

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la
recherche scientifique

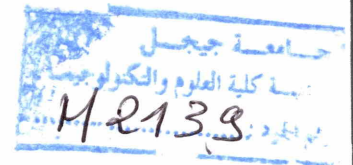
Université de Jijel



Faculté des sciences et de la Technologie
Département D'Electronique

Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de
Master en Electronique

Option
Electronique et Optoélectronique



Intitulé

**Etude du silicium nanoporeux obtenu par
décapage électrochimique**

Présenté par

Mr. Benayeche Ramzi

Mr. Bouchefra Mohammed Reda

Encadré par

Dr. BEGHOUL Mahmoud Riad

Promotion Juin 2015

Remerciements

*Nous commençons par remercier Dieu pour nous avoir donné le courage et la volonté à mener ce travail à bon terme, nos remerciements sont aussi adressés au docteur **Mahmoud-Riad Beghouf**; nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude, pour l'assistance pleine et entière qu'il n'a cessé de nous apporter tout au long de l'élaboration de ce projet de fin d'études. Nous portons ici le témoignage de notre reconnaissance envers sa modestie, sa compétence, son dévouement et son souci du travail bien fait. Nous tenons aussi à le remercier pour sa disponibilité et ses conseils précieux,*

*Nous remercions aussi **Professeur Noureddine Boutaoui** pour sa précieuse aide et sa disponibilité lors de la réalisation de ce travail.*

Nous tenons à remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail en acceptant de le juger.

Enfin, nous remercions tous les enseignants qui ont contribué à notre formation, sans oublier ceux qui nous ont aidé et encouragé de près ou de loin ne serait ce que par un simple mot d'encouragement.

Dédicaces

Je dédie ce travail

Aux deux chandelles, qui sont toujours en combustion pour que je puisse être ce que je suis, cher père et chère mère. J'espère qu'ils trouvent dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour

A ceux qui occupent une place importante dans mon cœur mon frère Ferhat et ma sœur Amel

A mes collègues et mes amies sans exception

A tous ceux qui m'aiment et que j'aime

Mohammed Redha

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 Etat de l'art sur le silicium poreux	
I. Introduction.....	3
II. Domaine d'application du silicium poreux.....	3
III. Types de silicium poreux.....	4
III.1. Silicium macroporeux.....	4
III.2. Silicium mesoporeux.....	5
III.3. Silicium nanoporeux.....	5
IV. Propriétés structurales de silicium poreux.....	6
IV.1. Porosité.....	6
IV.2. Épaisseur.....	8
IV.3. Cristallinité.....	10
IV.4. Morphologie.....	11
IV.5. Distribution de la taille des pores.....	12
V. Propriétés optiques du silicium poreux.....	13
V.1. Indice de réfraction.....	14
V.2. Coefficient d'absorption du silicium poreux.....	15
VI. Méthodes d'élaboration du silicium poreux.....	17
VI.1. Elaboration « sèche ».....	17
VI.1.1. Érosion par plasma (spark processing).....	17
VI.2. Elaboration « humide »	18
VI.2.1. Dissolution chimique « stain etching ».....	18
VI.2.2. Anodisation sans contact.....	19
VI.2.3. La photosynthèse.....	20
VI.2.4. Anodisation électrochimique.....	20
VII. Oxydation du silicium poreux.....	21
VII.1. Oxydation anodique.....	21
VII.2. Oxydation thermique	21
VII.3. Oxydation thermique rapide (RTO).....	23
VIII. Conclusion.....	23

Chapitre 2 Anodisation électrochimique

I.	Introduction	24
II.	Cellules d'anodisation	24
II.1	Cellule d'anodisation simple « simple bain ».....	24
II.2	Cellule d'anodisation à double réservoir « double bain »	25
III.	Mécanisme de dissolution de silicium	26
IV.	Mécanismes de nucléation et de propagation des pores.....	28
V.	Régimes d'anodisation électrochimiques	31
V.1.	Régime d'électro polissage.....	32
V.2.	Régime de porosification.....	33
V.3.	Régime transitoire.....	34
VI.	Paramètres d'anodisation électrochimique.....	35
VI.1.	Nature de substrat	35
VI.2.	Orientation cristalline initiale du substrat	36
VI.3.	Densité de courant et concentration d'électrolyte.....	37
VII.	Conclusion.....	40

Chapitre 3 Techniques de caractérisations du silicium poreux

I.	Introduction.....	41
II.	Spectroscopie Raman	41
II.1.	Présentation de la spectroscopie Raman.....	42
II.2.	Principe de la spectroscopie RAMAN.....	42
II.3.	Structure et appareillage d'un spectromètre Raman	44
II.4.	Avantages de la spectroscopie Raman.....	45
II.5.	Exemples du spectre Raman	46
III.	Diffraction par rayons X	47
III.1.	Présentation de la technique.....	47
III.2.	Principe de diffraction par rayon X	48
III.2.1.	Condition de BRAGG.....	48
III.3.	Structure et appareillage de DRX : Principe de mesure.....	50
III.4.	Avantage de DRX	52
IV.	Conclusion.....	52

Chapitre 4	Élaboration du silicium nanoporeux résultats et discussions	
I.	Introduction.....	53
II.	Préparation des échantillons.....	53
III.	Décontamination des échantillons.....	53
IV.	Montage expérimental pour l'anodisation électrochimique.....	54
V.	Principe d'élaboration.....	55
VI.	Résultats et discussions.....	57
VI.1	Analyse par diffraction des rayons X.....	58
VI.2	Analyse par spectroscopie Raman	65
VI.2.1	Procédure expérimentale.....	65
VI.2.2	Silicium nanoporeux type n.....	65
VI.2.3	Silicium nanoporeux type p.....	67
VII.	Conclusion.....	68
	Conclusion générale	69
	Références bibliographiques	71



***Introduction
générale***

Introduction générale

Depuis la découverte des propriétés de luminescence à température ambiante du silicium poreux au début des années 90, ce matériau a connu un regain d'intérêt vu ses applications potentielles dans le domaine d'optoélectronique (diodes électroluminescentes, guides ondes optiques, capteurs, ...etc) dans le sens où le silicium poreux possède de très bonnes propriétés d'électroluminescence et de photoluminescence dans les spectres visible et IR notamment grâce à sa surface spécifique.

Le silicium poreux offre la possibilité de moduler son indice de réfraction en fonction de sa porosité, qualité très appréciée pour la photonique (guide d'onde optique, cristaux photoniques). De même, dans le domaine de la photovoltaïque le silicium poreux représente des potentialités très intéressantes, pouvant être utilisées comme une couche antireflet pour les cellules solaires.

L'une des raisons de l'intérêt des chercheurs envers ce matériau tient au fait que la technique d'anodisation permettant la fabrication du silicium poreux est simple à mettre en œuvre et très peu onéreuse par comparaison avec les techniques utilisées jusque là pour l'élaboration de dispositifs tels que les procédés de photos photolithographie ou d'épitaxie.

L'anodisation électrochimique est une méthode pour laquelle le silicium poreux est obtenu par gravure électrochimique d'un substrat de silicium monocristallin.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres, une introduction et une conclusion générale.

Le premier chapitre présente les propriétés physiques et optiques des différents types de silicium poreux, Nous y présentons également les techniques d'élaboration de ce matériau.

Le second chapitre porte sur la description de la technique d'anodisation électrochimique. En effet dans ce chapitre nous présentons les différentes cellules utilisées et les mécanismes régissant la formation des couches poreuses.

Au troisième chapitre, nous décrivons les techniques de caractérisation utilisées pour la réalisation de ce travail, à savoir la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman.

