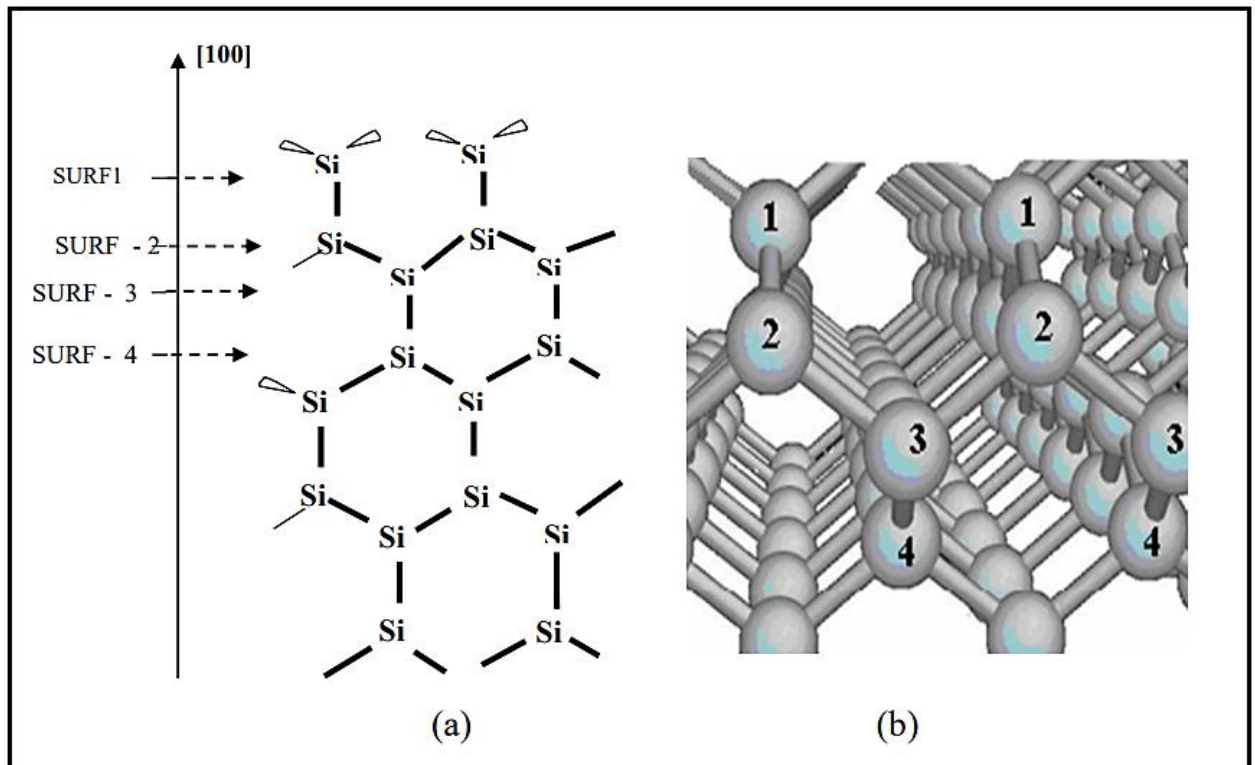


Figure II.11: Enchaînement des atomes de silicium dans un assemblage compact de couches de périodicité quatre (a) schéma en 2D (b) Vue en 3D.

En d'autres termes, il existe quatre possibilités pour l'arrangement compact d'atomes d'une même coque ayant la même orientation de liaison. Les atomes de la couche de base détectent l'orientation des liaisons déduites des premières au moyen d'une rotation de $\pi/2$ autour de l'axe de symétrie normal au plan (100).

II.4.1. Liaisons pendantes d'un atome du substrat :

Numérisation de la géométrie tétraédrique d'un Atome de Si (3D)

la forme schématisée après projetant la géométrie tétraédrique du Silicium sur le plan (100)

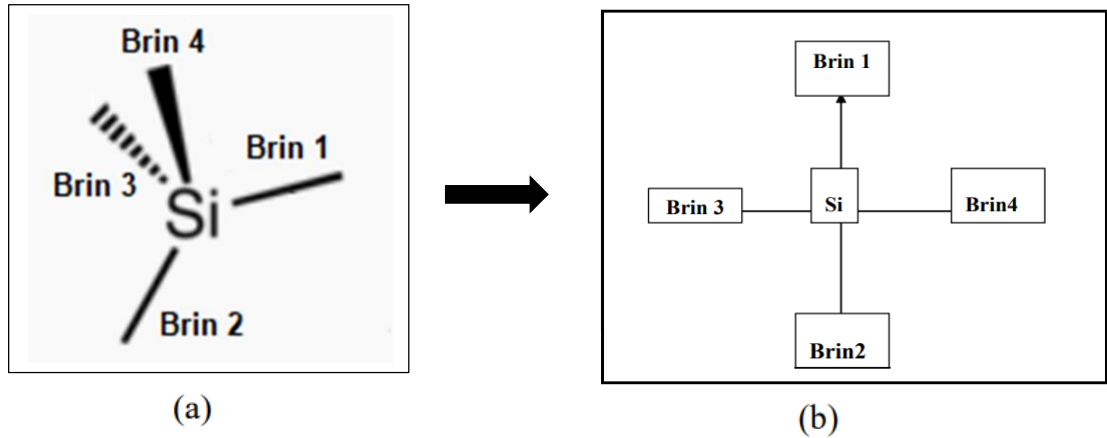


Figure II.12: (a) La numérisation s'effectue en affectant un nom « Brin » et « numérotation » à chaque liaison pendante de l'atome de silicium ayant la géométrie tétraédrique. (b) projection de la géométrie tétraédrique du Silicium sur le plan (100).

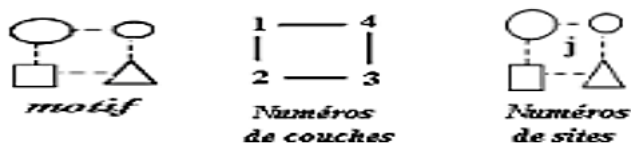
Les deux liaisons formées avec la couche sous-jacente à la surface sont nommées « Brin1 et Brin2 ». Les deux liaisons indépendantes au-dessus de la surface de silicium sont nommées « Brin3 et Brin4 ».

II.4.2. Orientation des liaisons sur les différentes couches de silicium

II.4.2.1. Types de la couche et du site :

Les quatre dispositions spatiales des liaisons tétraédriques des atomes de Silicium vue dans la direction [100] sont résumées sur le tableau II.1. ces dispositions des atomes de silicium sont incluses dans notre simulateur.

avec :



Chapitre II : Numérisation de la structure cristalline du Si(100) type p

Couche	Type de du site	Configuration en 3D du Site « j »	Configuration en 2D du Site « j »
Surface-1	Type1 Brin1= +y Brin2= -y Brin3= -x Brin4= +x		
Surface-2	Type2 Brin1= +x Brin2= -x Brin3= +y Brin4= -y		
Surface-3	Type1 Brin1= -y Brin2= +y Brin3= +x Brin4= -x		
SurFace-4	Type1 Brin1= -x Brin2= +x Brin3= -y Brin4= +y		

Tableau II.1 : Les quatre dispositions spatiales des liaisons tétraédriques des atomes de Silicium vue dans la direction [100] sur chacune des couches en assemblage compact :1-2-3-4

Nous avons introduit dans le simulateur le concept de « type de site » en fonction de l'orientation de chaque liaison pendante, appelée « Brin », car le tableau II.1 montre que les liaisons pendantes dans le réseau de silicium diffèrent en orientation selon le nombre de couches.

Pour démarrer la simulation Monte Carlo, il faut d'abord déterminer la configuration initiale des atomes du réseau de silicium.

II.5. Système de numérotation des configurations de silicium cristallin Si(100) dans le réseau :

Chaque atome de silicium du réseau cristallin est noté " Si_{1234} " pour décrire son édifice de coordination dans le réseau. L'atome étudié dans le réseau est référencé par la lettre « Si », tandis que les quatre indices b1, b2, b3 et b4 désignent ses atomes de coordinations (1^{er} voisins). Ces indices ne signalent que l'occupation par les atomes de silicium ou le vide (sites vacants) du site voisin. Les détails de lecture de quelques-unes des 320 configurations utilisées dans notre code sont présentés dans le tableau II.2.

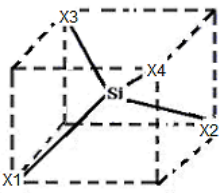
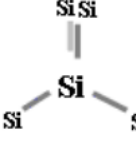
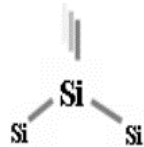
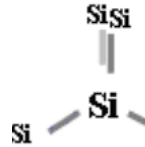
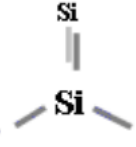
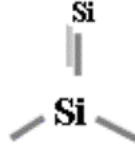
<p>CONFIGURATIONS</p> 						<p>(Si) Interstitial</p>
<p>Numérotation $Si_{b_1b_2b_3b_4}$</p>	<p>Si_{1234} = Si_{SSSS}</p>	<p>Si_{SSVV}</p>	<p>Si_{SVSS}</p>	<p>Si_{VVS}</p>	<p>Si_{VVVS}</p>	<p>Si_{VVVV}</p>
<p>LECTURE</p>	<p>Atome «Si» quatre fois lié au réseau de silicium (Quatre 1^{er} voisins « Si »)</p>	<p>Atome «Si» deux fois lié au réseau de silicium (Deux 1^{er} voisins « Si »)</p>	<p>Atome «Si» trois fois lié au réseau de silicium (Trois 1^{er} voisins « Si »)</p>	<p>Atome «Si» une fois lié au réseau de silicium (Un 1^{er} voisin « Si »)</p>	<p>Atome «Si» une fois lié au réseau de silicium (Un 1^{er} voisin « Si »)</p>	<p>Atome «Si» en interstitiel (Aucun 1^{er} voisin « Si »)</p>

Tableau II.2 : La règle de numérisation et de lecture des configurations d'occupation des sites du réseau de silicium Si (100).

II.5.1. Liste des Configurations des Sites occupés par le Silicium :

Le nombre de configuration obtenues dans le réseau de silicium orienté (100) quand les 4 brins du silicium sont soit Occupés soit par le silicium « Si » soit Vide « V » peuvent être obtenues par la relation arithmétique définissant la permutation de 2 éléments su 4 brins qui est : 4^2 (16), Sachant que le brin Vide est généralement occupé par l'Hydrogène de saturation

Nature de la configuration dans le réseau de Si (100)	Les configurations	Configurations : cas de remplacement de V par H	Nombre de configuration 18
Si non lié :	SIVVVV	SIHHHH	1
Si-1xLié :	SISVVV, SIVSVV, SIVVSV, SIVVVS.	SISHHH, SIHSHH, SIHSHS, SIHHHS.	4
Si-2xLié :	SISSVV, SISVSV, SISVVS, SIVSSV, SIVSVS, SIVVSS.	SISSHH, SISHSH, SISHHS, SIHSSH, SIHSHS, SIHHSS.	6
Si-3xLié :	SISSSV, SISSVS, SISVSS, SIVSSS.	SISSSH, SISSHS, SISHSS, SIHSSS.	4
Si-4xLié :	SISSSS	SISSSS	1
Site vacant	V	V	1

➤ PARTIE II : Dopage du Silicium cristallin Si (100) par le Bore

II.7. Numérisation de la structure cristalline du Si (100) dopé avec le Bore

II.7.1. Distribution latérale du Bore sur la couche sous-jacente à la surface

Chaque structure de surface peut être expliquée par l'un de ces réseaux cinq de Bravais en 2D.

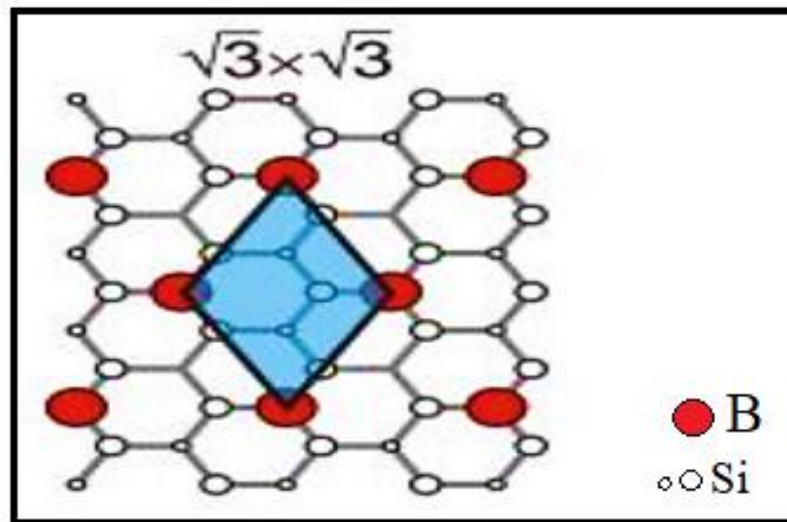


Figure II.13: Modèle Atomique représentant la reconstruction $B\sqrt{3}$ du bore dans le silicium cristallin orienté (100) [38].

Le Bore dopant le silicium présente une reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° sur Si(111) [38,39]. Cette reconstruction du silicium induite par la présence du bore a été mise en évidence par des expériences en RHEED (diffraction d'électrons rapides) et en spectroscopie Auger [40].

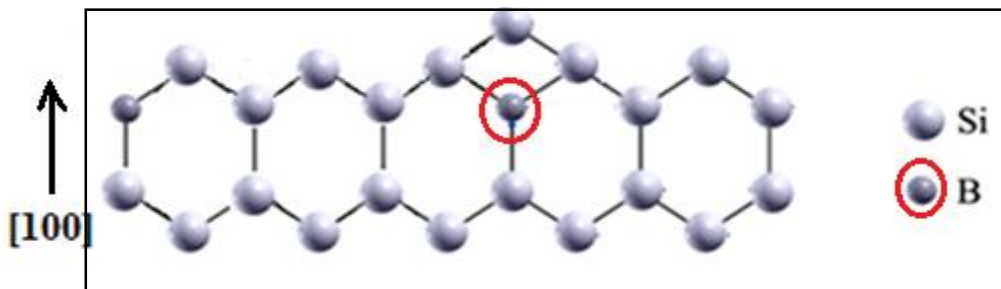


Figure II.14: Vue latérale schématique de la surface Si (100)-B.

Un arrangement périodique $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ d'adatoms (note parfois $B\sqrt{3}$) a été observé dans les premières images STM en résolution atomique de la surface [40]. La recherche d'un modèle atomique a suscité un grand intérêt pour cette surface [41,42]. Dans le cas de notre modélisation, la surface étudiée étant Si (100). La figure II.15 montre la position des atomes de bore dans l'orientation [100]. Les couches surface-1 et surface - 3 contiennent les atomes de bores, toutes les $\sqrt{3}$ fois le paramètre de maille du silicium. La structure est, donc celle de la cellule élémentaire de l'hexagonal, avec un angle de 30° de la base cristalline de la cellule.

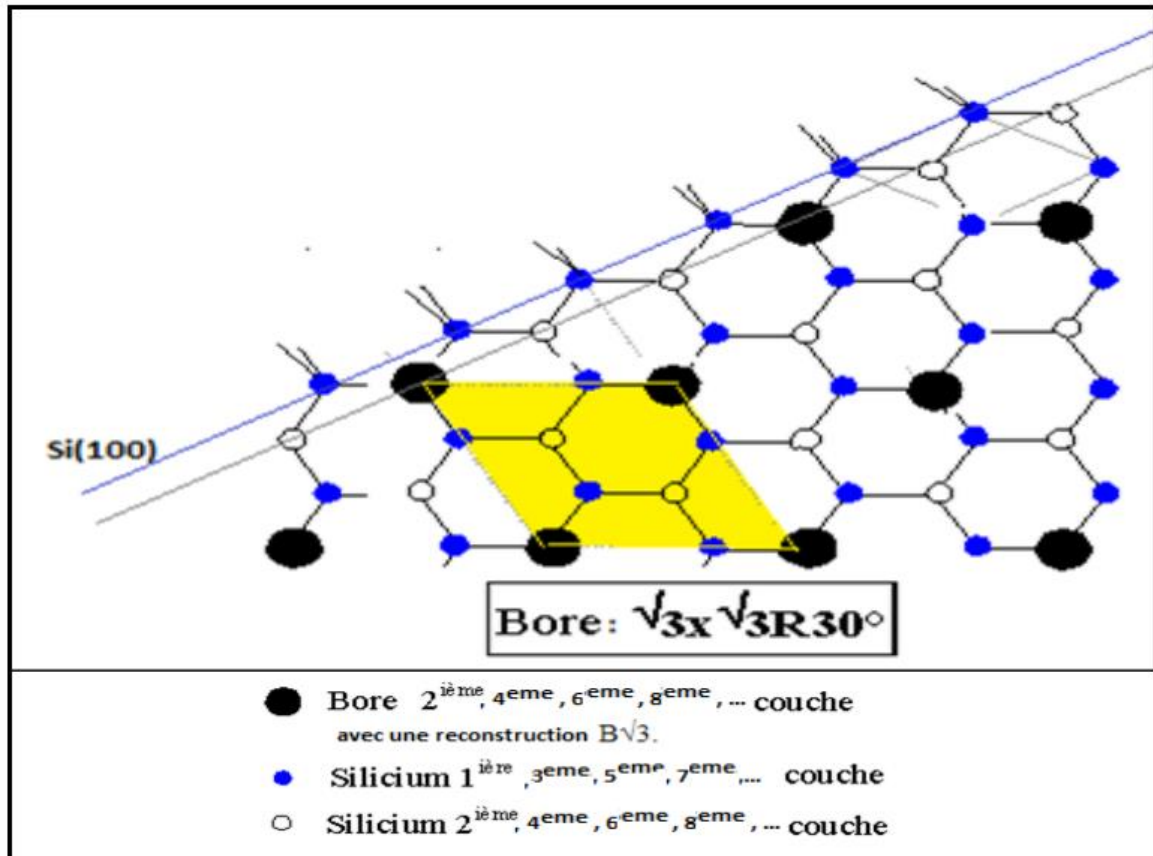


Figure II.15 : Modèle atomique de la reconstruction $B\sqrt{3}$ du Bore dans le Silicium cristallin orienté Si (100).

On peut remarquer que la plus forte liaison (liaisons covalentes) est celle entre un atome de silicium et un atome de bore dont l'énergie nécessaire pour dissocier ces liaisons (énergie de cohésion) est de l'ordre de 1.9 eV. Tandis que la liaison entre deux atomes de silicium est la plus faible (1.6 eV) [42,43].

II.7.2. Numérisation des Configuration de chaque site avant réaction

d'HF/ Si (100) :

Le nombre de configuration obtenues dans le réseau de silicium orienté (100) quand les 4 brins du silicium sont occupés soit par le silicium « Si » soit Vide « V » soit par le bore « B » peuvent être obtenues par la relation arithmétique définissant la permutation de 3 éléments sur 4 brins qui est : $4^3(64)$ configurations dont certaines sont schématisés sur la figure II.16 .