Le dernier chapitre est dédié à la description du travail expérimental réalisé au niveau du laboratoire d'études des matériaux et l'interprétation des résultats d'analyse par DRX et spectroscopie Raman des couches poreuses élaborées par anodisation électrochimique.



Chapitre 1

Etat de l'art sur le Silicium Poreux

I. Introduction

Le silicium poreux (SiP) est une forme nano-structurée du silicium élaborée à la fin des années 50. Sa structure poreuse offre des propriétés originales qui ont tout d'abord été étudiées pour ses caractéristiques liées à l'isolation électrique et à la photoluminescence.

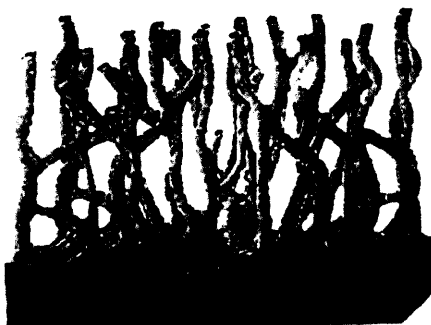


Figure 1. Coupe schématique d'une couche de silicium poreux sur un substrat de silicium monocristallin.

Nous consacrons ce premier chapitre à la présentation du silicium poreux. Nous aborderons aussi les caractéristiques des différentes structures de silicium (morphologie, épaisseur, porosité,...etc). Enfin, nous présenterons un rappel sur les différentes techniques d'élaboration du silicium poreux.

II. Domaine d'application du silicium poreux

Les applications du silicium poreux sont de plus en plus importantes, surtout dans les domaines optoélectronique et microélectronique dans le sens où le silicium poreux possède de très bonnes propriétés d'électroluminescence et de photoluminescence dans les spectres visible et IR notamment grâce à sa surface spécifique. L'explication la plus commune de ce phénomène de luminescence revient au confinement des porteurs dans les nano cristallites, qui augmente leur énergie et leurs recombinaisons radiatives. Cette émission de lumière induite se réalise surtout dans le spectre rouge, avec un décalage vers le bleu lorsque la porosité augmente.

Le silicium poreux offre la possibilité de moduler son indice de réfraction en fonction de sa porosité, qualité très appréciée pour la photonique (applications: détecteurs de gaz, couches antireflet, guide d'onde optique, cristaux photoniques). L'indice de réfraction est d'autant plus faible que la porosité est élevée de plus, sa très grande surface développée et la biocompatibilité du silicium lui permettent des applications en bio-détection. Ainsi des

systèmes de bio-détection à base de couches minces de silicium poreux ont été développés sur le principe du décalage de la longueur d'onde dans une cavité Fabry-Pérot, le spectre intense du silicium poreux dans le domaine du visible obtenu à 300 K permet d'envisager une utilisation de ce matériau pour des dispositifs optoélectroniques.

Dans le domaine de la photovoltaïque le silicium poreux représente des potentialités du fait de sa facile modulation d'indice de réfraction et de sa faible valeur, pouvant être utilisé comme une couche antireflet pour les cellules solaires.

III. Types de silicium poreux

Le silicium poreux se présente comme une structure spongieuse alternant cristallites (silicium) et pores (vide) formé lors d'une attaque électrochimique du silicium dans une solution à base d'acide fluorhydrique.

Cette attaque est contrôlée par la valeur de la densité de courant ou le potentiel traversant l'échantillon de silicium.

Différentes morphologies de porosité sont obtenues selon le type et le dopage du substrat de silicium figure 2.

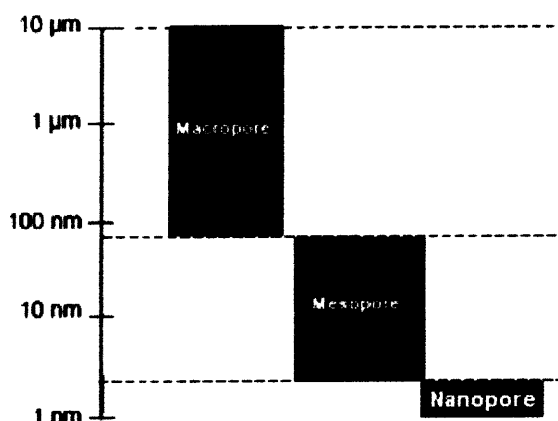


Figure 2. Echelle des tailles obtenues par gravure électrochimique du silicium.

III.1. Silicium macroporeux

Le silicium macroporeux est obtenu à partir de substrat de silicium de type n faiblement dopé placé dans l'obscurité.

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 HF.

En ajustant la densité de courant, des pores se forment à partir de concavités et d'irrégularités de la surface en suivant les lignes de courant qui sont perpendiculaires à la surface. La taille des pores est comprise entre 0,1 et 1 μm . La structure finale est de type colonnaire associée à des branches figure 3.

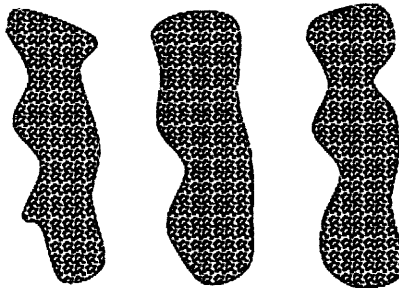


Figure 3. Représentation de la structure du silicium macroporeux
(\varnothing des pores \sim 0,1 à 1 μm).

III.2. Silicium mesoporeux

Il est obtenu à partir de silicium de type p+ ou n+ fortement dopé.

La gravure s'effectue sans problèmes du fait de la forte concentration de porteurs dans le matériau. Les couches de silicium mesoporeux sont constituées de longs pores parcourant perpendiculairement la surface du wafer associés à des branches. Le diamètre type de ces pores est compris entre 10 et 100 nm figure 4.

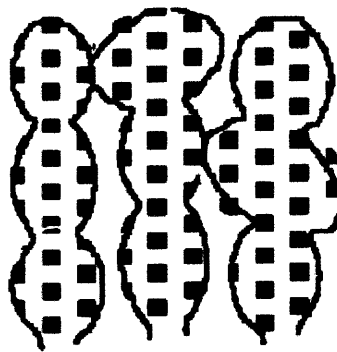


Figure 4. Représentation de la structure du silicium mesoporeux
(\varnothing des pores \sim 10 à 100 nm).

III.3. Silicium nanoporeux

Le silicium nanoporeux 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 pour favoriser la création de paires électron-trou dont les trous activeront la gravure.

Dans ce cas l'interface entre la face avant du silicium et la solution électrolytique est du type contact Schottky polarisé en direct. La gravure à lieu sans difficultés et la taille des pores obtenus devient de plus en plus petite au cours de la gravure jusqu'à atteindre 1 à 3 nm.

Les couches de silicium nanoporeux peuvent être assimilées à un arrangement aléatoire de nano cristallites de silicium quasi-sphériques de rayon 1 à 3 nm séparées par des pores de même taille figure 5.

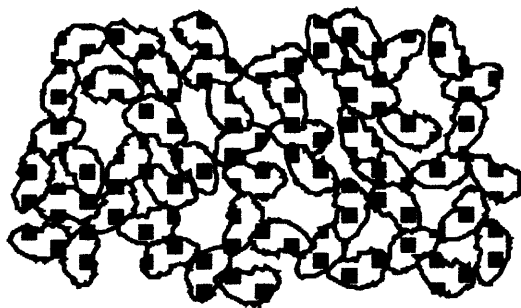


Figure 5. Représentation de la structure du silicium nanoporeux
(\varnothing des cristallites et des pores \sim 1 à 3 nm).

IV. Propriétés structurales de silicium poreux

Dans ce paragraphe, nous exposons les caractéristiques microscopiques et macroscopiques telles que l'épaisseur, la porosité, la morphologie et la taille des pores des couches poreuses obtenues par voie électrochimique. En effet, nous pouvons regrouper ces caractéristiques en trois familles: une première famille qui comprend celles qui dépendent surtout de la densité de courant et de la concentration d'acide fluorhydrique comme la porosité et l'épaisseur des couches, une deuxième famille qui dépend du dopage du substrat de silicium utilisé dans la réaction, comme la taille des pores et la surface spécifique, et une troisième par exemple la cristallinité qui est indépendante des conditions de formation de la couche poreuse.

IV.1. Porosité

La porosité est définie comme le pourcentage volumique d'air dans le matériau. Cette caractéristique macroscopique peut être mesurée par gravimétrie, de préférence sur des couches épaisses. Les valeurs accessibles en silicium poreux sont typiquement comprises entre 15 et 90 % [1]. Il est important de noter que la porosité est une valeur moyenne et que pour une même porosité, différentes morphologies de matériau peuvent être obtenues.

On contrôle la porosité du matériau via les paramètres de formation des pores : la concentration d'acide fluorhydrique, la densité de courant, le type et la résistivité du silicium. On retiendra qu'elle augmente lorsque la densité de courant augmente.

Pour une résistivité du silicium comprise entre 0,01 à 1 Ω .cm, la caractéristique courant-tension est majoritairement fixée par le taux d'électrolytes dans la solution. La caractéristique est instable et dépend du temps de processus. Lorsque la résistivité du silicium dépasse 1,5 Ω .cm, c'est majoritairement la résistance du wafer qui conditionne la caractéristique courant-tension qui demeure alors très stable.

La figure 6 montre la variation de porosité en fonction de la densité de courant et de la concentration électrolytique pour des échantillons de silicium poreux de type p (~1 Ω .cm) et de type p+ (~0.01 Ω .cm). Comme le montre cette figure, à chaque densité de courant est associée une valeur de la porosité pour une concentration de HF donnée. On observe notamment que la porosité augmente en fonction de la densité de courant, ceci pouvant s'expliquer par une dissolution privilégiée en volume plutôt qu'en épaisseur.

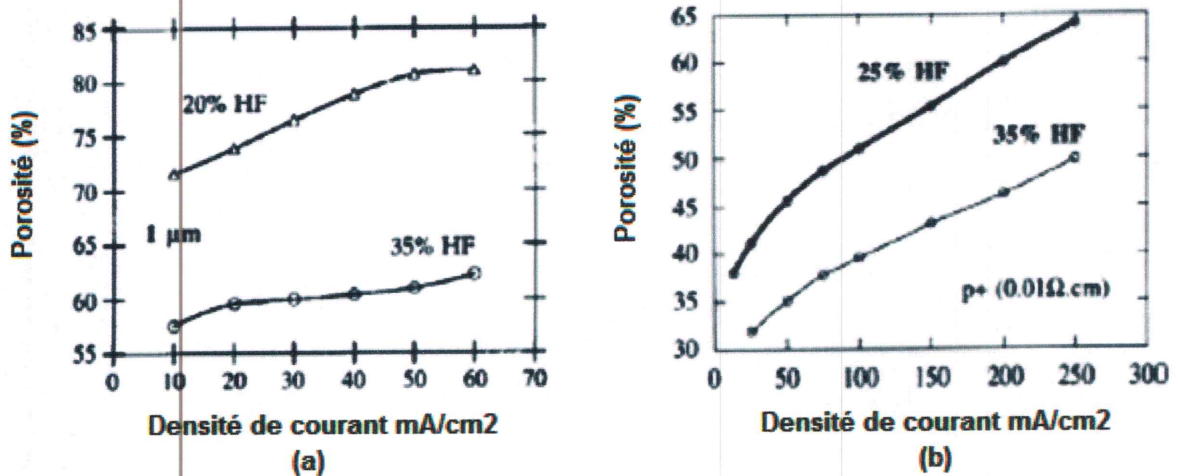


Figure 6. Variation de la porosité avec la densité de courant appliqué pour deux types différents de substrats : (a) type p et (b) type p+ [1].

Ainsi, pour des conditions d'anodisation données (densité de courant, concentration HF) la porosité mesurée est plus grande pour des couches plus épaisses. Cet effet est montré sur la figure 7 : la couche plus épaisse présente une porosité plus élevée due à une dissolution chimique supplémentaire de la couche de silicium poreux dans l'acide fluorhydrique. En effet, la couche plus épaisse de silicium poreux séjourne dans l'acide plus longtemps que la couche plus fine.



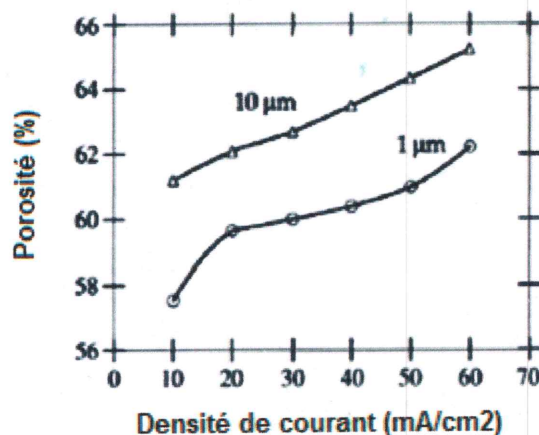


Figure 7. Porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1 µm et 10 µm) de la couche. Concentration d'HF = 35 %. Substrat de type p (1 Ω.cm) [1].

La porosité est une caractéristique importante des couches poreuses mais elle ne nous donne pas de renseignements concernant la morphologie des échantillons : deux échantillons ayant la même porosité peuvent avoir des morphologies complètement différentes.

IV.2. Épaisseur

L'épaisseur de la couche formée au cours d'une anodisation en mode galvanostatique (courant constant) est proportionnelle à la quantité de charge échangée et par conséquent à la durée du temps d'anodisation. Le contrôle de l'épaisseur est fait en contrôlant le temps d'anodisation et il est donc a priori simple et efficace. Comme on peut le voir à la figure 8, l'épaisseur de la couche augmente linéairement avec le temps d'anodisation dans le cas des couches réalisées avec des substrats de type p (figure 8.a) et de type p+ (figure 8.b).

La détermination de l'épaisseur des échantillons est faite directement à l'aide d'un profilomètre qui détermine avec une pointe le dénivelé entre le sommet et le fond de la couche poreuse sur des échantillons dont la moitié a été dissoute dans la soude, ou indirectement grâce à la simulation des spectres de réflectivité.