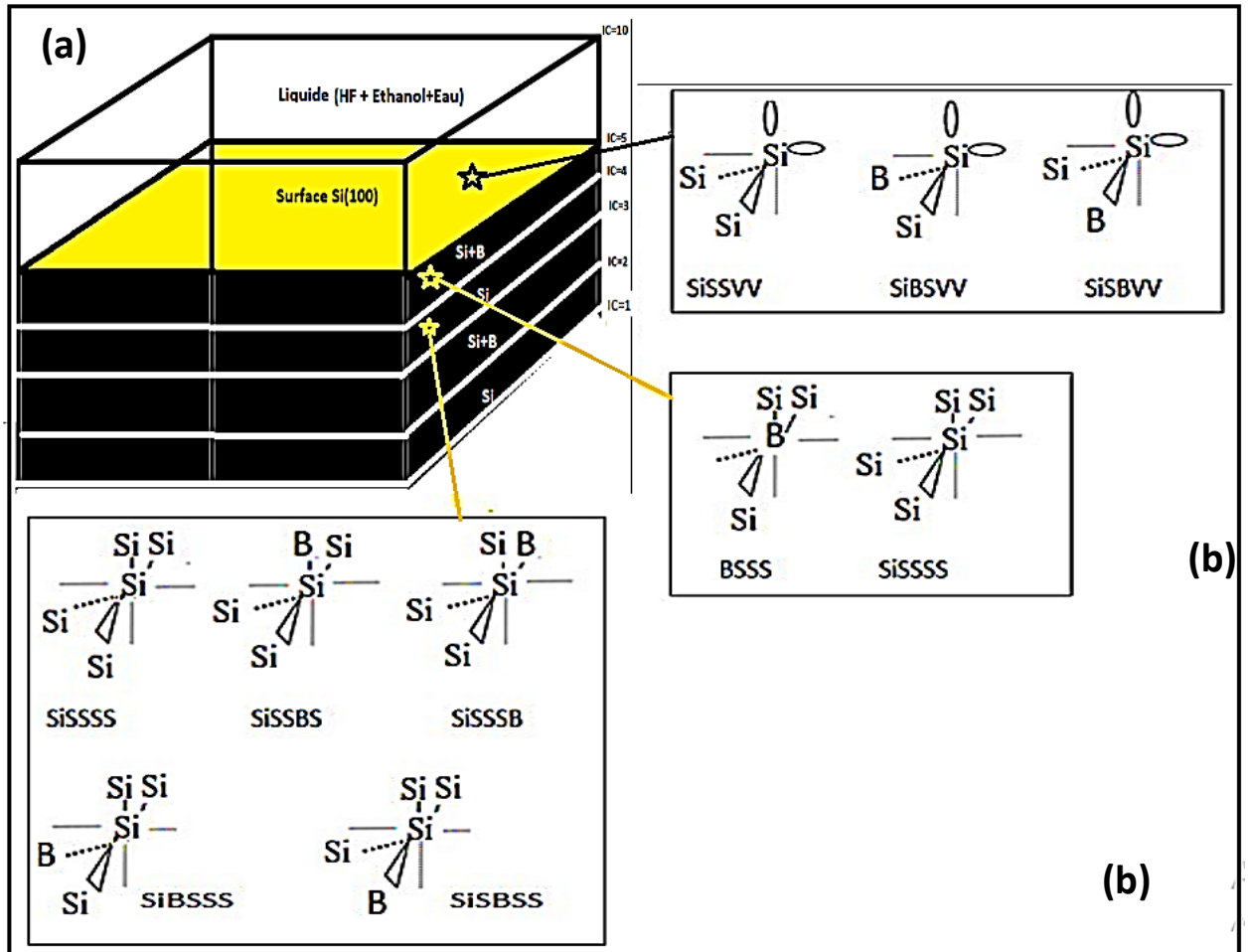


Figure II.16: (a) Présentation de la forme globale de l'enveloppe du réseau de silicium dopé p (avec du bore) numérisé. Exemple de dimension 20x20x10 sites de Si/B orienté (100).
 (b) Les configurations de chaque site en volume.

II.7.3. Liste des Configurations des Sites occupés par le silicium (100) dopé

Bore :

Sachant que le brin Vide est généralement occupé par l'Hydrogène de saturation, les 65 configurations reliant Si dopé B sont :

Nature de la configuration Si-B	Les configurations du Si(100) dope Bore	Nombre de configuration
Si-dopéB (1xLié) :	SIBVVV SIVVBV SIVBVV SIVVVB	4
Si-dopéB (2xLié) :	SIBBVV SIVBBV SIBSVV SIVBSV SIBVBV SIVBVB SIBVSV SIVBVS SIBVVB SIVSBV SIBVVS SIBSVV SIVSVB SIVSBV SIVVBB SIVVBS SISVVB SIVVSB	18
Si-dopeB (3xLié) :	SISBVS SIBBBV SIBSBV SIBBSV SISSVB SIBBVB SIBBVS SISVBB SIBSBV SISVBS SIBSSV SISVSB SIBSVB SIBSVS SIVBBB SIVBVB SIVBBS SIBVBS SIVBSB SIBVSB SIVBSS SIBVSS SIVSBB SISBBV SIVSBS SISBSV SIVSSB SISBVB	28
Si-dopéB (4xLié) :	SIBSSS SIBSSB SIBSSB SIBSSB SIBSBS SIBSBB SIBSBB SIBSBS SIBBSS SIBBSB SIBBSB SIBBBS SIBBBS SIBBBB SIBBBB	15

❖ Dans le cas de remplacement de V par H : les 64 configuration deviennent :

Nature de la configuration Si-B	Les configurations	Nombre de configuration
Si-dopéB (1xLié):	SIBHHH SIHHBH SIHBHH SIHHHB	4
Si-dopéB (2xLié) :	SIBBHH SIVBBH SIBSHH SIHBSH SIBHBH SIHBHB SIBHSH SIHBHS SIBHHB SIHSBH SIBHHS SISBHH SIHSHB SISHBH SIHHBB SIHHBS SISHHB SIHHSB	18
Si-dopéB (3xLié) :	SISBHS SIBBBH SISSBH SIBBSH SISSHB SIBBHB SIBBHS SISHBB SIBSBH SISHBS SIBSSH SISHSB SIBSHB SIBSHS SIHBBB SIBHBB SIHBBS SIBHBS SIHBSB SIBHSB SIHBSS SIBHSS SIHSBB SISBBH SIHSBS SISBSH SIHSSB SISBHB	28
Si-dopéB (4xLié) :	SIBSSS SISSSB SIBSSB SISSBS SIBSBS SISSBB SIBSBB SISBSS SIBBSS SISBSB SIBBSB SISBBS SIBBBS SISBBB SIBBBB	16

II.8. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté la mise en place d'un modèle numérique qui était nécessaire au développement de notre simulation via la méthode de monte Carlo cinétique. Les nombres affectés aux différentes configurations des sites sont donnés dans l'Annexe.

Chapitre III

***Modélisation par la
Méthode de Monte Carlo
Cinétique (KMC)***

III.1. Introduction

La méthode MC est une méthode visant à calculer une valeur numérique en utilisant des processus aléatoires (techniques probabilistes) [44].

Le nom de Monte Carlo a été mis en évidence lors du projet Manhattan pendant la Seconde Guerre mondiale en raison des similitudes entre les simulations statistiques développées pour l'occasion et les jeux de hasard dont Monte Carlo était la capitale à l'époque [45]. La problématique de base du Monte Carlo est d'explorer parmi un très grand nombre de configurations celles qui sont physiquement importantes. Le tri entre telle ou telle configuration est effectué à partir de l'énergie E_c selon une répartition de Boltzmann [46] :

$$p = k. \exp\left(\frac{-E_c}{K_B T}\right) \quad (\text{III.5})$$

k : est un paramètre constant. Plus p est grand, plus la configuration correspondante a de chance d'apparaître durant une simulation Monte Carlo. Il est important de noter que dans une simulation Monte Carlo la température intervient dans le calcul de la loi de répartition.

III.2. Méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC) :

La méthode de Monte Carlo Cinétique (MCC), Kinetic Monte Carlo (KMC) en anglais, est une méthode de Monte-Carlo permettant de simuler l'évolution d'un système qui est le siège de processus se produisant à des vitesses connues. Elle permet de gérer un temps KMC qui peut être relié au temps expérimental, permettant ainsi une comparaison avec les cinétiques expérimentales [44, 46].

La MCC se base sur l'algorithme du temps de résidence inventé par Bortz, Kalos et Lebowitz, et connue par l'algorithme BKL qui est défini comme un outil bien adapté pour étudier les cinétiques de transformation de phase à l'échelle atomique [18].

Monte Carlo a été utilisé pour l'étude des processus cinétiques depuis plus 35 ans, mais l'évolution de programmes de croissance cinétique par base de cet algorithme a été développée en 1994. Ces simulations, appelées KMC l'évolution de programmes de croissance cinétique, tiennent compte de tous les ingrédients physiques essentiels à la croissance.

Chacun de ces processus i est associé à une énergie d'activation E_i et une vitesse v_i donnée par la relation :

$$v_i = v_0 \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad (\text{III.6})$$

Nous avons une équation maitresse :

$$\frac{d\rho(C,t)}{dt} = \sum [\rho(C',t) W C' \rightarrow C - \rho(C,t) W C' \rightarrow C] \quad (\text{III.7})$$

Où : $\rho(C,t)$ est défini comme la probabilité d'observer le système dans la configuration C à l'instant t connaissant la distribution des probabilités à l'instant initial et comme la probabilité de passer de la configuration C à C' par unité de temps [18, 47, 48].

La probabilité d'une transition est obtenue par le rapport entre la vitesse du processus associé à cette transition et la somme des vitesses des processus de toutes les transitions possibles de la configuration :

$$P_i = \frac{v_i \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)}{\sum_{j=1}^n v_j \exp\left(\frac{-E_j}{k_B T}\right)} = \frac{v_i}{\sum_{j=1}^n v_j} \quad (\text{III.8})$$

En général, les processus élémentaires et les probabilités associées sont recensés dans un catalogue. Ce dernier est traité par un algorithme qui déterminera la transition à réaliser.

III.2.1. Les algorithmes usuels de la KMC

La simulation Monte Carlo Cinétique comporte plusieurs variantes basées sur l'algorithme de sélection des processus élémentaires. Les algorithmes les plus utilisés ces dernières années sont :

- Les Algorithmes Primaire ou simple,
- Algorithme Bortz-Kalos-Liebowitz (BKL)
- Algorithme Bortz-Kalos-Liebowitz (BKL) par méthode des classes.

Le point commun de ces algorithmes repose sur le calcul des probabilités de transition et le calcul du temps. La grande différence réside au niveau du choix du processus élémentaire (transition) à réaliser à chaque étape de l'algorithme [44].

III.3. Approche développée par la méthode KMC :

Nous avons développé une approche fondée sur des considérations de configurations locales en liaison avec les modèles de réactivité de surface [49]. Cette approche est prise à l'échelle atomique et basée sur nos résultats de simulation par la méthode KMC. Cependant, un certain nombre d'hypothèses sont considérées :

- Le substrat d'orientation (100) est idéal et stabilisé silicium de reconstruction 1x1 (la surface ne comporte pas de dimers).
- Le taux d'incorporation de HF sur la couche en gravure dépend de la configuration atomique locale de surface qui elle-même change avec le temps.
- Pour traiter ainsi les modes de réactions possibles sur la surface, nous avons considéré que l'adsorption de la molécule HF ne peut intervenir que si le site du silicium a au moins une liaison pendante accessible à HF à partir de la surface.
- De plus nous avons supposé pour simplifier le modèle que la molécule HF ne s'adsorbe pas à la surface sous forme d'état physisorbé mais elle s'incorpore avec un coefficient de collage égal à 1 dès que la configuration du silicium est favorable.
- Comme le HF est fourni sous forme moléculaire, nous considérons que les ions H^+ et F^- se fixent selon les mécanismes (Figure : III.1).

III.4. Simulation à l'échelle atomique par KMC :

Les limitations de l'approche basée sur la théorie de la cinétique chimique de KMC se résument en trois points :

- 1- La théorie de la cinétique chimique est valable seulement à faibles concentrations de HF correspondant à de faibles taux de recouvrement du silicium en surface par le fluor
- 2- L'hypothèse de la migration des atomes vers les couches intérieures, dans le temps, est une conséquence des énergies d'activation de migration et de la température.

Tenant en considération ces points, nous avons mis en œuvre une approche qui se base sur la simulation à l'échelle atomique de la gravure de silicium dope avec le Bore utilisant la méthode de Monte Carlo.

Cette approche a été longuement décrite par auteurs [50] comme une suite d'événements (adsorption d'un atome sur la surface, migrations intracouches et intercouches, évaporation, ...) se réalisant à des instants précis. La sélection entre les différents événements possibles à partir d'une configuration donnée est effectuée par un double critère énergétique et aléatoire. L'événement retenu correspond au minimum des temps.

A la réalisation de chaque événement il y a reconfiguration du cristal par détermination aussi bien des états d'occupation de chaque site que du nombre de liaisons des atomes adsorbés.

III.4.1. Choix des paramètres de simulation :

Nous avons effectué notre simulation dans les conditions suivantes :

- Le substrat que nous avons choisi est sous forme d'un carré comportant 21x21 sites et ceci afin de minimiser les fluctuations statistiques et rester dans les limites d'un temps de calcul raisonnable.
- La température du substrat est de 25 °C.
- Le flux des atomes provenant de la phase liquide (faible pression) a été introduit dans notre calcul à travers un paramètre λ , qui est en fonction de la température et de la pression [50]. Ce paramètre désigne la fréquence moyen d'arrivée d'atomes de phase liquide (faible pression) sur un site du substrat et est défini par l'expression :

$$\lambda = \frac{2PA_{site}\sigma}{Z\sqrt{2\pi mK_B T}} \quad (\text{III.9})$$

Avec :

- P : la pression partielle de l'espèce d'adsorption.
- A_{site} : la surface d'un seul site tensioactif.
- σ : le coefficient d'adhérence.
- Z : le nombre de coordination.
- m : la masse de l'espèce d'adsorption.
- K_B : la constante de Boltzmann.

Dans le cas du silicium orienté (100), λ devient :

$$\lambda = 3,5 \cdot 10^{23} \frac{P \cdot A_{site}}{\sqrt{mT}} \quad \text{atome/cm}^2\text{s} \quad (\text{III.10})$$

Ainsi les flux des espèces HF sont caractérisés dans notre simulation respectivement par les énergies d'interaction entre les atomes premiers et seconds voisins [51] :

$$E_{Si-Si}=2,34 \text{ eV} \quad E_{Si-B}= 3 \text{ eV} \quad E_{Si-H} = 3 \text{ eV} \quad E_{Si-F} =5,59 \text{ eV} \quad E_{H-F}=5,89 \text{ eV}$$

- La simulation est arrêtée lorsque le temps final de l'expérience est atteint ou lorsqu'un nombre maximum d'événements a été effectué.

III.5. Gestion du calendrier "temps de réalisation" des événements

La simulation se déroule sous forme d'une succession d'événements qui se produisent à des moments précis. Par conséquent, chaque transition atomique a un temps spécifique appelé « temps de réalisation de l'événement ». Il est déterminé par un tirage aléatoire de Monte Carlo et est défini par la loi suivante [49] :

$$t_i = -\frac{1}{\lambda} \text{Log}z_i \quad \text{(III.11)}$$

Avec :

- λ : La probabilité de réalisation de l'événement par unité de temps.
- z_i : Un nombre aléatoire uniformément réparti entre 0 et 1.

La procédure de calcul de " λ " diffère selon qu'on traite le cas d'un événement "impact" ou d'un événement "de surface".

Pour les événements d'impact, " λ " est déterminé par la cinétique dans la phase gazeuse ou liquide, et nous avons:

$$\lambda = 3,5 \cdot 10^{23} \frac{PS}{\sqrt{MT}} \quad \text{atome/cm}^2\text{s} \quad \text{(III.12)}$$

Pour avoir le temps des ARRIVÉE, de la diffusion des atomes du liquide HF sur la surface

Avec :

- S : la surface d'un site,
- P : la pression en Torr.
- M : la masse molaire de l'espèce.
- T : la température supposée être la même pour la phase liquide et la surface de réaction.

Pour les "événements de surface", les probabilités de transition sont exprimées à partir de la loi d'Arrhenius :

$$\lambda = \nu \exp \frac{-\Delta E}{KT} \quad (\text{III.13})$$

Pour avoir le temps des HORS ARRIVEE, réactions de diffusion, de migration, recombinaison des atomes de HF adsorbés sur la surface

Avec :

- ν : la fréquence de vibration des atomes prise égale à 10 s.
- ΔE : l'énergie d'activation associée à chaque événement.
- K : la constante de Boltzmann.
- T : la température du substrat.

Nous disposons ainsi de deux calendriers relatifs :

* à l'impact d'atomes depuis la phase gazeuse Cal.1

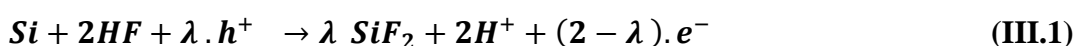
* au mouvement des atomes sur la surface du dépôt Cal.2

III.6. Description du modèle de dissolution du silicium sous l'effet de HF :

Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer l'électrochimie de la dissolution du silicium monocristallin. Cependant, la version proposée par Lehmann et Gösele en 1991 [52] a été la plus largement acceptée. La réaction d'anodisation consiste à délivrer des trous issus du matériau à l'interface, ce qui permet la dissolution du silicium.

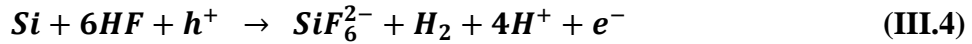
En effet, l'hydrogène passive initialement la surface de Si immergée dans l'acide fluorhydrique. Les liaisons Si-H présentent une certaine polarisation. Ces liaisons Si-H sont détruites lorsqu'il y a des trous sur la surface, ce qui favorise la formation de liaisons Si-F. La liaison Si-H adjacente est polarisée par cette liaison, ce qui permet la création d'une seconde liaison Si-F qui libère un électron et du dihydrogène H₂. Une molécule SiF₄ se libère lorsque le complexe est atteint par HF ou H₂O car les liaisons Si-F sont plus polarisées que les liaisons Si-Si. La surface résultante est ensuite à nouveau passivée par des atomes d'hydrogène. (Figure III.1) [53, 23].

où Turner puis Memming et Schwandt ont tout d'abord proposé le mécanisme de dissolution suivant [23]:





La réaction nette de la dissolution du silicium est donnée dans l'équation : (Rauscher et Spohn, 2001), où h^+ et e^- représentent respectivement électron et trou :[46]



Cette réaction provoque le dégagement de gaz d'hydrogène à partir de la surface du silicium pendant le processus de dissolution. La réaction démontre que les atomes de silicium sont éliminés de la surface, créant une structure poreuse contenant des nanocristallites de silicium.

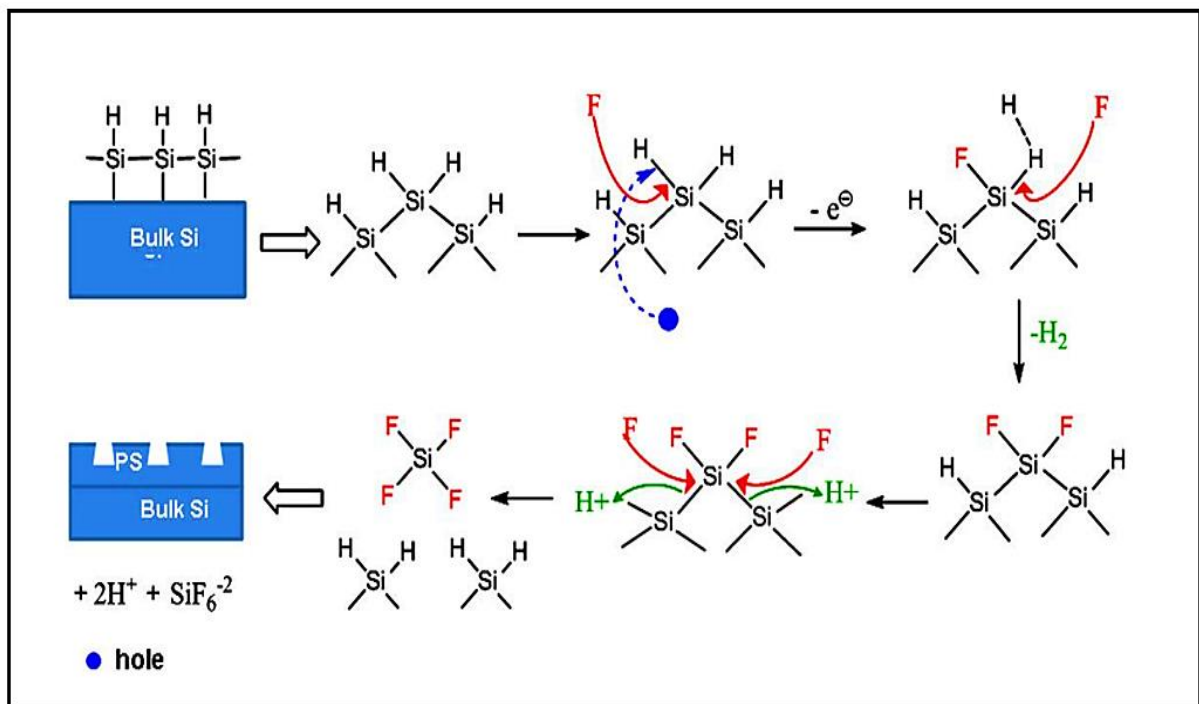


Figure III.1 : Illustration du mécanisme de dissolution de Si type-p dans l'acide fluorhydrique [53].

Ainsi, il y a une lacune de la dimension d'un atome de Si à la surface du substrat. La répartition du champ électrique local sera modifiée par la modification de la surface, ce qui favorise le transfert de trous sur la zone déjà attaquée. Les trous se déplacent principalement au niveau des inhomogénéités, ce qui inhibe la formation des pores en favorisant une gravure localisée dans ces zones [53].

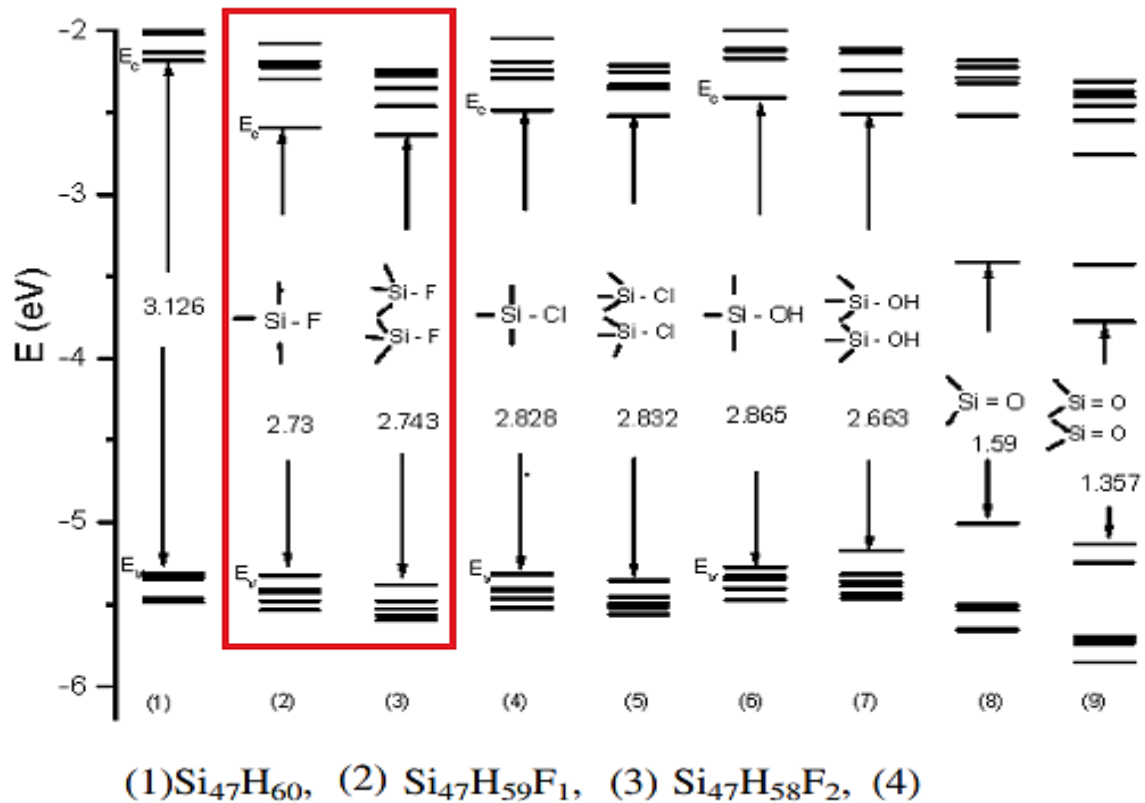


Figure III.2 : Résultat théorique de Y. Dai [54] de la structure électronique Energétique du silicium dans le cluster $\text{Si}_{47}\text{H}_{60}$ selon la structure de passivation de la surface du silicium.

Le tableau III.1 montre les Probabilités calculées par certains auteurs [55] pour un collage immédiat lors de l'impact de diverses espèces frappantes sur différentes surfaces. Les surfaces sont désignées par "(s)". Pour chaque combinaison, les valeurs calculées à 300 K et à 173 K sont listées, séparées par "/" (gauche = 300 K ; droite = 173 K).

Une probabilité de 1 signifie que l'espèce crée immédiatement une liaison avec la surface lors de l'impact (au moins pour tous les impacts enregistrés) et une probabilité de 0 signifie qu'une liaison chimique ne s'est jamais formée dans le délai de 12,5 ps par impact.

impinging species	on Si _(s)	on SiF _(s)	on SiF _{2(s)}	on SiF _{3(s)}
★ F	0.98 / 0.98 ± 0.01	0.92 / 0.93 ± 0.03	0.59 / 0.61 ± 0.05	0.23 / 0.25 ± 0.04
Si	1 / 1 ± 0	1 / 1 ± 0	0.41 / 0.40 ± 0.05	0.20 / 0.19 ± 0.04
SiF	0.88 / 0.89 ± 0.03	0.49 / 0.50 ± 0.05	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0
SiF ₂	0.51 / 0.50 ± 0.05	0.18 / 0.19 ± 0.04	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0
SiF ₃	0.37 / 0.37 ± 0.05	0.06 / 0.06 ± 0.02	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0
★ SiF ₄	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0
F ₂	1 / 1 ± 0	1 / 1 ± 0	0.77 / 0.77 ± 0.04	0.30 / 0.31 ± 0.05

Tableau III.1 : Probabilités calculées par des auteurs [55], ainsi que les écarts-types correspondants, pour un collage immédiat lors de l'impact de diverses espèces frappantes sur différentes surfaces (valeurs données à 2 températures T=300K/173K)

Comme discuté précédemment, il faut se rendre compte que les espèces qui ne sont pas immédiatement chimisorbées peuvent toujours être physisorbées, ce qui pourrait également entraîner un collage sur une échelle de temps plus longue. Dans ces cas, le site de chimisorption peut être éloigné de l'emplacement de l'impact. Les probabilités de collage présentées dans le tableau III.1 doivent donc être considérées comme les limites inférieures des probabilités de collage. Inversement, les limites supérieures des probabilités de collage peuvent être obtenues en observant les chances de réflexion. Le tableau III.2 montre les probabilités de réflexion immédiate lors de l'impact pour toutes les espèces empiétant sur les différentes surfaces.

impinging species	on Si _(s)	on SiF _(s)	on SiF _{2(s)}	on SiF _{3(s)}
★ F	0.02 / 0.02 ± 0.01	0.08 / 0.07 ± 0.03	0.41 / 0.39 ± 0.03	0.77 / 0.75 ± 0.04
Si	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0	0.04 / 0.04 ± 0.02
SiF	0.12 / 0.11 ± 0.03	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0	0.26 / 0.25 ± 0.04
SiF ₂	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0	0.16 / 0.16 ± 0.04
SiF ₃	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0	0.11 / 0.12 ± 0.02
SiF ₄	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0	0.06 / 0.06 ± 0.02
F ₂	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0	0 / 0 ± 0

Tableau III.2 : Probabilités calculées par des auteurs [55] , ainsi que les écarts-types correspondants, pour une réflexion immédiate sur l'impact de diverses espèces empiétant sur différentes surfaces.

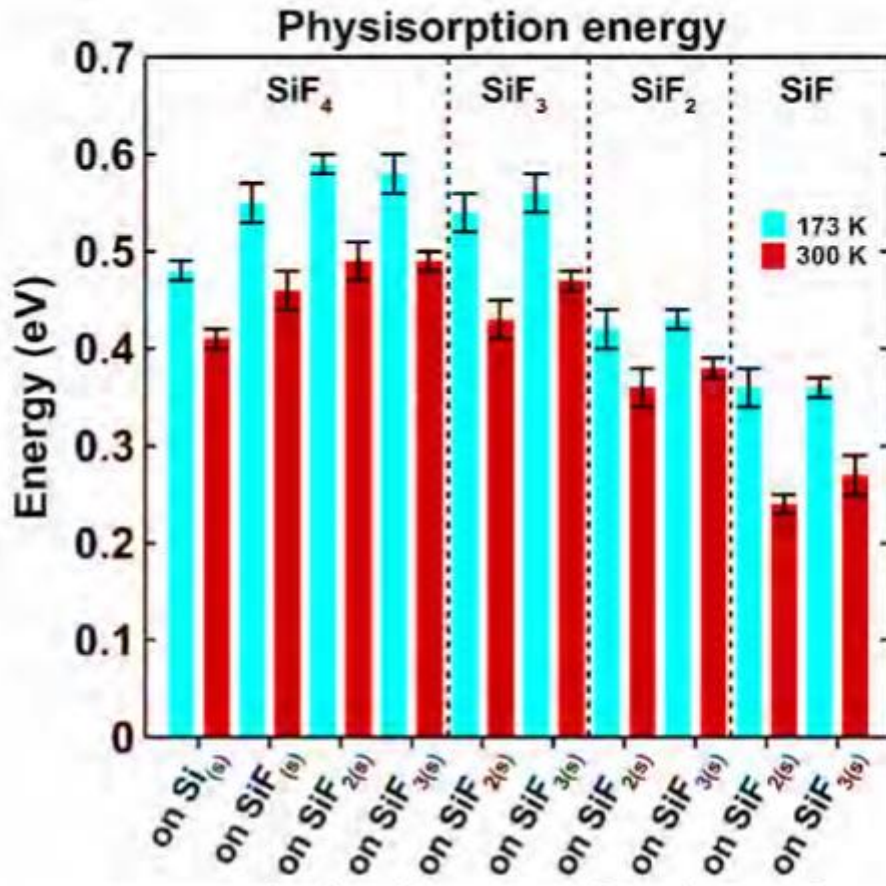


Figure III.3 : Énergie calculée par Stefan Tinck [55] pour la désorption (c'est-à-dire l'énergie de physisorption) de SiF₁₋₄ physisorbé sur différentes surfaces, obtenue pour 173 K et 300 K.

La désorption thermique est un processus lent. On peut déduire de la figure III.3 qu'une molécule SiF₄ a besoin d'au moins 0,4 eV pour se détacher d'une surface Si(s) à 300 K, ce qui est environ 20 fois plus élevé que l'énergie cinétique de la molécule à 300 K.

Les résultats obtenus suggèrent que la gravure réelle de Si, dans des conditions proches de la température ambiante, est basée sur la conversion complète de la surface Si en SiF₄ physisorbé, suivie d'une pulvérisation ultérieure de ces molécules, au lieu d'une pulvérisation directe de la surface SiF₀₋₃.

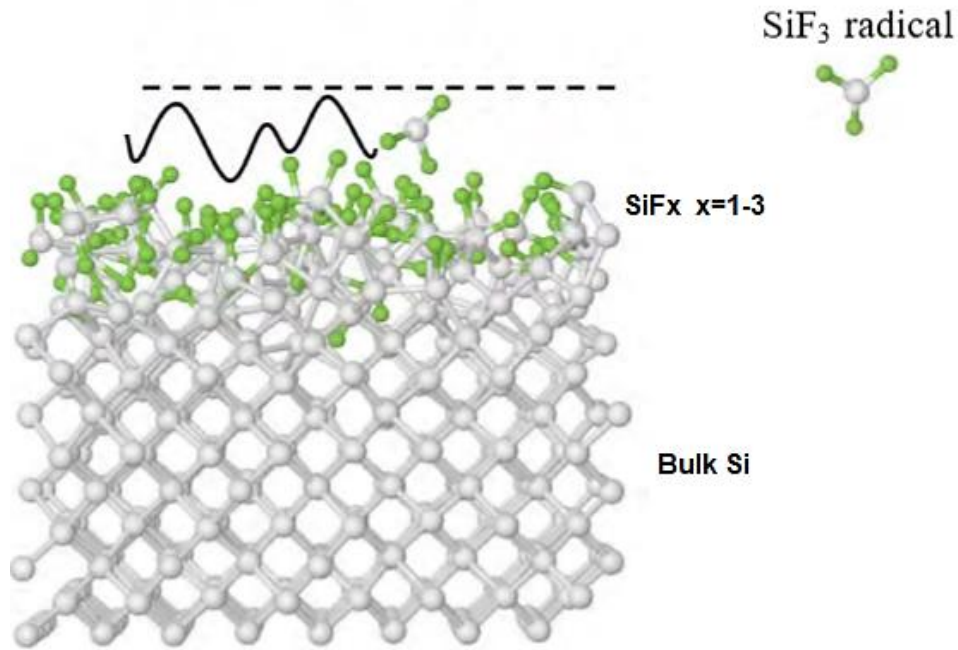
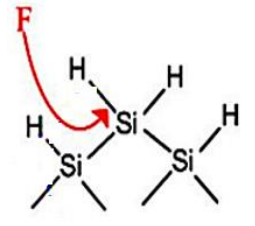
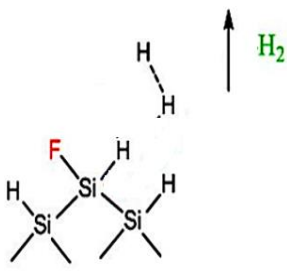
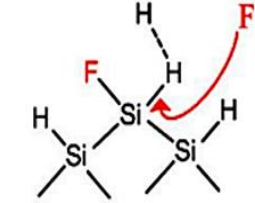
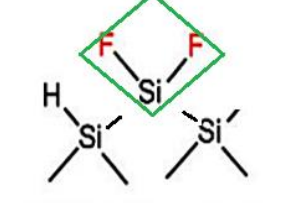

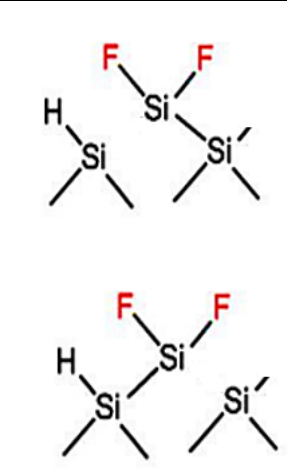

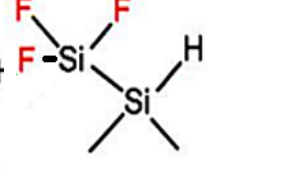


Figure III.4 : Illustration de la trajectoire d'un radical SiF_3 sur la surface. La zone sous la ligne pointillée horizontale illustre la région où le radical est attiré vers la surface en raison de ces forces de dispersion. Les sphères blanches sont des atomes de silicium et les sphères vertes sont des atomes de fluor [55].

La figure III.4, illustre la trajectoire d'un radical SiF_3 . La molécule est attirée vers la surface tant qu'elle se trouve dans la plage du potentiel (c'est-à-dire en dessous de la ligne horizontale en pointillés). L'espèce SiF_3 est ramenée vers la surface en raison de certaines forces en surface. En conséquence, l'espèce physisorbée diffuse sur la surface jusqu'à ce qu'elle se chimisorbe ou jusqu'à ce qu'elle acquière suffisamment d'énergie cinétique en raison des fluctuations thermiques pour sortir de la région attractive près de la surface et se relancer hors surface.

III.6.1. Mécanismes de bases intègres dans notre simulateur dans le cas du Silicium :

Les mécanismes décrits dans ce paragraphe peuvent tous se produire dans une certaine mesure. Le processus dominant renferme certains mécanismes qui sont fortement influencé par les paramètres de réalisation de la graveur du silicium et l'apparition du silicium poreux tel que la pression, la température, concentration,... etc. Une discussion complète de ces effets dépasse le cadre de ce travail. Seul les mécanismes de base sous cites sont traitée. Cette série d'étapes et de mécanismes constituent, ensemble, le processus de gravure à l'échelle atomique.

Nom du mécanisme	Chemin de formation du mécanisme en modélisation de notre simulation		Espèce résultante	Reference expérimentale
	Initial	Final		
Arrivée (Réaction) HF/Si (100) HF/SiF	 <p>La surface Si est passive par l'hydrogène.</p>		Les radicaux de F passivent la surface Si.	[56]
Réaction et détachement de SiF ₂ du Si(100)		 <p>SiF₂* (interstitiel)</p>	SiF₂* (interstitiel)	Chimiluminescence et spectroscopie de fluorescence induite par laser. [57]
Adsorption du SiF ₂ * (interstitiel) en radical Sur Si(100)	 <p>SiF₂* (interstitiel)</p>		les radicaux SiF₂ passivent la surface Si	Chimiluminescence et spectroscopie de fluorescence induite par laser. [58, 59]
Réaction de HF/Si(100)	 <p>Chemin particulier</p>		SiF ₃ radicaux formés sur la surface de Si.	spectroscopie de photoémission de rayons X[60]

Desorption de SiF ₄ Par Jonctions de Brins	Chemin particulier 		SiF ₄ (g) = SiF ₃ (brin) + F(brin)	molécules détectées par spectrométrie de masse des espèces d'échappement[59]
--	------------------------	--	---	--

Tableau III.3 : mécanismes introduits dans notre modélisation du simulateur sur la base des travaux de nombreux auteurs [56-61].

Les mécanismes cités sur le tableau III.1 sont l'adsorption, la réaction, et la désorption, sont pris en considération dans notre simulation par la méthode KMC.

III.6.2. Description du modèle de réaction du Bore dopant silicium avec HF

a) Hautes températures T > 550 °C

L'étude faite par Magarino et al. sur l'hydrogénation de Si dopé au bore à hautes températures T > 550 °C a montré une décroissance importante de l'efficacité du dopage par la dissociation de la liaison Si-B et formation de défauts bloquant la conduction électrique. Le mécanisme suggéré est celui du sens 1 de la figure ci-dessous. Ce mécanisme a été mis en évidence dans le silicium cristallin. Le rétablissement des liaisons Si-B et évacuation de l'hydrogène entre eux est reproduite par un recuit à une température de 130°C (sens 2 de la réaction : figure III.5) [62].

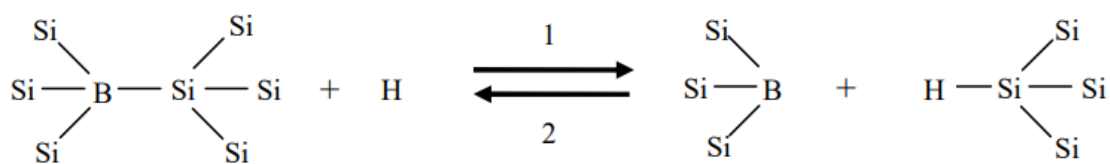


Figure III.5 : Effet de la post-hydrogénation (sens 1) et du recuit (sens 2) sur l'activation du bore dans le silicium amorphe hydrogéné à une température de 130°C [62].

Les calculs effectués par Zundel et al. [63] ont montré que l'énergie de dissociation de la liaison accepteur-hydrogène (B-H ...) ne dépend que faiblement de l'accepteur. Ce résultat est en accord avec l'interprétation de Pankove et al. [64] qui pensent que l'atome de l'hydrogène se lie entre un atome accepteur et un autre de silicium, formant ainsi une liaison silicium-hydrogène-accepteur dans laquelle l'hydrogène réagit faiblement avec l'accepteur.

Des études plus récentes de T. Matsul [65] et J. K. Rath [66] ont confirmé que l'activation du bore est assurée par la dissociation des liaisons pontées Si-H---B. La température d'associée à cette réaction est de 130°C.

b) Température ambiante T=25°C

Le modèle de réaction du bore avec le HF est donner théoriquement par la figure III.6 ou le silicium reste rattache au Bore par la forte liaison Si-B (eV) par rapport à la liaison Si-Si (2,34eV).