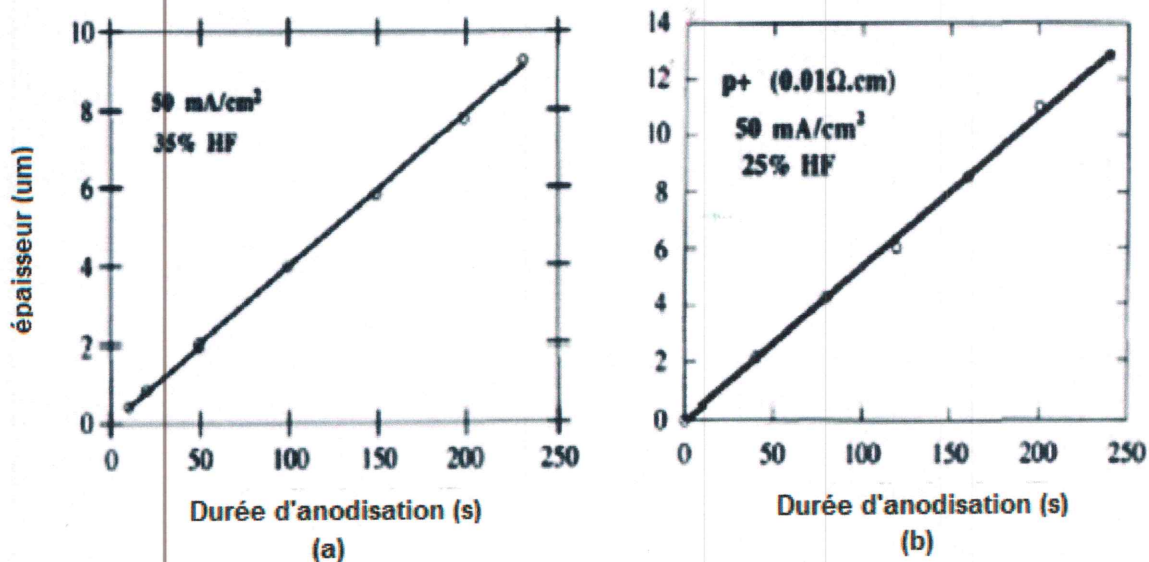


Figure 8. Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation, (a) dans le cas du Si de type p (1 Ω .cm) et (b) pour un substrat de type p+ [1].

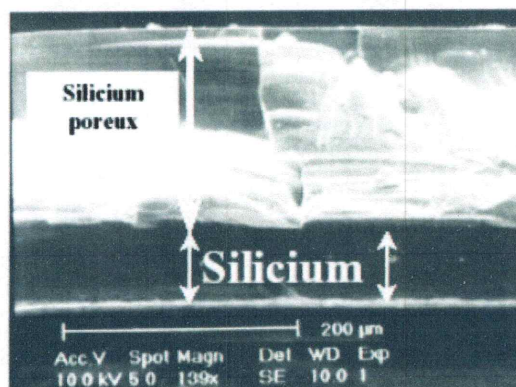


Figure 9. Exemple d'une couche épaisse de silicium nanoporeux ($\sim 180 \mu\text{m}$) réalisé dans la cellule d'anodisation simple sur un wafer de type p ($\rho = 5 \Omega$.cm) avec un courant d'anodisation de 40 mA/cm^2 [2].

La figure 9 représente une observation en coupe de l'épaisseur des couches de silicium poreux par microscopie électronique à balayage. Du fait de sa nature poreuse, la couche présente une surface interne importante. On définit la surface spécifique comme le rapport entre la surface développée et le volume de la couche.

La figure 10 montre l'évolution de la surface spécifique du matériau poreux de type p en fonction de la porosité. Les différentes valeurs de porosité sont obtenues par dissolution chimique à intervalles réguliers d'un même échantillon après sa formation. En effet la perte de masse mesurée par gravimétrie est directement proportionnelle à la surface spécifique.

La surface spécifique diminue quand la porosité augmente et elle peut passer de $900 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour une porosité de 50% à environ $100 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour une porosité de 95%. Comme nous le verrons ceci s'explique par la dimension nanométrique des pores.

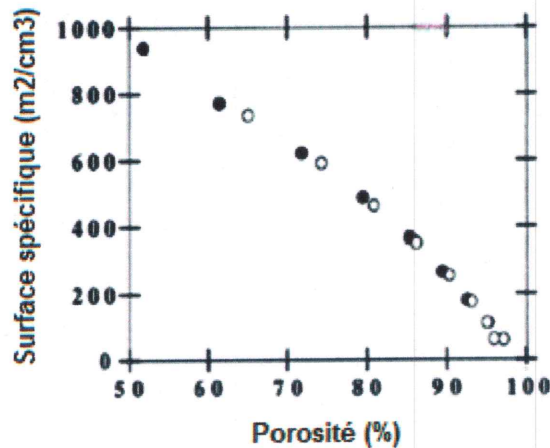


Figure 10. Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux porosités initiales différentes, 51% (●) et 65% (○) [1].

IV.3. Cristallinité

Le silicium poreux garde après anodisation son caractère monocristallin. On peut voir à la figure 11 un spectre typique de diffraction X réalisé sur un échantillon de silicium poreux de type p+. Deux pics sont bien visibles dans ce spectre: le plus intense est dû au substrat de silicium cristallin et l'autre au silicium poreux. La largeur à mi-hauteur du pic du silicium poreux (7° d'arc) est très proche de celle du silicium cristallin (5°) et témoigne de la bonne cristallinité du silicium poreux. Cette particularité est liée à la nature même du mécanisme de fabrication du silicium poreux : on enlève les atomes de silicium du réseau cristallin et on ne dépose rien en surface. L'écart entre les deux pics est dû à l'augmentation du paramètre de maille dans le silicium poreux, dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon; il augmente avec la porosité. L'origine d'une telle variation a été attribuée aux liaisons Si-H qui se trouvent à la surface du silicium poreux.

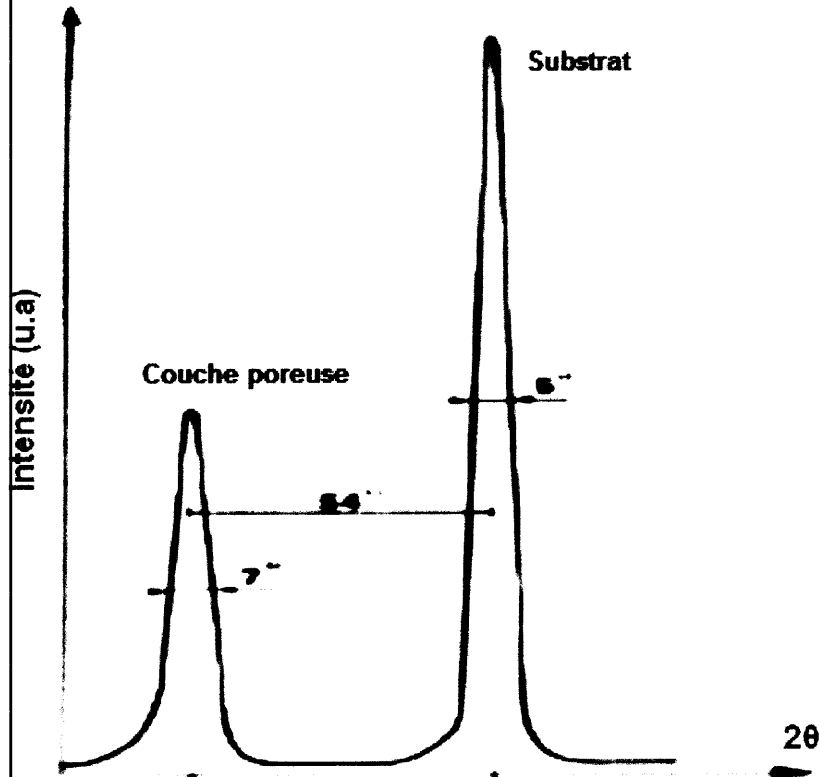


Figure 11. Spectre de diffraction X d'un échantillon de silicium poreux de type p+ [1].

IV.4. Morphologie

La morphologie du silicium poreux, c'est-à-dire essentiellement la taille et la forme de ses pores, est assez compliquée et dépend principalement du type de substrat utilisé pour l'anodisation. Nous pouvons parler essentiellement de trois familles de pores: les nanopores (dimension moyenne des pores : 3 nm) obtenus avec des substrats de silicium faiblement dopés p, les mésopores (dimension moyenne comprise entre 2 et 50 nm) obtenus soit avec des substrats fortement dopés p (communément appelés p+) ou fortement dopés n (communément appelés n+) et les macropores (dimension moyenne supérieure à 50 nm) fabriqués à partir de substrats dopés négativement n.