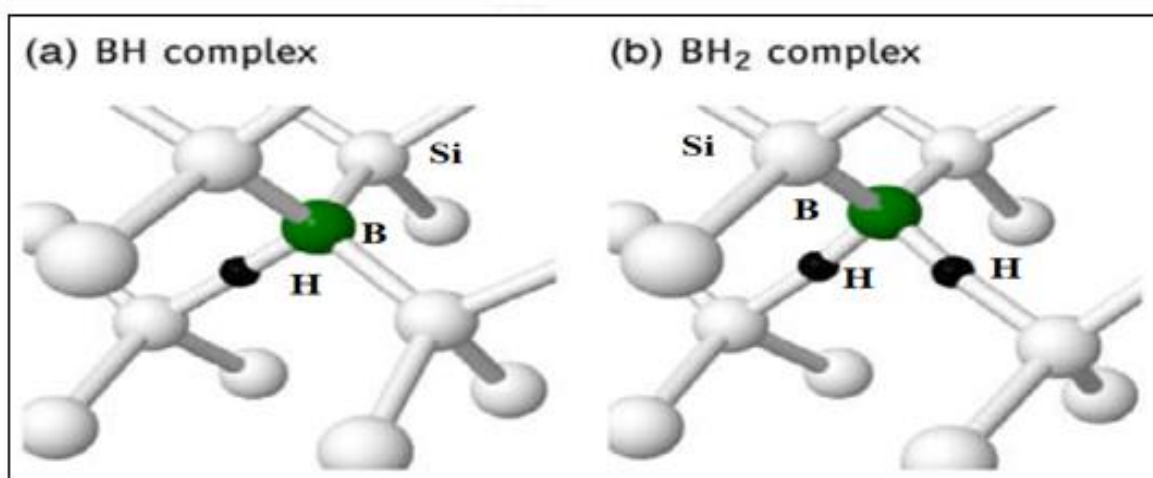


Figure III.6. Modèles atomistiques des complexes a) BH et b) BH₂ dans le silicium à température ambiante [67].

Comme l'électronégativité du Bore (de l'ordre de 2) est supérieure à celle de Silicium (1,8), le Bore attire les électrons de Si (voir Annexe 3), et forme une structure tétraédrique avec le silicium (Figure III.6).

De plus, la liaison Si-B (3 eV) est plus forte que la liaison Si-Si (2,26 eV) (voir Annexe 3), donc la structure de silicium dopée bore présente une certaine partie plus résistantes au HF que d'autre. C'est la raison pour notre modélisation des mécanismes de réaction de HF avec le Bore selon le tableau III.4.

2/Cas de site Si-B-Si et réactions :

SIFBVV, SIBFVV, SIFBSV,SIBFSV, SIFVBV, SIFSBV, SIVBBV, SIFFBV, SIFBBV, SIVFBV, SIBVFB, SISFBV, SIBFBV, SIBSFV , SIVBFV, SISBFV, SIBBFV,SIFBFV, SIBFFV, SIFBVS, SIBFVS, SIFBSS, SIBFSS,SIFVBS, SIFSBS, SIBFBS, SIFFBS, SIFBBS, SIVFBS, SISFBS, SIBVFS, SIBSFS, SIVBFS, SISBFS, SIBBFS, SIFBFS, SIBFFS, SIFVVB, SIFBSB, SIVFSB, SISFSB, SIBFSB, SIFFSB, SIFVBB, SIFBBB, SIFSBB, SIVFBB, SISFBB, SIBFBB, SIFFBB, SIVVFB, SISVFB, SIBVFB, SIFVFB, SIVSFB, SISSFB, SIBSFB, SIFSFB, SIVBFB, SISBFB, SIBBFB, SIFFFB, SIFBFB, SIVFFB, SISFFB, SIBFFB, SIBVVF, SIBSVF, SIVBVF, SIVBVF, SIBBVF, SIFBVF, SIBFVF, SIBVSF, SIBSSF, SIVBSF, SISBSF, SIBBSF, SIFBSF, SIVVBF, SISVBF, SIBVBF, SIBFSF, SIFVBF, SIVSBF, SISSBF, SIBSBF, SIFSBF, SIVBBF, SISBBF, SIBBBF, SIFBBF, SIVFBF,SISFBF, SIBVFF, SIBSFF,SIBFBF, SIFFBF, SIVBFF,SISBFF, SIBBFF, SIFBFF, SIBFFF, INTSIF2.

III.7. Organigramme du Simulateur :

III.7.1. Le mode opératoire du simulateur :

La simulation procède par la détermination d'une série temporelle d'événements ayant lieu sur la surface et qui sont traités d'une façon numérique. L'architecture globale du simulateur est similaire à celle du Simulateur Particulaire de la Croissance Cristalline, et celui de l'Oxydation Thermique sèche du Silicium, développé au sein de notre université de Blida 1(ex-LASICOM) en coordination avec le LAAS-CNRS à Toulouse. Le simulateur se compose, généralement, de trois modules :

- (1) Un module "initialisation".
- (2) Un module de recherche des sites à probabilités modifiées et de calcul des temps de réalisation des événements.
- (3) Un module de reconfiguration de la surface, comme le montre l'organigramme de la figure III.7.

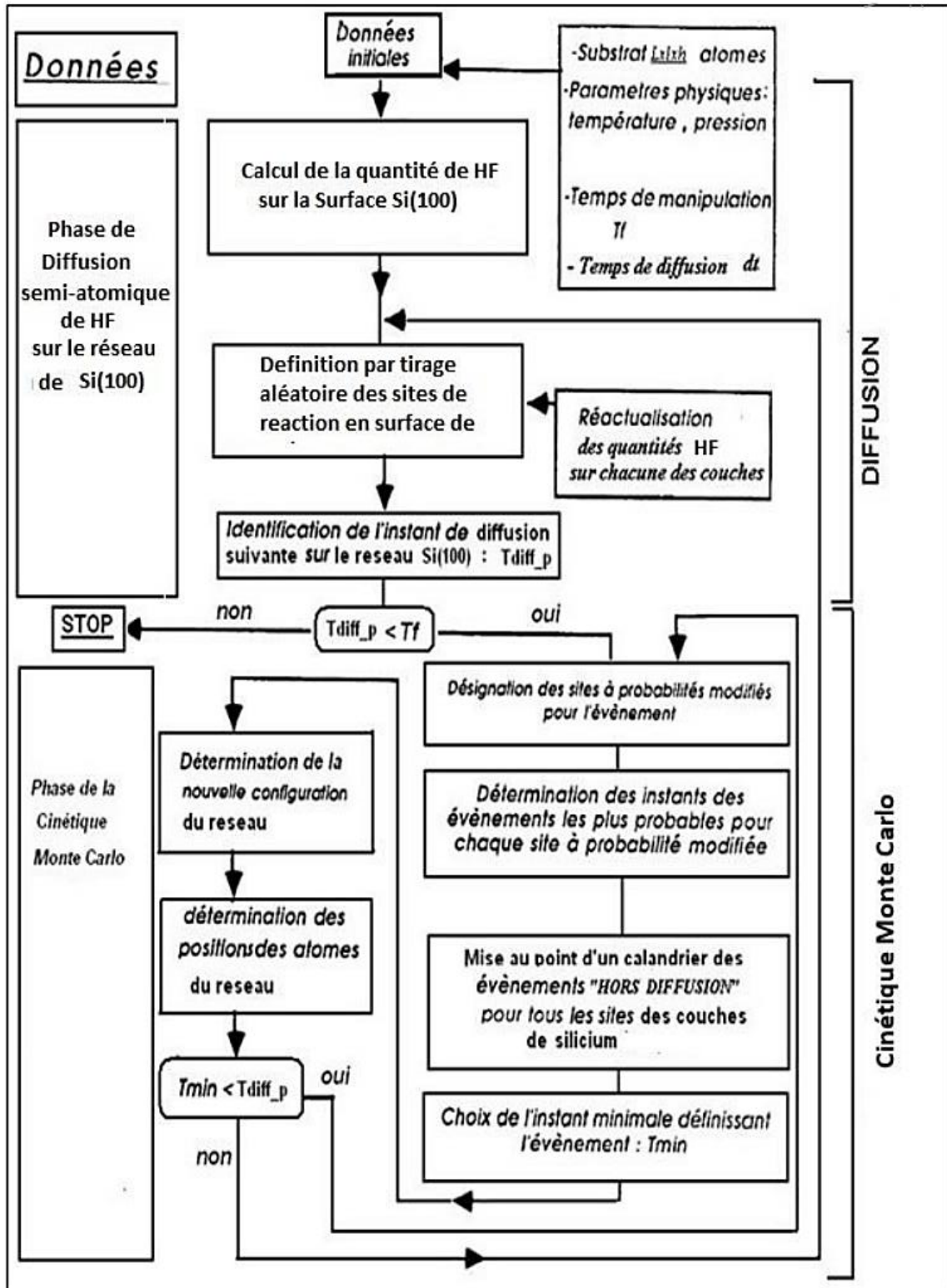


Figure III.7. Organigramme de la simulation de l'interaction HF/Si (100) dopé avec le Bore.

Conclusion :

Parce que la construction d'un simulateur passe avant tout par un compromis entre la réalité physique et la rapidité d'exécution des simulations, nous avons montré dans ce chapitre les raisons de nos choix dans l'intégration de certains mécanismes dans notre modèle de simulation de l'interaction HF/Si(100) type p en se basant sur de nombreux travaux expérimentaux et théoriques.

Chapitre IV

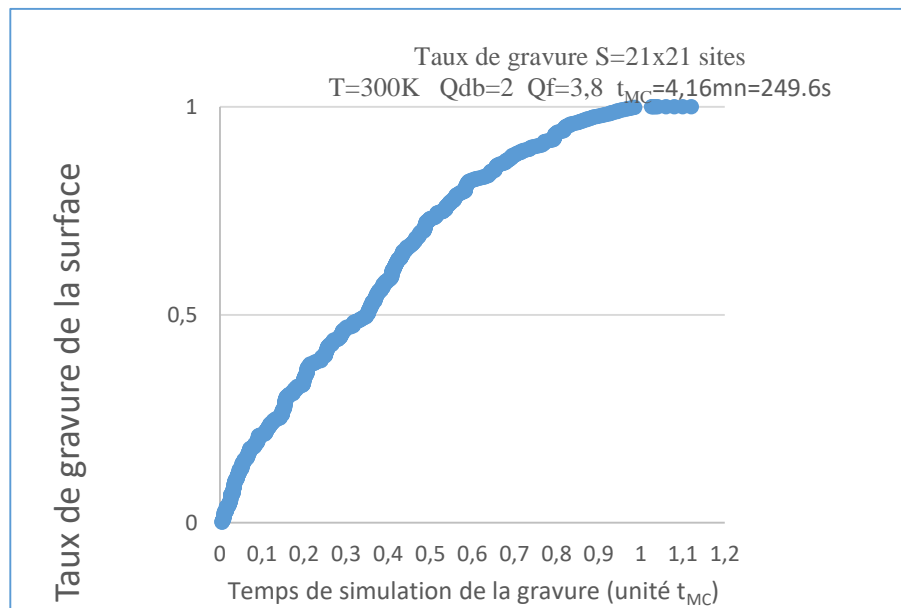
Résultat et discussion

Résultats et Discussion

IV.1. Etude Cinétique du Taux de Gravure de la surface Si (100) par HF :

La cinétique constitue l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. Elle est exprimée, dans notre cas, par le taux de chimisorption des molécules de HF sur la surface du silicium Si (100) (Taux de gravure), en fonction du temps de simulation (figure IV.1).

(a)



(b)

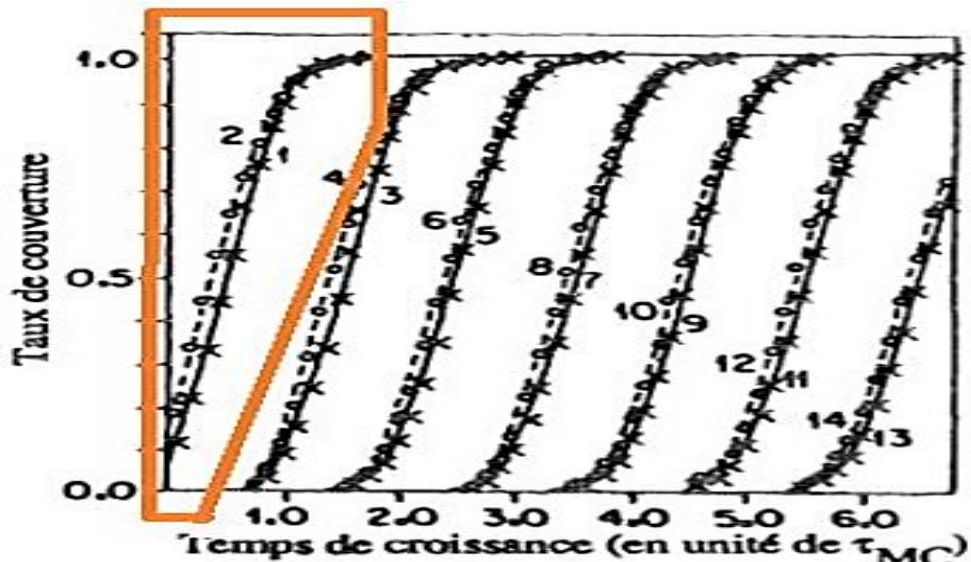


Figure IV.1 : Evolution d'un taux de couverture d'une surface par chimisorption des molécules d'un flux en interaction avec la surface. (a) nos résultats sur l'évolution du taux de gravure de HF sur la surface Si(100), en fonction du temps de simulation par chimisorption de HF/Si(100) à T=300K. (b) résultat de simulation du modèle de Madhukar[68] relatif à la chimisorption des molécules sur une surface de croissance.

Notre tracé est comparé à un modèle de simulation CRLI (Configuration Limited Réactive Incorporation) de Madhukar et al [68] relatif à la chimisorption d'une molécule sur une surface avec les indices 1 et 2 d'une espèce diatomique.

Dans leurs simulations, A. Madhukar et al. [68] ont étudié les deux modes d'adsorption en surface, dont l'un est appelé RLI (Réactive Limited Incorporation) relatif à une adsorption limitée par la nature des réactions et leur faible vitesse, et l'autre appelé (CLRI) (Configuration Limited Réactive Incorporation) correspond à une chimisorptions qui n'est limitées que par le type de configurations de sites d'adsorption. Ce dernier mode est celui qui correspond à notre cas d'interaction HF/Si(100)

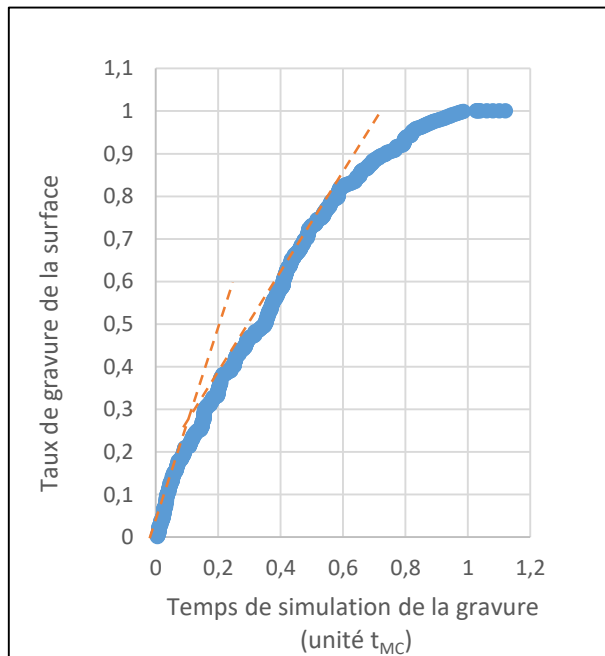
Pour notre régime (CRLI), la vitesse est très élevée au début de la gravure ;

$$V = \frac{0.2}{0.1 * t_{MC}} = \frac{0.2}{0.1 * 60 * 4.16} = 8.10^{-3} s^{-1}$$

par rapport à la vitesse moyenne du palier 1 :

$$V = \frac{0.8 - 0.4}{(0.6 - 0.2) * t_{MC}} = \frac{0.2}{0.4 * 60 * 4.16} = 2.10^{-3} s^{-1}$$

pratiquement 4 fois la valeur moyenne.



En effet cela est dû au fait qu'à chaque arrivée de HF sur la surface, les configurations SiSSVV sont nombreuses en surface. Les ions F⁺ s'incorporent directement sur ces configurations, ce qui n'est pas le cas au deuxième palier après changement des configurations de surface en SiF, SiF₂ et SiF₃.

IV.2. Etude statistique et morphologique des configurations des sites de surface :

→ 1^{er} palier (0—120s) soit de (0 -0.6*t_{MC})

Les statistique représentées sur la figure IV-2 sur les différentes configurations formées durant la première phase de l'interaction de HF/Si(100), dans les conditions de simulation donnée, montre que seul 9% des sites en surface ont réagi avec HF en formant SiF qui sont passés directement en SiF₂*(interstitiel). Le type de configuration formant les SiF, sont : SISSFV, SIBSFV, SISBFV, SISSVF, SIBSVF et SISBVF ; et le type de configuration formant les SiF₂, sont : SIBSFF, SISBFF, SISSFF(nommé SiF₂(interstitiel)).

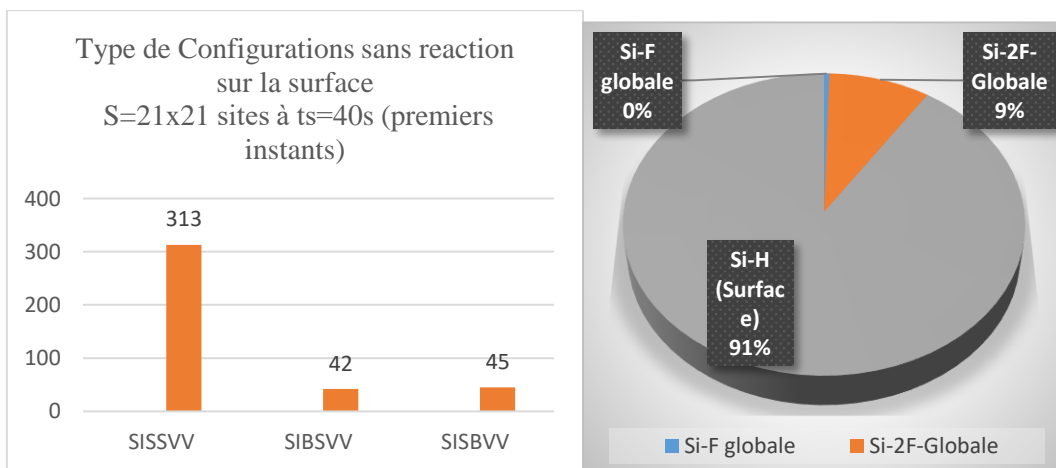
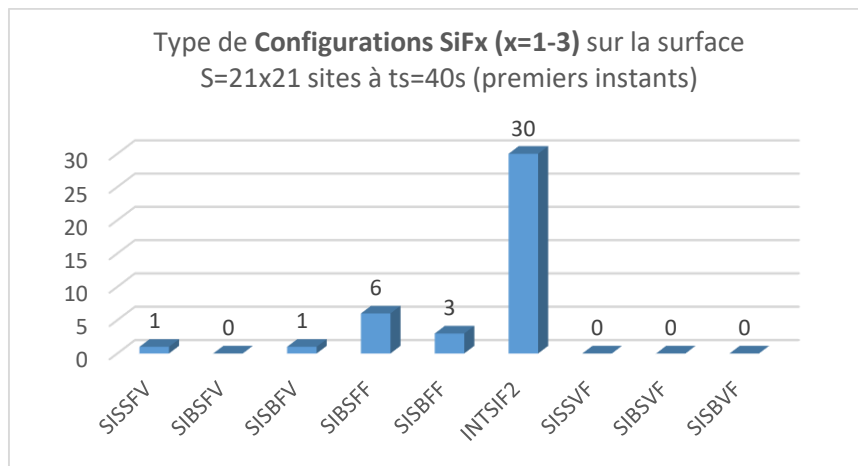


Figure IV.2 : Représentation statistique des configurations de sites de silicium en surface après les réactions d'HF/Si (100) durant les premiers instants (40s) du taux de gravure.

La figure VI.3 représente la morphologie de surface correspondante aux statistiques de la figure VI.2.. La représentation morphologique numérique est parfois nécessaire pour une meilleure analyse des représentations graphique.

En effet, la couleur bleu du mode graphique correspond aux configurations SiF2*(interstitiel) avec leurs numérotations 257 (voir Annexe : Numérotation des configurations du silicium Si(100) type p). Ces molécules sont arrachées de la surface.

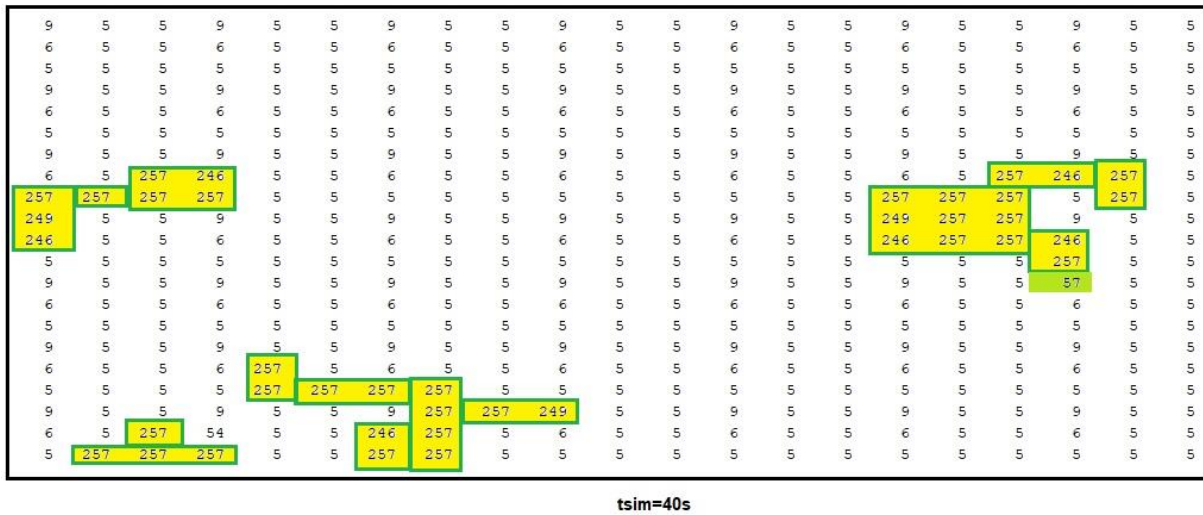
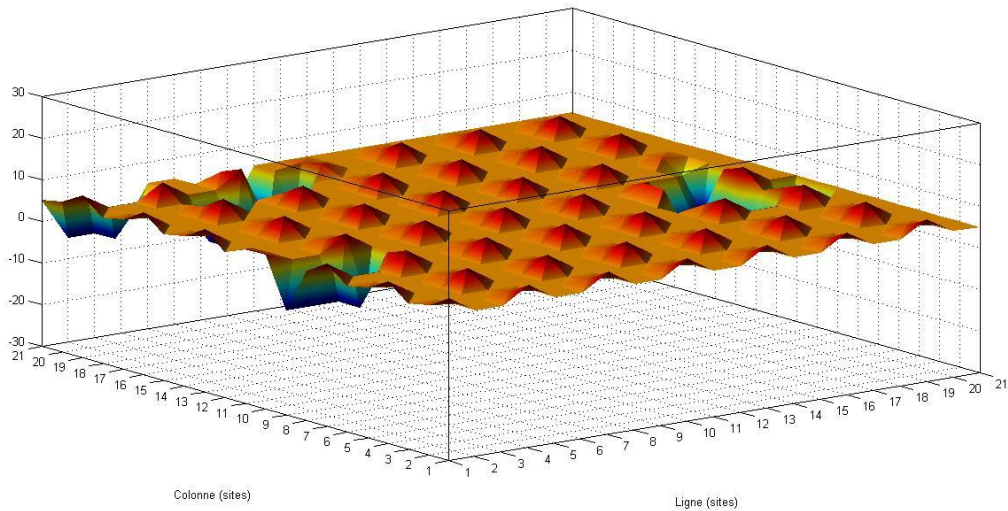


Figure IV.3 : Représentation morphologique des configurations de sites de silicium en surface après les réactions d'HF/Si (100) durant les premiers instants (40s) du taux de gravure.

Dans le cas des sites de silicium de la surface, liés aux atomes de Bore (positionné sur la couche sous-jacente à la surface), la couleur marron foncé symbolise leur position et leur répartition en surface avec la numérotation « 6 pour SiSBVV et « 9 pour SiBSVV.

2^{eme} Palier (120 ----250 s) soit de (0.6-0.8)* t_{MC}:

Les résultats statistiques de notre simulation, sur le 2^{eme} palier du taux de gravure, sont représentés sur la figure IV.4. L'analyse de cette dernière montre que la fraction de surface ayant subi des réactions avec le HF après 0.2t_{MC} supplémentaire par rapport au premier palier est de 40% SiF₂ avec le passage rapide de SiF en Si-2F.

La fraction de sites en surface en attente de réaction avec le fluor est de l'ordre de 60% en fin de cette deuxième phase.

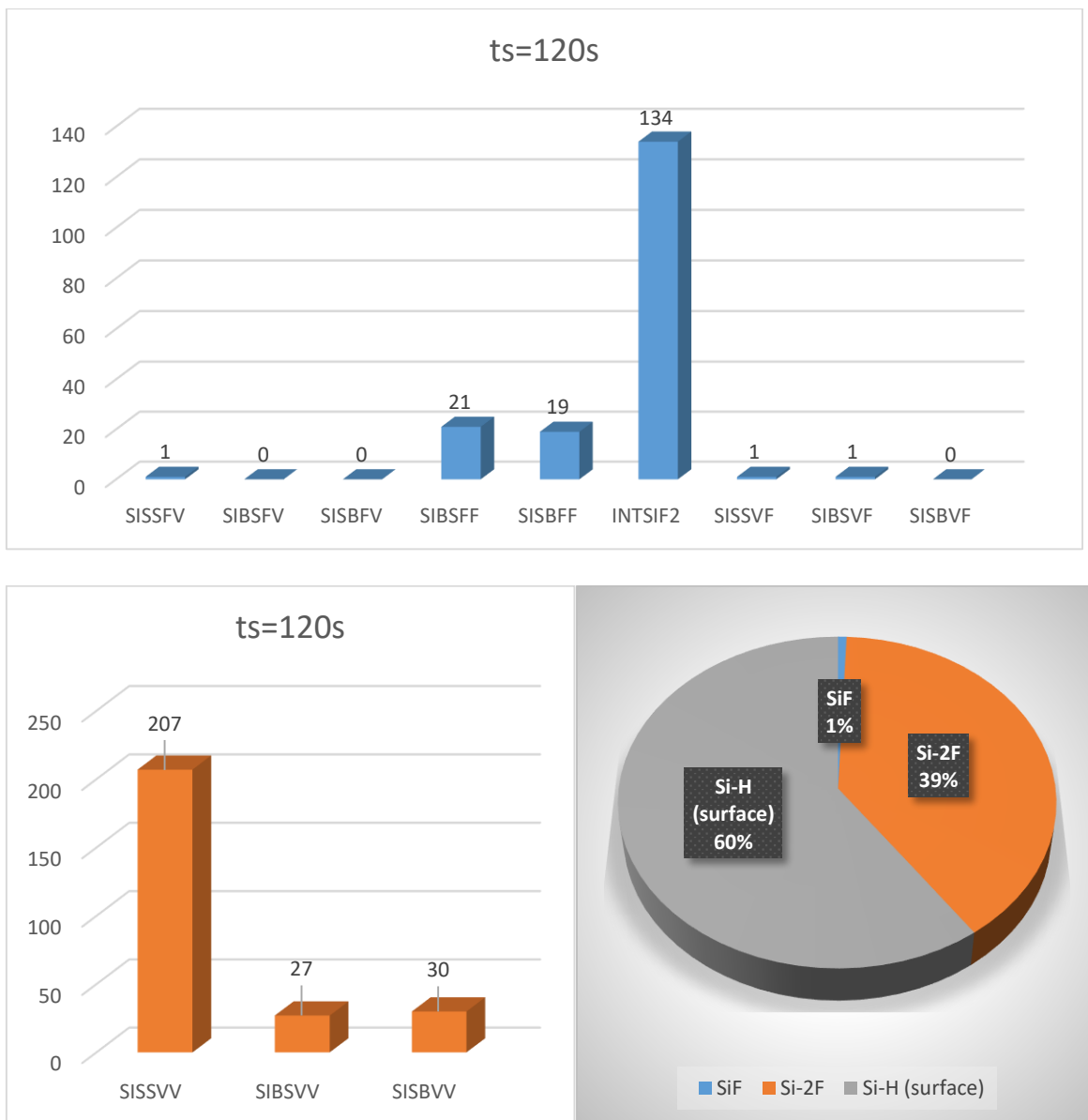


Figure IV.4 : Représentation statistique des configurations de sites de silicium en surface après les réactions d'HF/Si (100) durant le deuxième palier du taux de gravure.

La figure IV.5 montre la germination, croissance et coalescence des cavités, créées par SiF_2^* (interstitiel) dans le silicium. Les germes de fissures, dû à la désorption de Silicium sous forme de SiF_2 , forment des amas et continuent à évoluer sur la surface.

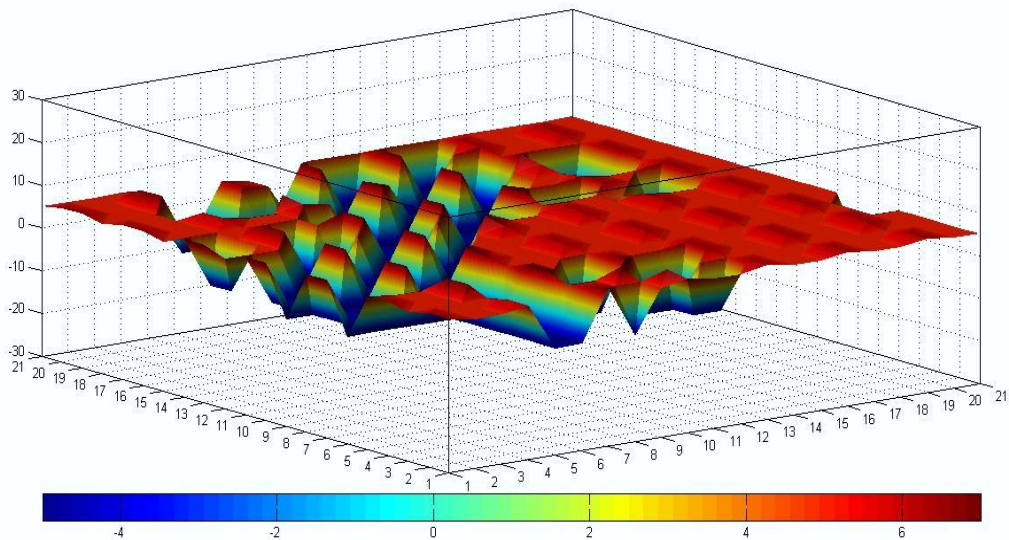
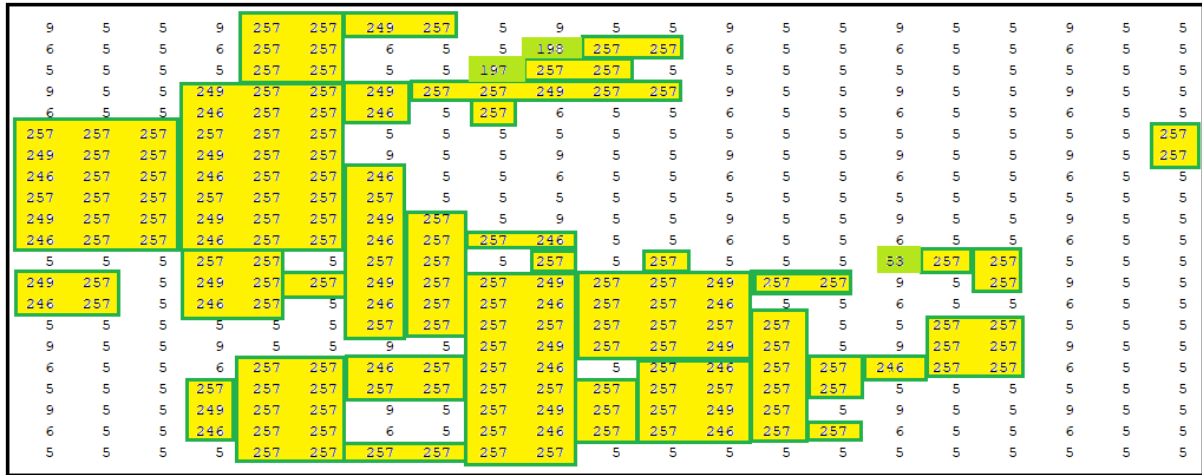


Figure IV.5 : Représentation morphologique des configurations de sites de silicium en surface après les réactions d' HF/Si (100) durant les premiers instants (40s) du taux de gravure. Désignation des couleurs : Bleu : SiF_2^* (interstitiel) avec arrachage du silicium, et Rouge surface en attente de réaction de HF/Si (100), Rouge foncé : Silicium ayant un atome de bore en premier voisin (Si-B liaison forte). L'arrachage du Si-B est improbable.

3^{eme} Palier : Ce palier correspond la fin de gravure de la surface avec formation des configurations majoritaires SiF₂. On a utilisé la morphologie numérique pour mieux analyser la morphologie produite en image. En effet, la fraction de Bore dans le silicium stop l'attaque du HF avec le silicium, ce qui rend la surface poreuse.

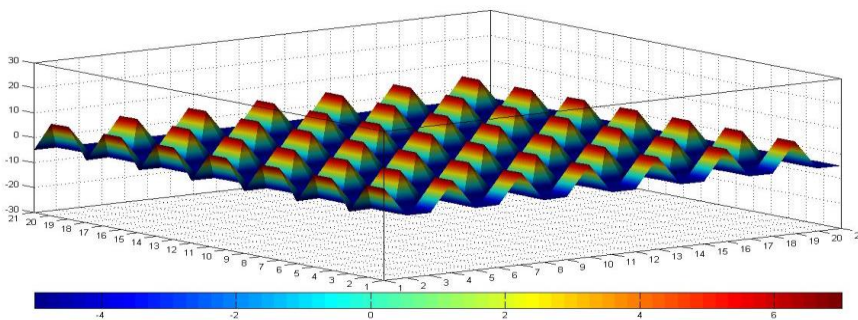
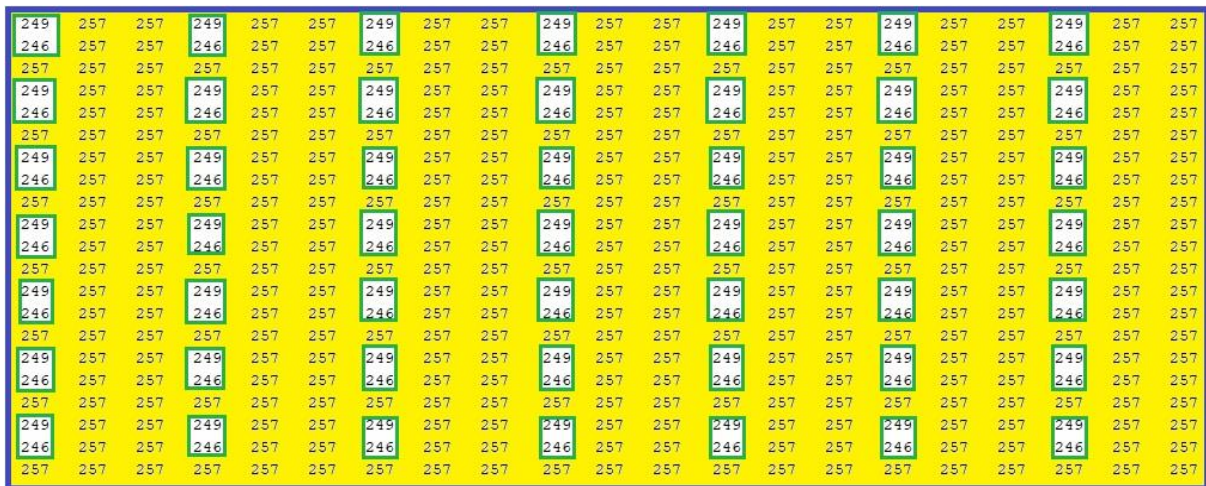
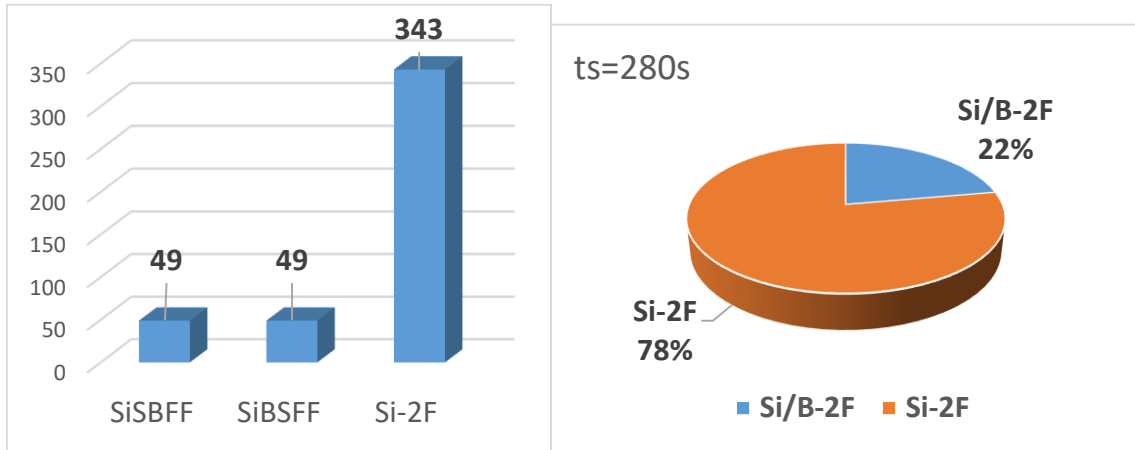


Figure IV.6 : Représentation statistique et morphologique des configurations des sites en surface après les réactions d'HF/Si (100) durant la dernière phase de gravure.

IV.3. L'évolution temporaire des composantes SiF et SiF₂ en surface:

Le tracé de la figure IV.7 représente l'évolution de chacune des configurations SiF et SiF₂ de SiF_x formée, en surface, en fonction du temps de simulation. La composition de surface a été calculé en comptant le nombre de mono-, di- et tri-fluor de silicium à surface amorphe.

Nous remarquons, aisément, sur cette figure, que la composante SiF est plus élevée que celle de SiF₂ durant le premier et le deuxième palier de l'évolution de la couverture SiF_x, via l'interaction de HF/Si(100). Ceci est en accord avec le résultat de la simulation par la méthode de la dynamique moléculaire de Chen [42] représenté sur la IV.8 b. Les quantités de molécules incidentes sont définies comme « la fluence », mesurée en unités de monocouches (ML), correspondant à une monocouche (32 atomes de Si dans le cas de la DM de Chen [42] et 441 atomes Si dans notre cas de KMC).