A la figure 12, on peut voir quatre images MEB qui montrent la morphologie du silicium poreux réalisée sur des substrats de type p, n, p+ et n+. Comme on peut le voir dans la figure 12.b, la structure de type p (appelée nanoporeuse) est homogène, isotrope, avec des cavités de forme quasiment sphérique, de taille nanométrique et interconnectées entre elles. Pour le silicium poreux de type p+, montré à la figure 12.c, la structure est assez différente de celle de type p, car elle est anisotrope. Les pores sont des canaux orientés dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La morphologie des échantillons de type n+ est assez semblable à celle du silicium poreux de type p+. La formation de silicium

poreux à partir de substrats de type n fortement dégénérés n+ est possible sans éclairage. L'oxydation d'un atome à la surface a lieu par injection d'électrons dans la bande de conduction. Ce transfert a lieu par effet tunnel et il est rendu possible par la très faible largeur de la zone de charge d'espace du matériau très fortement dopé.

La morphologie du silicium poreux est un paramètre crucial pour l'exploitation, à posteriori, dans des processus technologiques des couches réalisées.

La morphologie des couches détermine les propriétés physiques et thermiques du matériau.

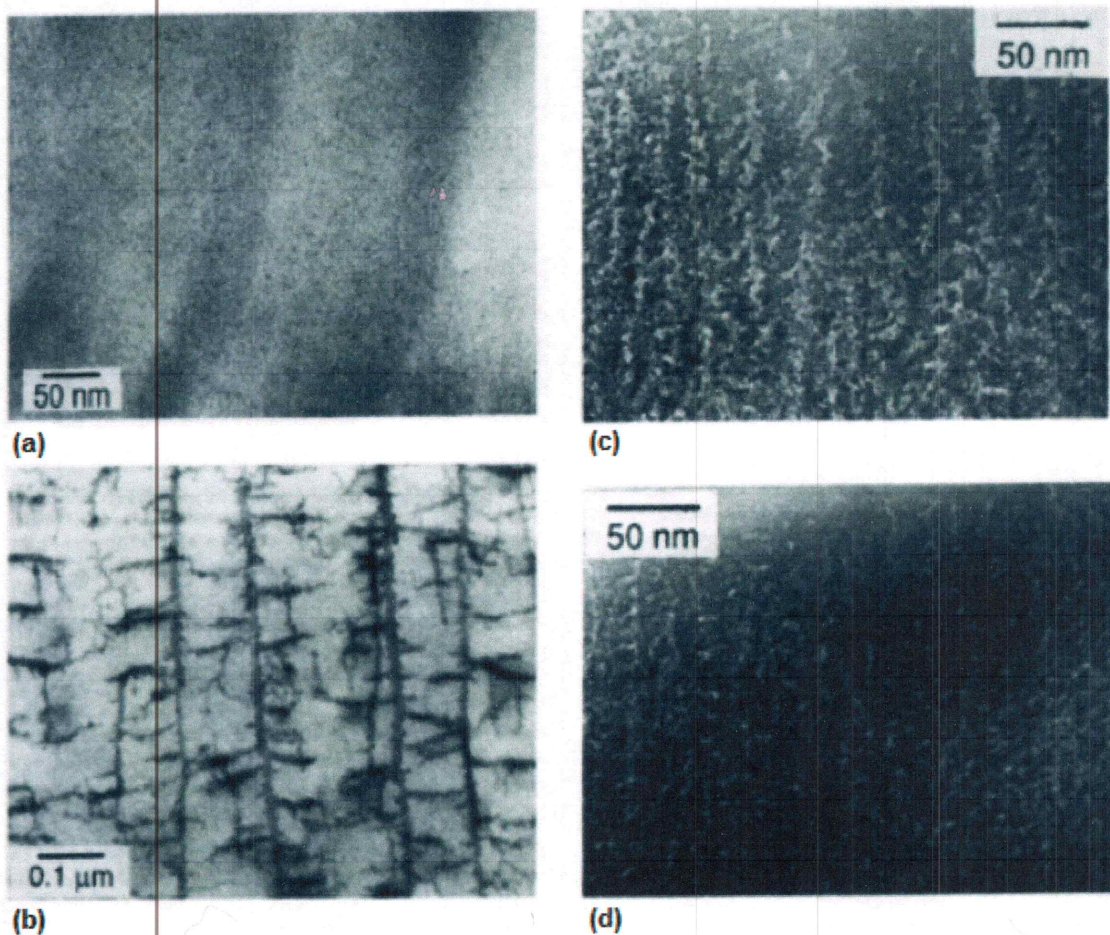


Figure 12. Photos par microscopie électronique à balayage de quatre échantillons de silicium poreux: (a) type p, (b) type n, (c) type p+, (d) type n+ [3].

IV.5. Distribution de la taille des pores

Il y a principalement deux techniques qui permettent d'accéder à la fois à la taille moyenne des cristallites (colonnes nanométriques de silicium) et à la taille des pores: la diffusion inélastique de la lumière (spectroscopie Raman) et l'étude des isothermes d'adsorption des gaz à basse température (BET). Dans les deux cas, les valeurs de distribution de taille (Raman) et des pores (BET) sont obtenues grâce à la simulation des spectres

expérimentaux. La figure 13.a montre l'intensité Raman en fonction de la taille des particules pour différents niveaux de dopage de substrats de type p. Pour la simulation des spectres, un modèle de cristallite sphérique a été utilisé. Dans chaque structure on retrouve des cristallites de dimensions comprises entre 12,5 et 30 Å. Pour le silicium poreux réalisé à partir de substrat de type p+, la distribution de taille correspond à des cristallites de 60 Å de diamètre. Ces valeurs correspondent à celles obtenues à partir des observations faites au microscope électronique à balayage. Sur la figure 13.b, on montre la distribution de la taille de pores pour deux échantillons de silicium poreux réalisés sur des substrats de type p, l'un faiblement dopé (1 Ω.cm), noté B dans la figure, et l'autre fortement dopé (0.01 Ω.cm), noté A. On peut constater qu'à porosité égale, la taille des pores est plus élevée dans le cas du silicium poreux de type p+.