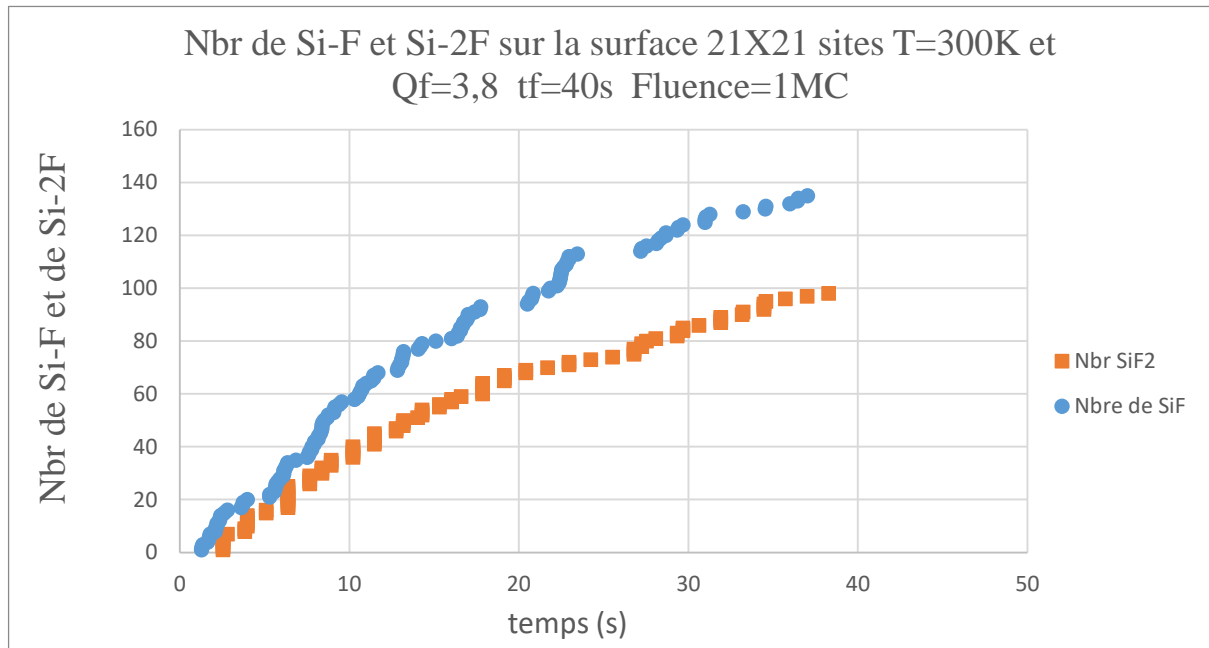


Figure IV.7 : Représentation de l'évolution du nombre de configuration SiF et SiF₂ sur la surface lors de l'interaction de HF/Si (100), (a) et (b) par simulation Monte Carlo cinétique d'un système ayant une surface de 20X20 sites, [42].

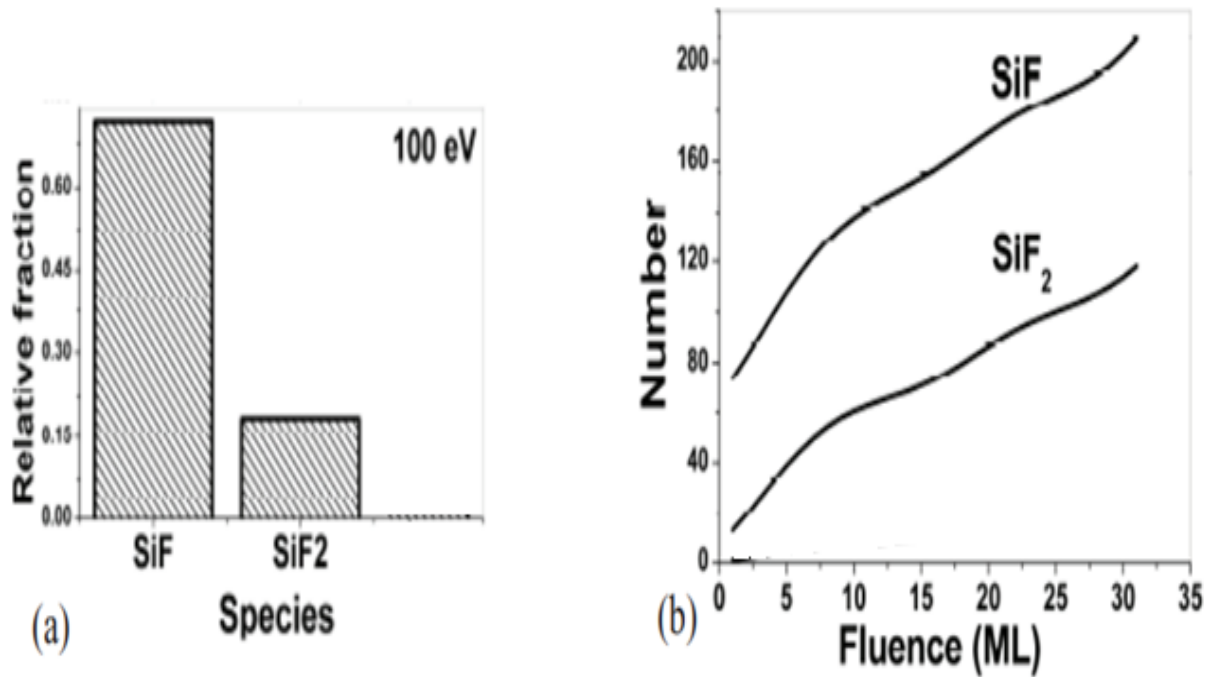


Figure IV.8 : Résultat de simulation de la dynamique moléculaire Chen (a) fraction relative de SiF_x ($x=1-3$) dans le film de silicium, mesuré à un stade stable de 20 monocouches (ML) en fonction de la fluence exprimée en ML [42].

IV.4. Intérêt de Q_f et Q_{db} dans la modelisation à température ambiante :

En traçant le taux de gravure à haut température 950K et à température ambiante $T=300\text{K}$, par simulation Monte Carlo cinétique, nous avons remarqué que dans le premier cas, le taux de couverture de la surface ne dépend que des énergies des liaisons entre premiers et seconds voisins du silicium, alors que dans le second cas, $T=300\text{K}$ (25°C) la correction des termes correspondant aux énergies de liaison était nécessaire. Le résultat de notre simulation est représenté sur la figure IV.9 avec les correctifs liés aux liaisons pendantes $Q_{\text{DB-Si}}$ et au transfert de charge dans Si-F.

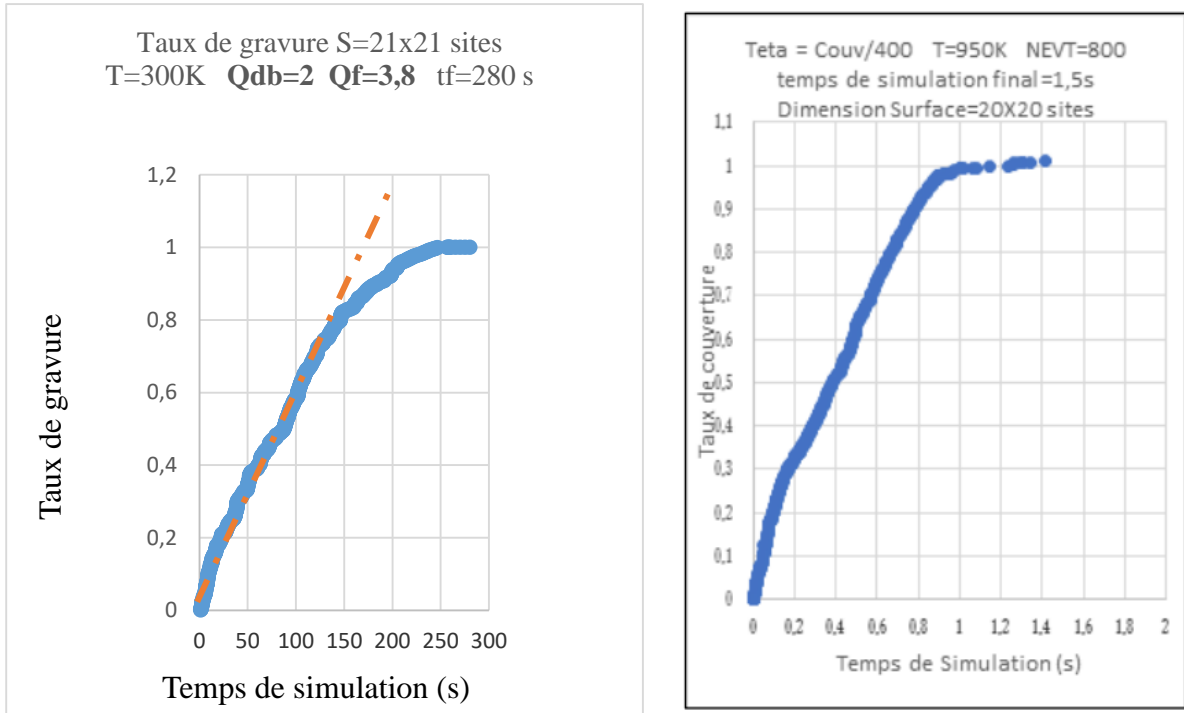


Figure IV.9 : Adaptation des paramètres de transfert de charge à la l’allure de l’évolution du taux de gravure vers la transformation de la surface Si en SiF_x et SiF₄ à T=300K et T=950K, par simulation Monte Carlo cinétique.

En traçant les valeurs des correctifs d’énergies en fonction de la température, paramètre de notre simulation, nous avons obtenu le tracé de la figure IV.10.

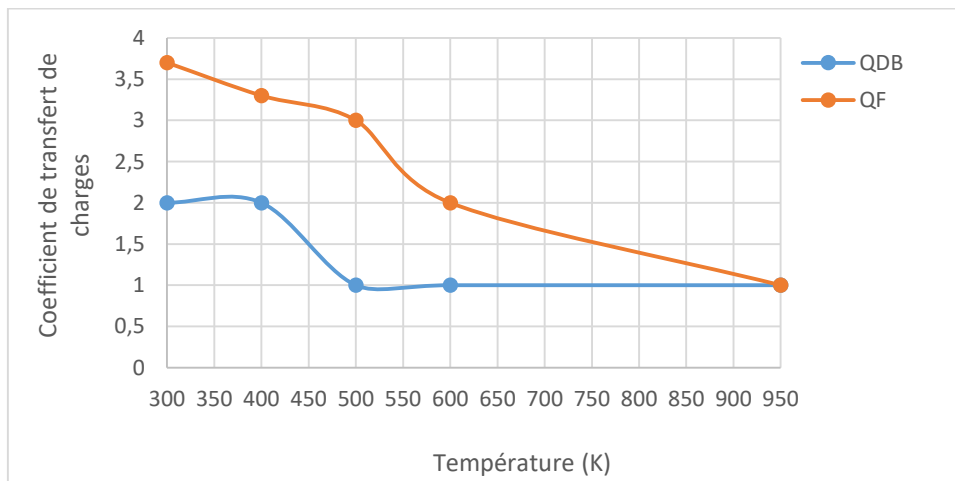


Figure IV.10: Evolution des correctifs QDB et QF en fonction de la température dans la gamme [300-950] K.

Cette dernière figure IV.10 montre bien l'influence de l'électronégativité du fluor sur l'évolution de la gravure en transformant le silicium en SiF, SiF₂, SiF₃ et SiF₄ à température ambiante.

Ce résultat est en accord avec les calculs théoriques (Tableau IV.1) sur le transfert de charge du fluor sur le silicium qui vaut 3.41 proche de notre valeur de 3.8.

A	k	AIM ^a		APT ^b		Bond Distance / pm	
		q(F) / au	q(A) / au	q(F) / au	q(A) / au	R _{exptl} ^c	R _{calcd}
Li	1	-0.94	0.94	-0.86	0.86	156	165
Be	2	-0.90	1.81	-0.66	1.32	137	141
B	3	-0.86	2.58	-0.57	1.70	131	132
C	4	-0.74	2.96	-0.52	2.06	132	137
N	3	-0.36	1.09	-0.39	1.17	136	138
O	2	-0.12	0.23	-0.22	0.44	141	142
F	1	0.00	0.00	0.00	0.00	142	148
Na	1	-0.94	0.94	-0.88	0.88	193	199
Mg	2	-0.91	1.83	-0.75	1.50	177	183
Al	3	-0.88	2.65	-0.64	1.90	163	167
Si	4	-0.86	3.42	-0.60	2.39	155	161
P	3	-0.84	2.51	-0.59	1.78	156	160
S	2	-0.71	1.43	-0.47	0.95	159	160
Cl	1	-0.50	0.50	-0.28	0.28	163	163

^aReference 1. Gillespie, R. J. *J. Chem. Educ.* 1998, 75, 923.

^bRuud, K.; Haaland, A.; Shorokhov, D. J.; Helgaker, T. U.; unpublished.

^cBond distances for LiF(g), NaF(g) and ClF(g) from ref²; other bond distances from ref³.

2. Huber, K. P.; Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV, Constants of Diatomic Molecules*, van Nostrand: New York, 1979.

3. Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group II; Atomic and Molecular Physics*, Springer: Berlin; Vol. 7, 1976; Vol. 15, 1987; Vol. 21, 1992; Vol. 23, 1995.

Tableau IV.1 : calcul théorique des charges atomiques nettes et longueur de liaison pour fluorures moléculaires AF_k en phase gazeuse [69, 70].

IV.5. Prédiction du silicium poreux :

Nous pouvons remarquer que certains sites de silicium en surface ont des liaisons avec le dopant « atome de Bore » de la couche sous-jacente. Le système Si-B est alors très stable à T=300K selon le diagramme de phase de la même figure IV.11

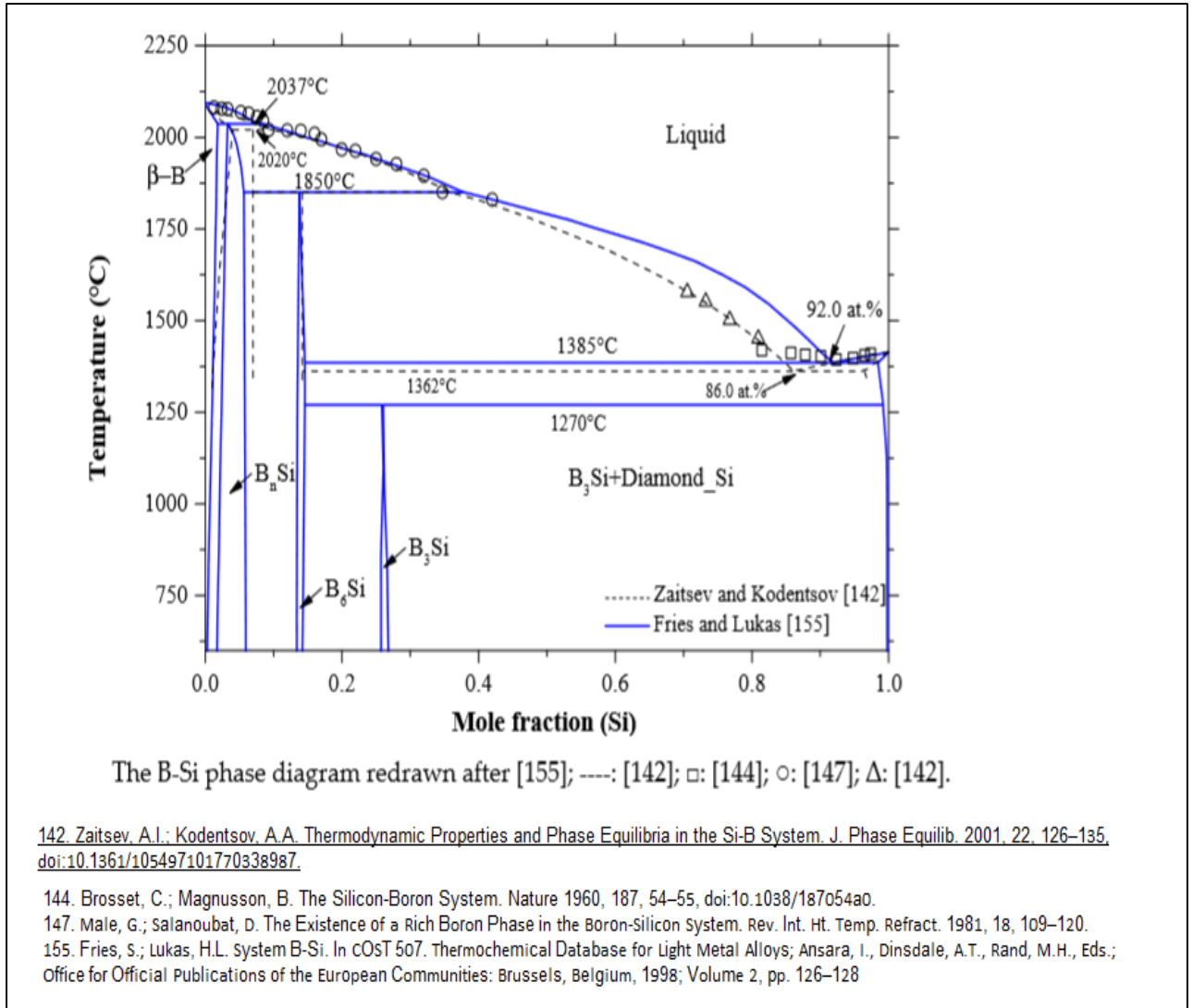


Figure IV.11 : Stabilité du système Si-B : Diagramme de phase B-Si

Lorsque l'atome de Bore de structure électronique : $[\text{He}]2s^2 2p^1$ qui est plus stable en $2sp^2$, remplace un atome de silicium dans le réseau cristallin, les trois électrons de valence du bore forment des liaisons covalentes avec trois des voisins Si mais la liaison avec le quatrième reste insatisfaite (figure IV.12).

L'accepteur initialement électro neutre devient chargé négativement (ionisé). La liaison non satisfaite, entre le Bore et le Silicium du réseau cristallin, attire les électrons des liaisons voisines. À température ambiante, un électron d'une liaison voisine peut sauter pour réparer la liaison insatisfaite, laissant ainsi un trou d'électron, qui est un endroit où un électron est déficient.

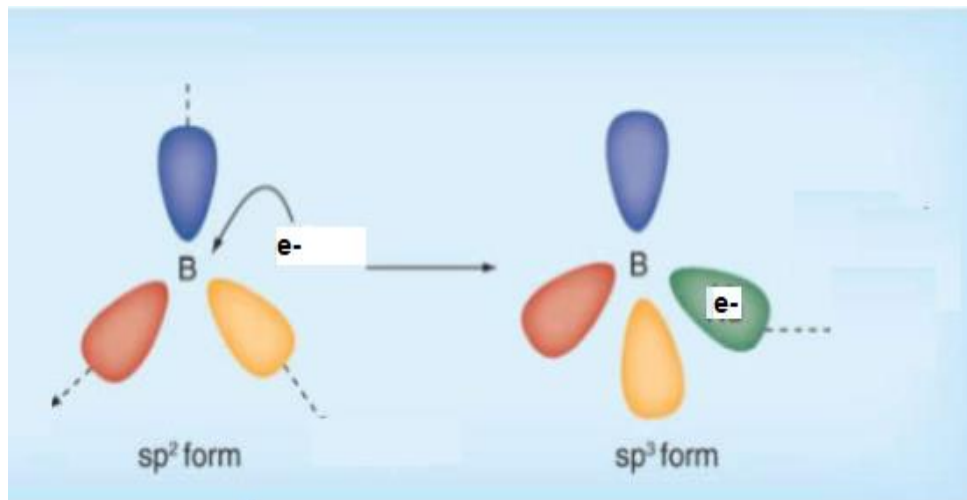
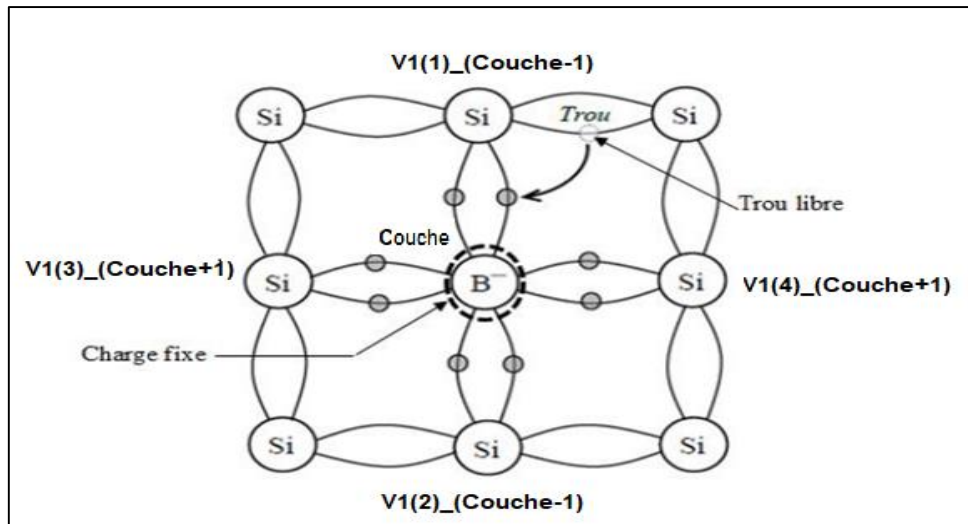


Figure IV.12 : Structure de transfert de charge entre le Silicium et le dopant (Atome de Bore en site de substitution avec le Silicium).