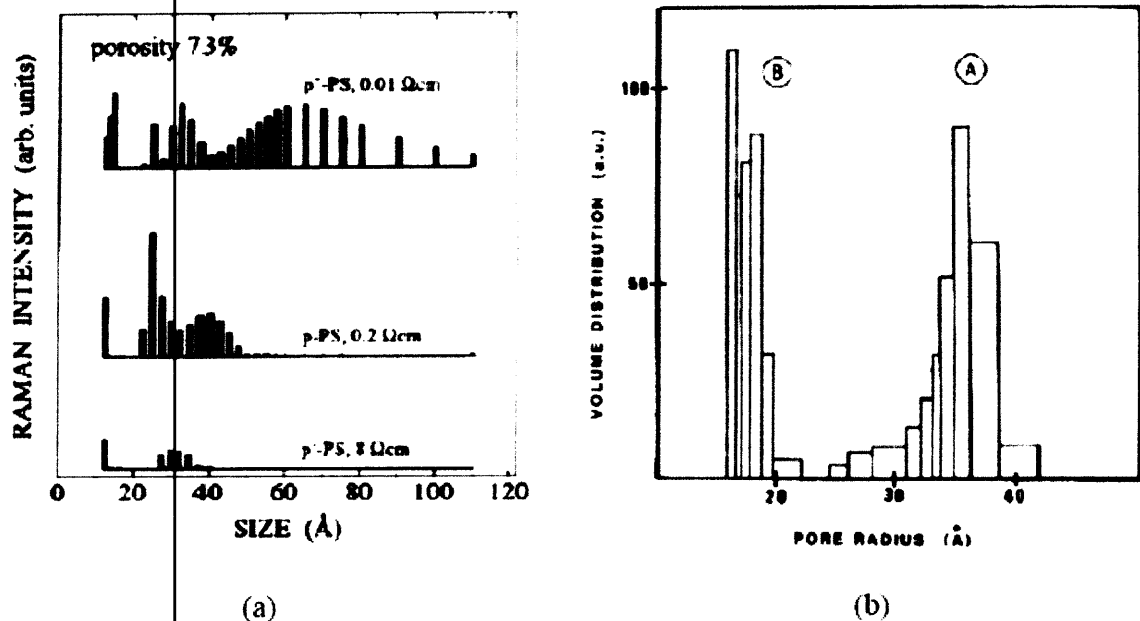


Figure 13. (a) Spectres Raman d'échantillons de silicium poreux réalisés sur des substrats de résistivités différentes et de même porosité [4]. (b) Spectres BET d'échantillons formés sur substrats P faiblement (B) et fortement (A) dopés [5].

V. Propriétés optiques du silicium poreux

L'un des objectifs recherchés dans le silicium et la silice poreuse est la possibilité de contrôler leurs propriétés optiques (en plus de la géométrie) sur une large gamme suivant les conditions de préparation. Ainsi les indices de réfraction peuvent varier de 1.2 pour les grandes porosités jusqu'à des valeurs proches de l'indice du silicium pour de faibles porosités. Rappelons que l'indice de réfraction de la silice massive est de l'ordre de 1.46 et que l'absorption de ce matériau peu être négligée dans le visible.

V.1. Indice de réfraction

L'indice de réfraction du silicium poreux a été l'objet de plusieurs études. A. Loni et al [6] ont étudié par éllipsométrie son évolution en fonction de la densité de courant et de la porosité. Comme on peut s'y attendre, l'indice diminue lorsque la porosité croit figure 14. Toutefois, les propriétés optiques dépendent également de la morphologie des couches poreuses. Ainsi, deux couches de mêmes porosités peuvent présenter des indices différents si les morphologies respectives des échantillons sont différentes.

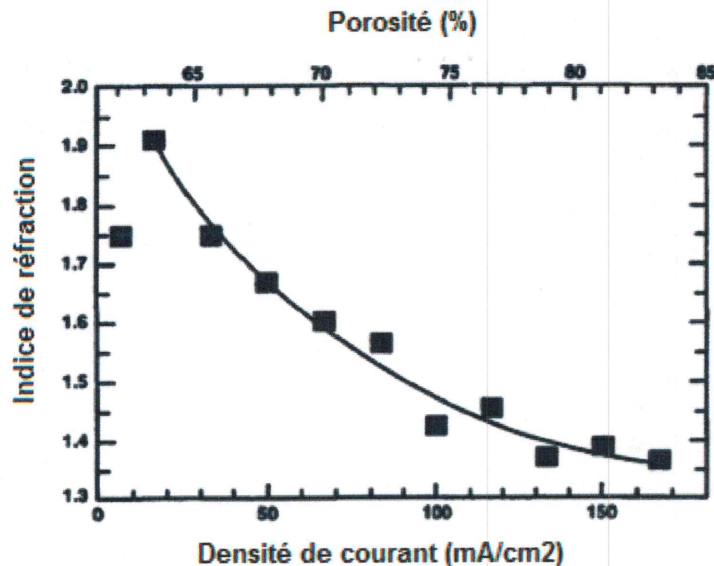


Figure 14. Evolution en fonction de la porosité et de la densité de courant de l'indice de réfraction d'un échantillon de silicium poreux élaboré sur un substrat de type p de résistivité $\rho = 0.2 \Omega \text{ cm}$ [7].

E. V. Astrova et al. [8] ont utilisé la théorie du milieu effectif (modèle de Bruggeman) [9,10] pour simuler l'évolution de l'indice de réfraction en fonction du degré d'oxydation des couches de silicium poreux pour des échantillons ayant différentes porosités figure 15. Le degré d'oxydation est défini, ici, comme étant le rapport de la fraction du silicium ayant été transformé en silice à la fraction du silicium présent dans la couche avant oxydation. Le modèle de Bruggeman, avec lequel sont effectués ces calculs permettent de déterminer les indices optiques d'un matériau composite constitué de deux ou plusieurs milieux matériels à partir de la connaissance des indices optiques et des fractions volumique de chaque constituant.

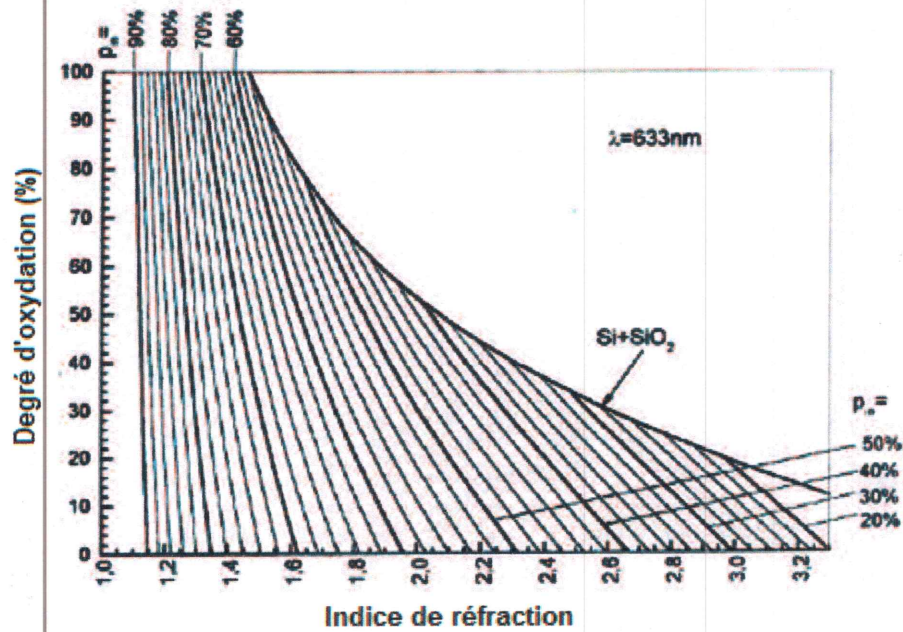


Figure 15. Evolution de l'indice de réfraction du degré d'oxydation pour des couches de silicium poreux ayant différentes porosités [11].

Sur la figure 15, la courbe désignée par Si+SiO₂ correspond à la couche dont les pores ont été complètement obstrués par l'oxydation. Dans ce cas la couche n'est constituée que de silicium et de silice. Rappelons que la présence de silicium dans ce cas est due à l'arrêt du processus d'oxydation suite à l'obstruction de tous les pores par l'expansion de la silice. On peut voir sur cette même figure que les couches de faibles porosités initiales n'atteignent pas l'oxydation complète et concevant un indice de réfraction relativement élevé. En revanche, les couches de fortes porosités atteignent l'oxydation complète avec de faibles indices de réfractions. On voit notamment que le système (délimité par la courbe Si+SiO₂) pouvant atteindre la porosité nulle à l'issue de 100 % d'oxydation correspond à la couche ayant 56 % de la porosité avant oxydation, conformément à ce qui a été mentionné précédemment.