Le trou, étant chargé positivement, attire un autre électron d'une liaison voisine pour réparer cette liaison insatisfaite. Ce processus en forme de chaîne entraîne le déplacement du trou autour du cristal en tant que porteur de charge. Ce processus peut se maintenir au voisinage des atomes de silicium de la surface en fragilisant leurs liaisons Si-Si, entraînant ainsi leurs arrachage et formation de pores, comme prévu.

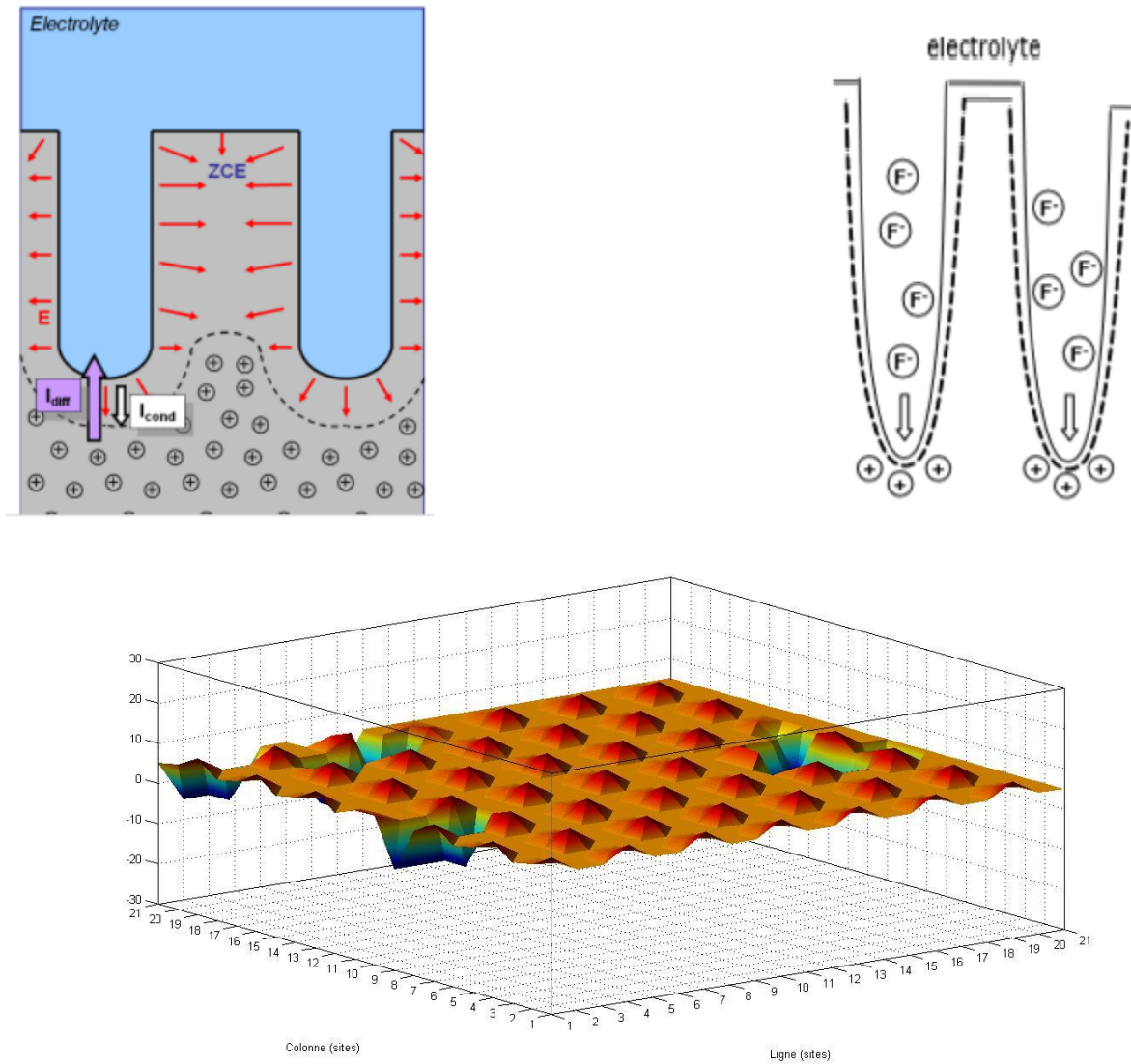


Figure IV.13 : Morphologie de la zone poreuse de la couche de silicium

Ainsi, nous interprétons l'arrêt de l'arrachage du silicium en volume par la présence des liaisons forte Si-B (diagramme de phase B-Si) et les charges positives au fond des zones poreuses par le processus de passage des atomes de Bore de la structure électronique sp^2 en sp^3 , très stable dans le réseau du silicium, en laissant des trous dans son voisinage en atome de silicium.

VI.5. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté nos résultats de simulation sur la base de nouveaux mécanismes introduit à température ambiante. Ces mécanismes sont les coefficients de transfert de charges et le mécanisme de jonction de brins pour la formation du SiF_4 . Nos résultats sont relativement conforme à la théorie et à l'expérimentale.

Conclusion générale

Conclusion Générale et Perspectives

Notre premier objectif est donc de caractériser la morphologie- du Silicium poreux à l'échelle atomique, c'est à dire de trouver quelques variables mesurables à l'échelle atomique et caractéristiques de la formation du silicium poreux.

Notre deuxième objectif est de déterminer des liens quantitatifs entre les grandeurs de l'échelle atomique et les propriétés électroniques, optique,... afin d'expliquer une partie du comportement du silicium poreux.

Afin de pouvoir mieux connaître les aspects 3D de la microstructure du silicium poreux, on a cherché à la visualiser et à comprendre son mécanisme de formation en la modélisant. On a commencé par faire le tour des connaissances qualitatives et quantitatives qu'on pourra utiliser pour comprendre les particularités de la morphologie du silicium poreux et ses conséquences sur les propriétés macroscopique.

Par modélisation et simulation via la méthode de Monte Carlo cinétique, on a obtenu la morphologie numérique de la surface du silicium formé de différentes configurations SiF_x ($x=1-4$), et on a proposé des familles de grandeurs morphologiques mesurables sur des images telque : les statistiques des différentes configurations, les dimensions des pores en terme d'atomes de voisinage,...parmi d'autres. Reste à tirer quelques variables morphologiques, celles dont les mesures varient dans les mêmes conditions que l'expérimentale, de manière significative. Cela nécessite l'intégration de certains mécanismes de base responsable du transfert du $\text{Si}(100)$ de la surface vers SiF_4 (g).

Nos perspectives sont de pouvoir contrôler l'homogénéité de la couche poreuse dans sa profondeur, de la taille des cristallites dans l'épaisseur d'une couche de silicium poreux.

REFERENCES

- [1] I. Rahmoun, Réalisation et Caractérisation de Silicium Poreux pour des Applications Optoélectroniques, Mémoire de Magister, USTO, 2009.
- [2] Y. Belaroussi, A. Slimane, M. Belaroussi, RF and Non-Linearity Characterization of Porous Silicon Layer for RF-Ics, IEEE, 978-1-4799-8200-4/14, 2014.
- [3] G. Fortas, S. Sam, N. Gabouze, L. Guerbous, Y. Belaroussi, A. Manseri, Electroless Deposition Study of Silver into Porous Silicon, Surf. Interface. Anal. vol. 38, pp. 808–810, 2006.
- [4] Uhler Jr., A. (1956). Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon. Bell System Technical Journal, Vol. 35, No. 2, pp. 333-347, ISSN 0005-8580.
- [5] N. Benassid, Le Silicium Poreux et son Rôle dans L'amélioration des Performances des Cellules Photovoltaïques, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2021.
- [6] S. Desplobain, Etude et Réalisation de Couches de Diffusion de Gaz en Silicium Poreux Appliquées : A la Fabrication de Micropiles à Hydrogène, Université François Rabelais de Tours, Thèse de doctorat, (2009).
- [7] C.S. Fuller and J.A. Ditzemberger, Diffusion of donor and acceptor elements in silicon, Journal of Applied Physics, V27, 5, p544-553, 1956
- [8] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama and Y. Igarashi, Formation and Properties of Porous Silicon and Its Application, J. Electrochem, Soc. 122, 1351, 1975
- [9] M. Ouddah, Etude Du Silicium Poreux Destine Aux Cellules Solaire, Thèse de Master, Université de Constantine, 2009.
- [10] K. Imai, A New Dielectric Isolation Method Using Porous Silicon, Solid-State Electronics, V24, 2, p 159-164, 1981
- [11] L. T. Canham, Luminescence Bands and their Proposed Origins In Highly Porous Silicon, Physica status solidi (b), Wiley Online Library, 1995
- [12] U. Gösele, V. Lehmann, Light-emitting porous silicon, Materials Chemistry and Physics, V 40, 4, p253-259, 1995.
- [13] JC Vial and J. Derrien ed.: Porous Silicon Science and Technology. Springer Verlag, ISBN3-540-58936-8. p329-342, 1994.
- [14] S. Fakiri, Modélisation de la Permittivité Diélectrique du Silicium Poreux Oxydé et non Oxydé, Mémoire de master, Université de Tlemcen, 2012.

- [15] H. Mathieu, Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques, Dunod, 6^eed, 2008.
- [16] W.M. Haynes, D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready Reference Book of Chemical and Physical Data. CRC Press, 2010.
- [17] B. G. Streetman, Solid State Electronic Devices, Prentice-Hall, 1990.
- [18] H. Khachab, Modélisation de la croissance épitaxiale par jets moléculaires (MBE) avec la méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC), Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie 2010.
- [19] G. Benseba, Etude des Propriétés Physico-Chimiques du Matériau de Silicium Quasi-Mono (Mono-Like) : Traitements Chimiques pour Application Photovoltaïque, Thèse de doctorat, Université de Tizi-Ouzou, 2020.
- [20] M. Bouaziz, Modélisation d'un Transistor TFT à Canal à Base de Silicium Poly Cristallin, Mémoire de Master, Université De Jijel, 2020.
- [21] M.Sze, Physics of Semiconductors Devices, 3rd edition, New-York, Wiley, 2007
- [22] M. Trad -Khodja, Micro usinage du Silicium, USTO, Faculté de physique, thèse de magister, 2014.
- [23] S. Quoizola, Epitaxie en Phase Vapeur de Silicium sur Silicium Mesoporeux pour Report sur Substrats Economiques et Application Photovoltaïque Bas Coût, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Thèse doctorat, 2003.
- [24] H. Bouridah, Etude des Propriétés de Couches Minces de Silicium Dopé Azote Obtenues par LPCVD et Implantées au Bore pour Grille Polysilicium de Transistors MOS, Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Constantine, 2005.
- [25] O. Cojocaru-Miredin, Precipitation du Bore dans le Silicium Implanté et Redistribution du Bore et Platine lors de L'inter-Diffusion Réactive dans les Films Minces Nickel/Silicium, Université de Rouen, Thèse doctorat, 2009.
- [26] S. Zabardjade, Élaboration Et Caractérisations Du Silicium Polycristallin Par Cristallisation En Phase Liquide Du Silicium Amorphe, Université Paris-Sud École Doctorale : Modélisation et Instrumentation en Physique, Energies, Geosciences et Environnement - MPEG, Thèse De Doctorat, 2012.
- [27] J. Bustillo, Caractérisation Non Destructive du Silicium Poreux par Méthode Ultrasonore, Université François - Rabelais De Tours, Thèse De Doctorat, 2013.
- [28] M.H. Ludwig, A. Augustin, R.E. Hummel, T. Gross, Sur le Processus de Formation des Centres Luminescents dans le Silicium Traité par Etincelle. J. Appl. Phys., vol. 80, n° 9, p. 5318- 5324, 1996.

- [29] E. Edelberg, S. Bergh, Luminescence à Partir de Films de Silicium Déposés par Plasma. *J. Appl. Phys.*, vol. 81, n° 5, p. 2410-2417, 1997.
- [30] É. Vázquez, E. Szilágyi et All, Porous Silicon Formation By Stain Etching *Thin Solid Films* 388, 295-302, 2001.
- [31] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon. Instrumentation, Science, Materials and Applications.* WILEY-VCH. Weinheim, 277 p, 2002.
- [32] Y. Atrouche-Belaroussi, Study And Wide Band Characterization of Nanometric Materials on SOI, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2018.
- [33] H. Föll, Properties of Silicon-Electrolyte Junctions and Their Application to Silicon Characterization, *Appl. Phys, A*, Vol 53, 8-19, 1991.
- [34] M. Thönissen, M.G. Berger, R. Arens-Fischer, O. Glück, M. Krüger, H. Lüth, Illumination-Assisted Formation of Porous Silicon, *Thin solid Films*, Vol 276, 21-24, 1996.
- [35] G. Fortas, Etude et Caractérisation de Dépôts de Métaux dans le Silicium Poreux, Mémoire de Master, USTO, 2006.
- [36] A. Belfar, Cours et Exercices de Cristallographie, Université d'Oran des Sciences et de la Technologie (USTO), 2014.
- [37] A. Ali Messaoud, Simulation de la Croissance des Couches Epitaxiales par la Méthode KMC: Matériaux pour Micro et Nanotechnologies, Thèse de doctorat d'Etat, Université de Blida 1, 2012.
- [38] R. Zhachuk, J. Coutinho A. Dolbak, V. Cherepanov, B. Voigtländer, Si(111) Strained Layers on Ge(111): Evidence for c(2x4) Domains, *Phys. Tour. B96*, 085401, 2017.
- [39] L. Lyo, E. Kaxiras et al, Adsorption du Bore sur Si (111) : Son effet sur les Etats Electroniques de Surface et la Reconstruction, *Phys. Tour. Lett.*, 63.12 :1261. 3, 1989.
- [40] S. Bulou, Synthèse de Couches Minces de SiCN par Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma Micro-Onde. Caractérisation du Procédé et des Films Elaborés dans le Mélange $N_2/Ar/CH_4/H_2$ /Hexaméthylsilazane, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy I, 2010.
- [41] G.H.Gilmer, T. Diaz and all, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Interactions du Faisceau avec les Matériaux et les Atomes*, 102, 247-255 1995.
- [42] X. Chen, Deposition and Etching of SiF₂ on Si Surface: MD Study, *Physics Procedia* 32 885-890, 2012.
- [43] MJ. Caturla, M.D. Johnson and all, The fraction of substitutional boron in silicon during ion implantation and thermal annealing, *Apple. Phys. Lett* 72, 2736-2738 (1998).

- [44] Y. Alain Beh Ongueng, Simulation Atomistique Monte Carlo Cinétique des Processus de Croissance de Couches Passives sur Alliages Métalliques. Cas des Alliages Fer-Chrome, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2008.
- [45] H. Mebarki, Dépôt des Couches Minces par Pulvérisation DC Magnétron dans la Fabrication des Composants Electroniques, Mémoire de Master, Université de Tiaret, 2020.
- [46] A. Siad, Etude Numérique et Expérimentale de la Croissance de Couches Minces Déposées par Pulvérisation Réactive, Thèse de Doctorat, Université France, 2016.
- [47] T.E. Karakasidis, C.A. Charitidis, Multiscale modeling in nanomaterials science, *Materials Science and Engineering*, C 27 (2007) 1082-1089.
- [48] H. Khachab, Y. Abdelkafi, A. Belghachi. M. Brahmi, Simulation in Situ par RHEED et Photoémission de la Reconstruction α_2 (2x4) de InAs (001) avec la Méthode de Monte Carlo Cinétique, *Annales des Sciences et Technologies* 4 (2) 121-128, 2012.
- [49] N. Fazouan, Simulation et Caractérisation de La Croissance Cristalline par Photoluminescence, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse, 1994.
- [50] S. Yun, M. Tom, F. Ou, G. Orkoulas, P.D. Christofides, Multiscale Computational Fluid Dynamics Modeling of Thermal Atomic Layer Etching: Application to Chamber Configuration Design, *Computers & Chemical Engineering*, V161, 107757, 2022.
- [51] <https://www.yumpu.com/en/document/view/48137654/441-table-411-bond-dissociation-energies-the-bond-dissociation->
- [52] V Lehmann, U Gösele Porous Silicon Formation: A quantum wire effect, - *Applied Physics Letters*, 1991
- [53] K. Khaldi, L'Immobilisation d'Acétylcholinestérase sur Silicium/Silicium Poreux Fonctionnalisé : Application à la Réalisation De Biocapteurs Ampérométriques pour la Détection des Substances, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2016).
- [54] Y. Dai et al. *Solid State Communications* 126 103–106, Surface Passivant Effects on Electronic States of the Band Edge in Si-Nanocrystals, (2003).
- [55] S. Tinck, E.C. Neyts, A. Bogaerts, Fluorine-Silicon Surface Reactions during Cryogenic and Near-Room Temperature Etching, *J. Phys. Chem. C*, 118, 51, 30315–30324, 2014.
- [56] R. Knizikevičius, V. Kopustinskas, Influence of Temperature on the Formation of SiF₂ Molecules. *Microelectron. Eng.* 157, 42–45, 2016.
- [57] H. F. Winters, J. W. Coburn, Surface Science Aspects of Etching Reactions. *Surf. Sci. Rep.* 14, 161–269, 1992.
- [58] V. M. Donnelly, D. L. Flamm, Studies of Chemiluminescence Accompanying Fluorine Atom Etching of Silicon. *J. Appl. Phys.* 51, 5273–5276, 1980.

- [59] J. Miyawaki, et al. Laser Induced Fluorescence Monitoring of the Etching Processes With the Inward Plasma. *Vacuum* 121, 300–304, 2015.
- [60] F. R. McFeely, J. F. Morar, & Himpsel, F. J. Soft X-ray Photoemission Study of the Silicon-Fluorine Etching Reaction. *Surf. Sci.* 165, 277–287, 1986.
- [61] H.F. Winters, I. C. Plumb, Etching Reactions for Silicon with F Atoms: Product Distributions and Ion Enhancement Mechanisms. *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, 197–207. 1991.
- [62] N. Khelifati, Dopage Au Bore Du Silicium Amorphe Hydrogene Deposé par Pulverisation De Magnetron, Mémoire de Magister, USTHB, 2008.
- [63] T. Zundel, J. Weber, Dissociation Energies of Shallow-Acceptor -Hydrogen Pairs in Silicon, *Phys. Rev. B* 39, 13549, 1989.
- [64] J. I. Pancove, D. J. Zanzucchi, C. W. Magee and G. Lucovsky, Hydrogen Localization near Boron in Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 46, 421, 1985.
- [65] T. Matsul et al, Doping Properties of Boron-Doped Microcrystalline Silicon from B₂H₆ And BF₃: Material Properties and Solar Cell Performance, *Journal of Non-Crystalline Solids* 338-340, 646-650, 2004.
- [66] J. K. Rath, R. E. I. Schropp, Incorporation of P-Type Microcrystalline Silicon Films in Amorphous Silicon Based Solar Cells in a Superstrate Structure, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 53, 189-203, 1998
- [67] T. Joyce Ann et al, Electronic Properties and Structure of Boron–Hydrogen Complexes in Crystalline Silicon, *Solar RRL*, 6, 2100459, 2022.
- [68] A. Madhukar, S.V.Ghaisas, Surface Kinetics and Growth Interruption in Molecular-Beam Epitaxy of Compound Semiconductors: A Computer Simulation Study, *Appl. Phys. Letters* 47, p. 247, 1985.
- [69] R. Gillespie, Covalent and ionic molecules: Why are BeF₂ and AlF₃ High Melting Point Solids Whereas BF₃ And SiF₄ are Gases?, *J. Chem. Educ.*, 75, 923, 1998.
- [70] A. Haaland, T. U. Helgaker, K. Ruud, et D. J. Shorokhov, Should Gaseous BF₃ and SiF₄ be Described as Ionic Compounds, *Vol. 77 N o. 8*, 2000.