V.2. Coefficient d'absorption du silicium poreux

L'évolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde dans le visible pour des couches de silicium poreux ayant différentes porosités et formées dans un substrat de type p a été étudiée par W. Teiss [12]. Comme on pouvait s'y attendre, ce coefficient diminue lorsque la porosité augmente puisque la quantité de matière responsable de l'absorption diminue. On peut voir également sur la figure 16 que le coefficient d'absorption diminue en fonction de la longueur d'onde (comme dans le cas du silicium massif).

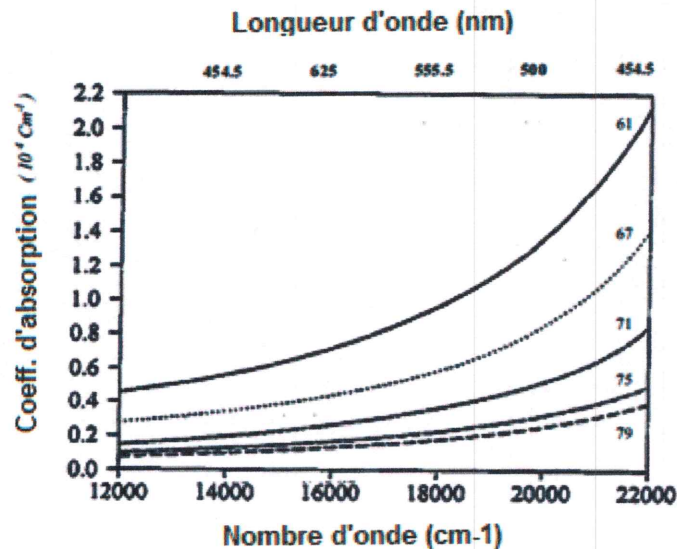


Figure 16. Evolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour des couches de silicium poreux de type p ayant différentes porosités [13].

H. Desinger et al. [14] ont étudié l'évolution du coefficient d'absorption dans le visible de deux couches de silicium poreux de porosités voisines dont la première est élaborée sur un substrat de type p et la seconde sur un substrat de type p+. Ces études ont montré que leurs coefficients d'absorption sont quasiment identiques aux faibles longueurs d'ondes. Cependant, une diminution de ce coefficient est observée pour la couche formée sur le substrat type p par rapport à celle formée sur le substrat de type p+ pour les grandes longueurs d'ondes. Ce résultat a été attribué par les auteurs à un effet de confinement quantique plus important dans les échantillons de type p ayant des cristallites de silicium de plus faibles dimensions. Ce résultat permet de répondre en partie à la question portant sur la faisabilité de l'utilisation du modèle de Bruggeman pour rendre compte de l'atténuation de la lumière dans les couches poreuses. En effet si ce résultat ne présente pas d'objections pour les courtes longueurs d'onde, les écarts observés pour les grandes longueurs d'onde pourraient conduire à des erreurs lors de l'utilisation du modèle de Bruggeman.

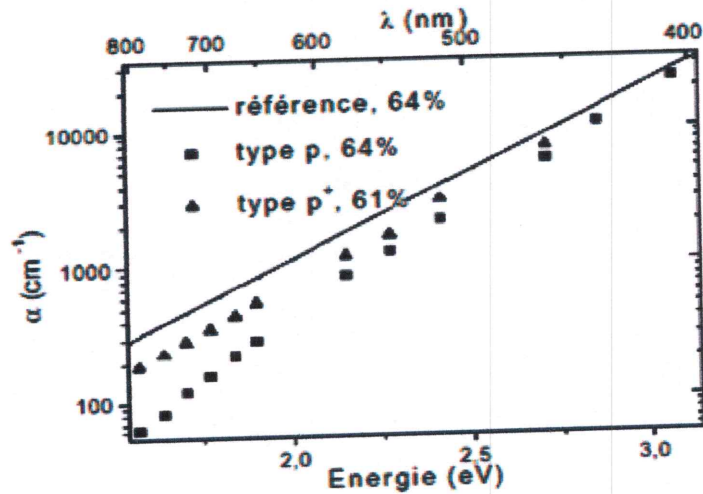


Figure 17. Evolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour deux couches de Si-poreux de porosités très voisines, élaborées sur deux substrats type p et p+ [15].

VI. Méthodes d'élaboration du silicium poreux

Il existe différentes méthodes de formation du silicium poreux que l'on peut classer en deux catégories : élaboration « sèche » et élaboration « humide ».

VI.1. Elaboration « sèche »

Cette voie est représentée par la méthode d'érosion par plasma.

VI.1.1. Érosion par plasma (spark processing)

cette méthode ne nécessite ni solution aqueuse ni anodique, le silicium poreux résulte d'une décharge haute-tension (quelques dizaines de KV) entre l'anode et le substrat de silicium (cathode) figure 18. La tension contraint le silicium à émettre des électrons qui sont accélérés vers la cathode, leur impact à la surface du silicium libère suffisamment de chaleur pour faire fondre et évaporer les atomes de silicium.

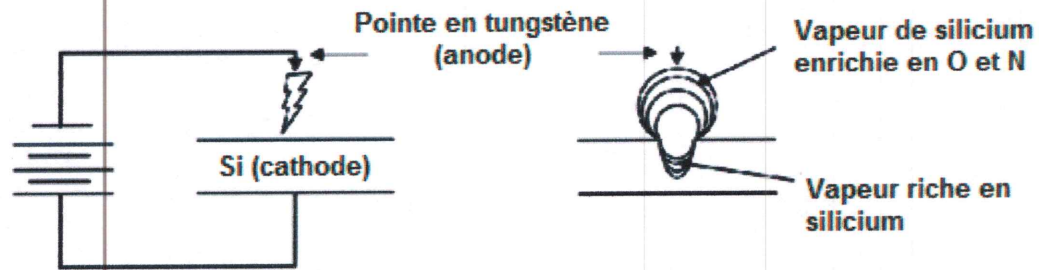


Figure 18. Schéma de la technique de préparation «spark-processing».

Pour ne pas contaminer la couche de silicium en formation il est nécessaire que l'anode soit en tungstène ou en silicium. L'érosion est en général réalisée sous air à température ambiante ou sous atmosphère contrôlée d'azote afin d'éliminer la présence d'atomes d'hydrogène.

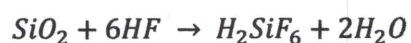
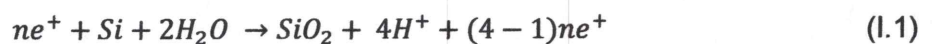
Il est à noter que l'érosion par plasma est une technique favorisée pour des substrats de faible résistivité (n ou p) et que la surface de silicium gravé dépendait de la pression dans le bâti (1 à 10 cm² pour de faibles pressions (30 mbar) et seulement 0.1 cm² sous des pressions normales (1bar)). Des couches de quelques dizaines de microns peuvent être obtenues..

VI.2. Elaboration « humide »

Il existe plusieurs méthodes pour l'élaboration humide, les plus importantes sont la dissolution chimique "stain etching" et l'anodisation électrochimique.

VI.2.1. Dissolution chimique « stain etching »

Cette méthode ne nécessite aucun appareillage spécifique et elle permet d'obtenir des couches de silicium poreux très fines ($e < 100$ nm). La dissolution chimique consiste à plonger le substrat de silicium dans une solution composée HF, HNO₃. Le processus chimique est le suivant :



La structure de la couche poreuse obtenue est en fonction de la composition de l'électrolyte, de la nature du dopage et de la résistivité du substrat initial. Un temps d'incubation est

également observé avant le début de la gravure du silicium. Il peut varier d'une minute à plus de 800 s. Steckl et al [16] ont montré que ce temps augmentait avec la résistivité des substrats de type p, alors qu'il diminuait pour des substrats de type n.