Annexe 1 : Liste des Configurations des Sites occupés par le Silicium

Nous avons développé 257 configurations minimales possibles entre « Si», «B» et «F» et «H» occupant les 4 brins (ou liaisons) de l'atome de silicium en forme tétraédrique :

SIVVVV=0,	SISVVV=1,	SIBVVV=2,	SIFVVV=3,	SIVSVV=4,
SISSVV=5,	SIBSVV=6,	SIFSVV=7,	SIVBVV=8,	SISBVV=9,
SIBBVV=10,	SIFBVV=11,	SIVFVV=12,	SISFVV=13,	SIBFVV=14,
SIFFVV=15,	SIFFVSV=16,	SISVSV=17,	SIBVSV=18,	SIFVSV=19,
SIVSSV=20,	SISSSV=21,	SIBSSV=22,	SIFSSV=23,	SIVBSV=24,
SISBSV=25,	SIBBSV=26,	SIFBSV=27,	SIVFSV=28,	SISFSV=29,
SIBFSV=30,	SIFFSV=31,	SIVVBV=32,	SISVBV=33,	SIBVBV=34,
SIFVBV=35,	SIVSBV=36,	SISSBV=37,	SIBSBV=38,	SIFSBV=39,
SIVBBV=40,	SISBBV=41,	SIBBBV=42,	SIFBBV=43,	SISFBV=44,
SISFBV=45,	SIBFV=46,	SIFFBV=47,	SIVVFB=48,	SISVFB=49,
SIBVFB=50,	SIFVFB=51,	SIVSFB=52,	SISSFB=53,	SIBSFB=54,
SIFSFB=55,	SIBBFB=56,	SISBFB=57,	SIBBFB=58,	SIFBFB=59,
SIVFFV=60,	SISFFV=61,	SIBFFV=62,	SIFFFB=63,	SIVVVS=64,
SISVVS=65,	SIBVVS=66,	SIVSVS=67,	SIVSVS=68,	SISSVS=69,
SIBSVS=70,	SIFSVS=71,	SIVBVS=72,	SIBVVS=73,	SIFVVS=79,
SIVVSS=80,	SISVSS=81,	SIBVSS=82,	SIBBVS=74,	SIFBVS=75,
SIVFVS=76,	SISFVS=77,	SIBFVS=78,	SIVSSS=84,	SIFVSS=83,
SISSSS=85,	SIBSSS=86,	SIFSSS=87,	SIVBSS=88,	SIBBSS=89,
SIBBSS=90,	SIFBSS=91,	SIVFSS=92,	SIFSSS=93,	SIBFSS=94,
SIFFSS=95,	SIVVBS=96,	SISVBS=97,	SIBVBS=98,	SIFVBS=99,
SIVSBS=100,	SISSBS=101,	SIBSBS=102,	SIFSBS=103,	SIVBBS=104,
SISBBS=105,	SIBBBS=106,	SIFBBS=107,	SIVFBS=108,	SISFBS=109,
SIBFBS=110,	SIFFBS=111,	SIVVFS=112,	SISVFS=113,	SIBVFS=114,
SIFVFS=115,	SIVSFS=116,	SISSFS=117,	SIBSFS=118,	SIFSFS=119,
SIVBFS=120,	SISBFS=121,	SIBBFS=122,	SIFBFS=123,	SIVFFS=124,
SIFFFS=125,	SIBFFS=126,	SIFFFS=127,	SIVVVB=128,	SIVSVB=132,
SISVVB=129,	SIBVVB=130,	SIFVVB=131,	SISSVB=133,	SIBSVB=134,
SIFBSB=155,	SIVFSB=156,	SISFSB=157,	SIBFSB=158,	SISVBB=161,
SIVSB=159,	SIVSBB=164,	SIVVBB=160,	SIBVBB=162,	SIFVBB=163,
SISSBB=165,	SIBSBB=166,	SIFSBB=167,	SIVBBB=168,	SISBBB=169,
SISFBB=173,	SIBFBB=174,	SIBBBB=170,	SIFBBB=171,	SIVFBB=172,
SIFFBB=175,	SIVVFB=176,	SISVFB=177,	SIBVFB=178,	SIFVFB=179,
SIVSFB=180,	SISSFB=181,	SIBSFB=182,	SIFSFB=183,	SIVBFB=184,
SISBFB=185,	SIBBFB=186,	SIFBFB=187,	SIVFFB=188,	SISFFB=189,
SIVVVF=192,	SISVVF=193,	SIBVVF=194,	SIBFFB=190,	SIFFFB=191,
SIFVVF=195,	SIVSVF=196,	SISSVF=197,	SIBSVF=198,	SIFS VF=199,
SIVBVF=200,	SIBVVF=201,	SIBBVF=202,	SIFBVF=203,	SIVFVF=204,
SISFVF=205,	SIBFVF=206,	SIVSSF=212,	SIFFVF=207,	SIVVSF=208,
SISVSF=209,	SIBVSF=210,	SIFVSF=211,	SISSSF=213,	SIBSSF=214,
SIFSSF=215,	SIVBSF=216,	SISBSF=217,	SIBBSF=218,	SIFBSF=219,
SIVFSF=220,	SISFSF=221,	SIVVBF=224,	SISVBF=225,	SIBVBF=226,
SIFVBF=227,	SIVSBF=228,	SISSBF=229,	SIFFSF=222,	SIFFSF=223,
SIBSBF=230,	SIFSFB=231,	SIVBBF=232,	SIBBBF=233,	SIBBBF=234,
SIFBBF=235,	SIVFBF=236,	SISFBF=237,	SIBFBF=238,	SIFFBF=239,
SIVVFF=240,	SISVFF=241,	SIBVFF=242,	SIFVFF=243,	SIVSFF=244,
SISSFF=245,	SIBSFF=246,	SIFSFF=247,	SIVBFF=248,	SISBFF=249,
SIBBFF=250,	SIFBFF=251,	SIFFFF=252,	SIFFFF=253,	
SIFFFF=254,	SIFFFF=255,	V=256,	INTSIF2=257 ;	

Liste des Configurations des Sites Occupés par le Bore:

Nous avons développé 63 configurations minimales possibles entre « Si », « B » et « F » occupant les 4 brins (ou liaisons) de l'atome de silicium en forme tétraédrique :

BVVV=0,	BSVV=1,	BBVV=2,	BFVV=3,	BVSV=4,
BSSV=5,	BBSV=6,	BFSV=7,	BVBV=8,	BSBV=9,
BBBV=10,	BFBV=11,	BVfV=12,	BSfV=13,	BBfV=14
BFFV=15,	BVVS=16,	BSVS=17,	BBVS=18,	BFVS=19,
BVSS=20,	BSSS=21,	BBSS=22,	BFSS=23,	BVBS=24,
BSBS=25,	BBBS=26,	BFBS=27,	BVFS=28,	BSFS=29,
BBFS=30,	BFFS=31,	BVVB=32,	BSVB=33,	BBVB=34,
BFVB=35,	BVSB=36,	BSSB=37,	BBSB=38,	BFBS=39,
BVBB=40,	BSBB=41,	BBBB=42,	BFBB=43,	BVFB=44,
BSFB=45,	BBFB=46,	BFFB=47,	BVVF=48,	BSVF=49,
BBVF=50,	BFVF=51,	BVSF=52,	BSSF=53,	BBSF=54,
BFSF=55,	BVBF=56,	BSBF=57,	BBBF=58,	BFBF=59,
BVFF=60,	BSFF=61,	BBFF=62,	BFFF=63;	

Annexe 2 :

Bond Dissociation Energies

Bond	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, kJ/mol		
Hydrogen		Boron	
H—H	436.002(4)	B—B	297(21)
H— ² H or H—D	439.446(4)	H ₃ B—BH ₃	146
² H— ² H or D—D	443.546(4)	OB—BO	506(84)
H—Br	365.7(21)	B—Br	435(21)
H—C	337.2(8)	B—C	448(29)
H—CH	452(33)	B—Cl	536(29)
H—CH ₂	473(4)	BO—Cl	460(42)
H—CHF ₂	423(8)	B—D	341(6)
H—CF ₃	444(13)	B—F	766(13)
H—Cl	431.8(4)	BF—F	523(63)
H—CO	126(8)	BF ₂ —F	557(84)
H—F	568.6(13)	B—H	330(4)
H—I	298.7(8)	B—I	384(21)
H—N	314(17)	B—N	389(21)
H—NH	377(8)	B—O	806(5)
H—NH ₂	435(8)	BCl—O	715(41)
H—O	428.0(21)	B—P	347(17)
H—OH	498.7(8)	B—S	581(9)
H—P	343(29)	B—Se	462(15)
H—S	344(12)	B—Si	289(29)
H—SH	381(4)	B—Te	354(20)
H—SCH ₃	ca. 368		
H—Se	305(2)		
H—Si	298.49(46)	Silicon	
H—SiH ₃	393(13)	Si—Si	327(10)
H—Si(CH ₃) ₃	377(13)	Si—Br	343(50)
H—Te	268(2)	Si—C	435(21)
		Si—Cl	456(42)
Fluorine		Si—F	540(13)
F—F	156.9(96)	Si—H	298.49(46)
F—F ⁺	>251	Si—I	339(84)
F—CF ₃	523(17)	Si—N	439(38)
F—FO	272(13)	Si—O	798(8)
F—FO ₂	81.0	Si—S	619(13)
F—N	301(42)	Si—Se	531(25)
F—NF	318(25)		
F—NF ₂	243(8)		
F—NO	235.6(42)		
F—NO ₂	197(25)		

Ref : T. L. Cottrell, The Strengths of Chemical Bonds, 2d ed., Butterworth, London, 1958; B. deB. Darwent, National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards, no. 31, Washington, 1970; S. W. Benson, J. Chem. Educ. 42:502 (1965); and J. A. Kerr, Chem. Rev. 66:465 (1966).

Annexe 3 :

Électronégativité et Enthalpie de formation :

L'électronégativité d'un atome est une grandeur physique qui caractérise sa capacité à attirer le doublet d'électrons partagés lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre atome. La différence d'électronégativité entre ces deux atomes détermine la nature de la liaison : liaison covalente apolaire lorsque la différence est nulle ou faible, liaison covalente polaire quand la différence est moyenne, et liaison ionique quand la différence est tellement forte qu'un des atomes a attiré complètement, ou presque, les électrons de la liaison.

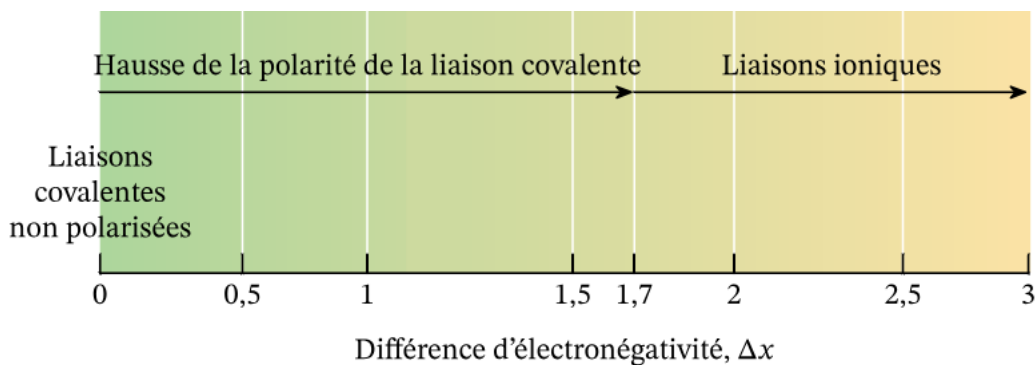


Figure : différence d'électronégativité.

L'enthalpie de liaison, ou énergie de liaison, est la quantité d'énergie nécessaire pour rompre une mole d'un type particulier de liaison.

On remarque que L'électronégativité du Bore est supérieure à celle de Si ce qui implique que B attire les électrons de Si (figure 1), la liaison Si-B est plus forte que la liaison Si-Si (figure 2), donc la structure de silicium dope bore présente certaine partie moins résistant au HF que d'autre, si le cas Si-Si par apport de Si-B.

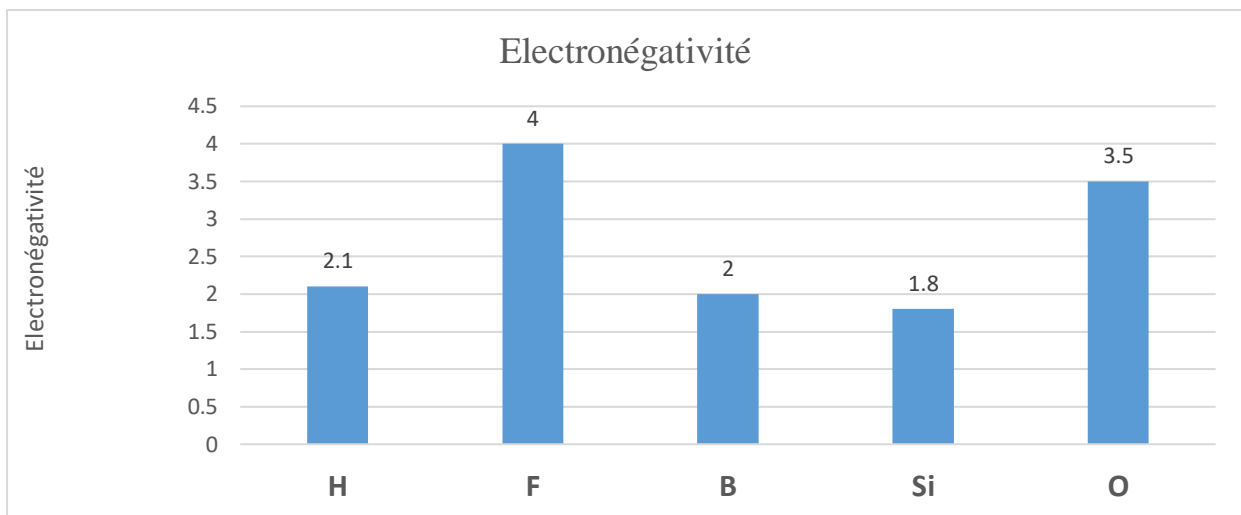


Figure 1 : Représentation d'électronégativité du différentes atomes.

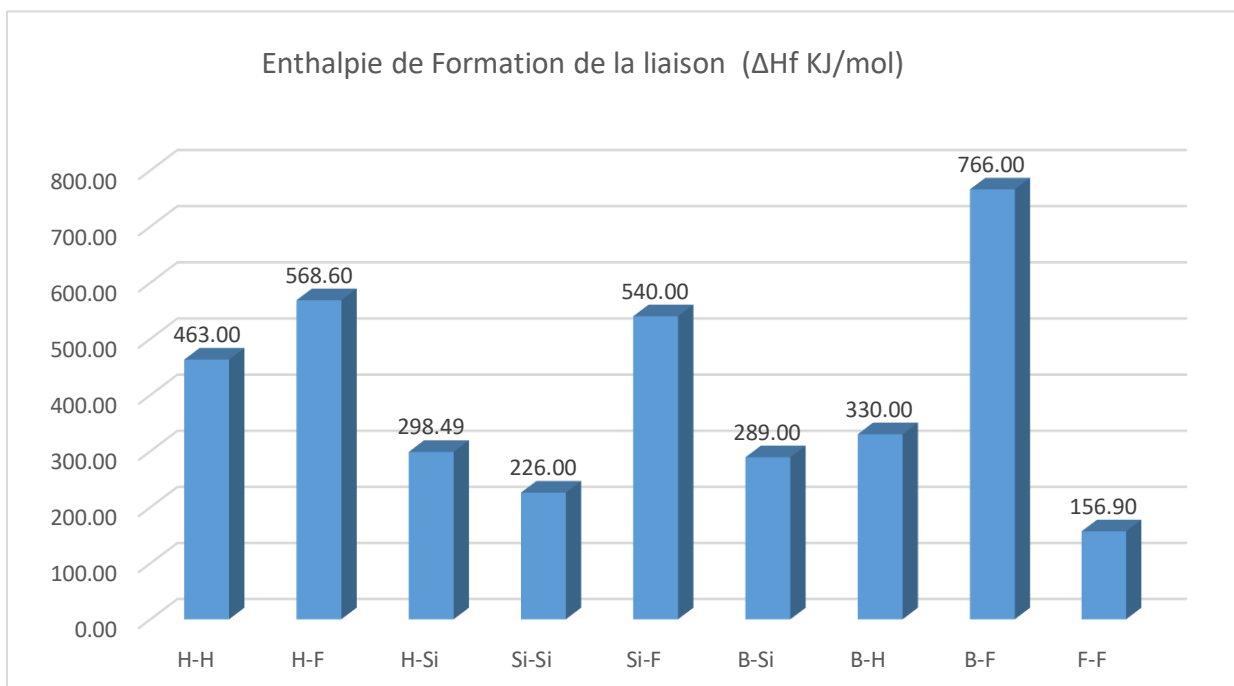


Figure 2 : Représentation Enthalpie de Formation de la liaison.

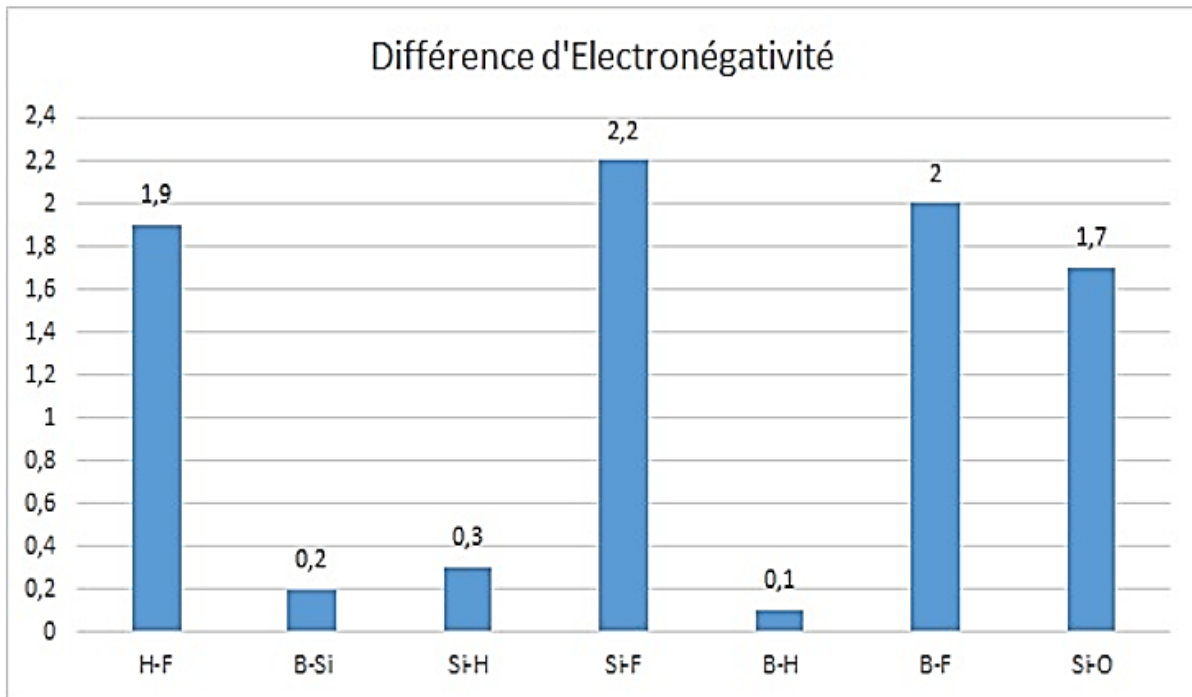


Figure 3 : Représentation d'électronégativité des différentes liaisons.

- Deux éléments auront tendance à former des composés ioniques si la valeur absolue de la différence d'électronégativité est supérieure à 1.7.
- Deux éléments auront tendance à former des composés covalents non polaires si la valeur absolue de la différence d'électronégativité est inférieure à 0,4.
- Deux éléments auront tendance à former des composés covalents polaires si valeur absolue de la différence d'électronégativité est comprise entre 0.4 et 1.7.