Deux inconvénients apparaissent : La gravure est autolimitée et la gravure n'est pas uniforme puisque les deux réactions chimiques se produisent aussi bien sur une surface que sur l'autre du silicium. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches obtenues, un dépôt d'aluminium peut être réalisé sur les deux faces du substrat, le temps d'incubation disparaît car les trous (e⁻) nécessaires à la réaction sont alors fournis par la dissolution de l'aluminium dans le HNO₃.

Les dispositifs développés avec cette méthode sont des structures électroluminescentes où une couche de l'oxyde d'étain est déposée sur 200 nm de silicium poreux et des microstructures photoluminescentes.

D'autres matériaux tels que le poly-silicium, le silicium oxydé ou le quartz et Si_{1-x}Ge_x peuvent être rendus poreux par dissolution chimique dans une solution à base d'HF/HNO₃/H₂O.

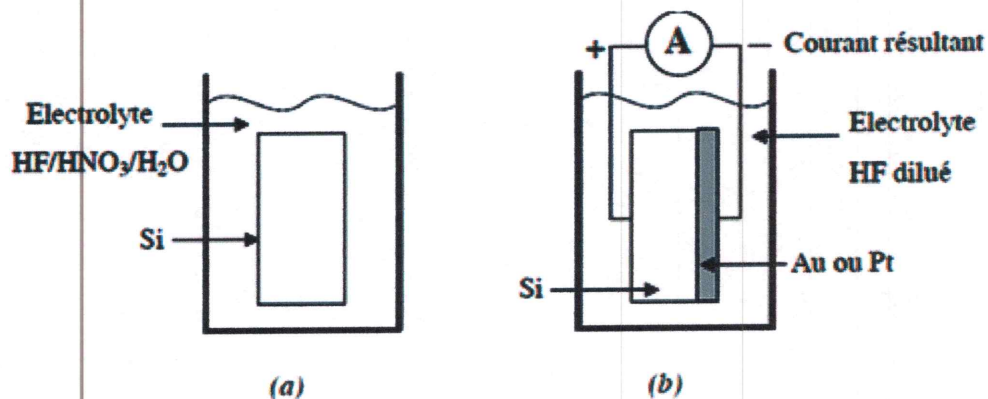


Figure 19. (a) dissolution chimique, (b) anodisation sans contact.

VI.2.2. Anodisation sans contact

Le silicium poreux est souvent formé sous polarisation anodique du silicium dans une cellule électrochimique. L'anodisation sans contact permet de former du silicium poreux sans utiliser une source de courant ou de tension extérieure. Une électrode métallique est fixée sur une des deux faces du substrat de silicium qui est immergé dans un bain d'acide fluorhydrique figure 19.b. On forme alors une cellule galvanique. La réduction de l'oxygène au niveau de l'électrode métallique conduit à la gravure du silicium à l'interface silicium/électrolyte. La vitesse de gravure du silicium poreux dépend du courant dans la cellule. Ce dernier peut être augmenté en ajoutant des agents oxydants dans la solution. Cette méthode de gravure offre

une alternative prometteuse à la méthode de dissolution chimique précédemment présentée car les couches obtenues sont plus homogènes et ont une meilleure reproductibilité.

VI.2.3. La photosynthèse

Le silicium poreux peut être obtenu par photosynthèse c-à-d par irradiation par une lumière blanche du silicium plongé dans une solution HF, sans électrode. Ce processus est très lent mais permet d'obtenir des couches photoluminescentes dans le bleu.

VI.2.4. Anodisation électrochimique

Le silicium poreux est obtenu par attaque électrochimique d'un substrat de silicium monocristallin placé comme anode dans une cellule d'électrolyse (figure 20) contenant une solution d'acide fluorhydrique. Cette technique de dissolution est appelée également anodisation. Le substrat de silicium est disposé au fond de la cellule d'électrolyse de manière à ce que la solution le recouvre. Ici, le substrat joue le rôle d'une anode dans un circuit électrique dont la cathode est une électrode en platine plongée dans le bain de HF (le platine n'est pas altérable par le HF). L'application d'un courant électrique entre l'anode et la cathode entraîne la formation du silicium poreux. En effet, le passage du courant provoque une dissolution non homogène et localisée en nombreux points progressant dans le silicium. Il en résulte une couche contenant un réseau de canaux dont la morphologie et l'épaisseur dépendent de la nature du substrat, des conditions et du temps d'anodisation.

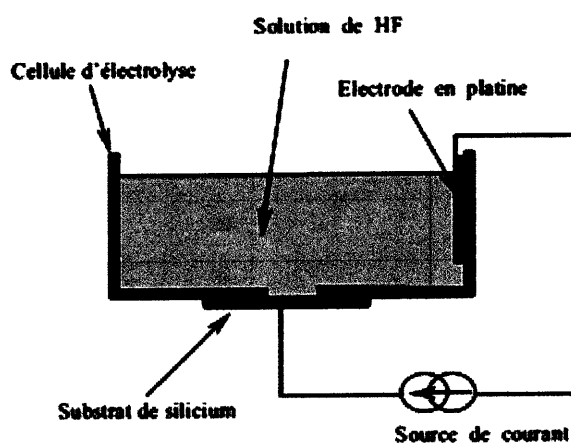


Figure 20. Schéma d'un dispositif servant pour la formation du silicium poreux.

VII. Oxydation du silicium poreux

Il existe Plusieurs méthodes d'oxydation du silicium poreux pour stabiliser ces propriétés : l'oxydation anodique, thermique et thermique rapide.

VII.1. Oxydation anodique

Se fait à l'aide du montage électrochimique servant à la formation du silicium poreux. La solution d'acide fluorhydrique est ici remplacée par une solution aqueuse de H_2SO_4 assurant la conductivité. L'oxydation est contrôlée par la quantité de charge échangée Q . Concernant des échantillons de type p, une rupture des contacts électriques entre la couche poreuse et le silicium massif est observée pour une charge Q_0 . Une caractéristique principale de ce processus est de conserver en partie la passivation initiale en hydrogène.

VII.2. Oxydation thermique

Se fait à des températures voisines de $450^\circ C$ sous atmosphère contrôlée. Les premières études ont montré que l'oxyde formé est alors de mauvaise qualité. Il a alors été proposé de procéder à une préoxydation à une température de $300^\circ C$ sous oxygène sec pendant une heure permettant la stabilisation de la structure de la couche.

La croissance d'une fine couche d'oxyde de silicium poreux d'un nanomètre environ d'épaisseur, prévient tout phénomène de recristallisation et de redistribution morphologique lors de recuits ultérieurs sous atmosphère oxydante ou neutre pour des températures allant jusqu'à $800^\circ C$. De plus, cette gaine d'oxyde constitue une couche de passivation autour du squelette de silicium.

Les échantillons sont ensuite oxydés de nouveau à des températures comprises entre $400^\circ C$ et $700^\circ C$. L'oxydation du silicium poreux est évaluée à partir de sa fraction oxydée ξ , définie comme étant le rapport entre le pourcentage atomique d'oxygène et celui du silicium (équation I-2).

$$\xi = \frac{\%O}{\%Si.2} . 100 \quad (I.2)$$

Avec :

- % O : le pourcentage atomique d'oxygène.
- % Si : le pourcentage atomique de silicium.

L'évaluation de la fraction oxydée en fonction de la température d'oxydation est présentée sur la figure 21 pour des porosités initiales de 65 % et 75 %.

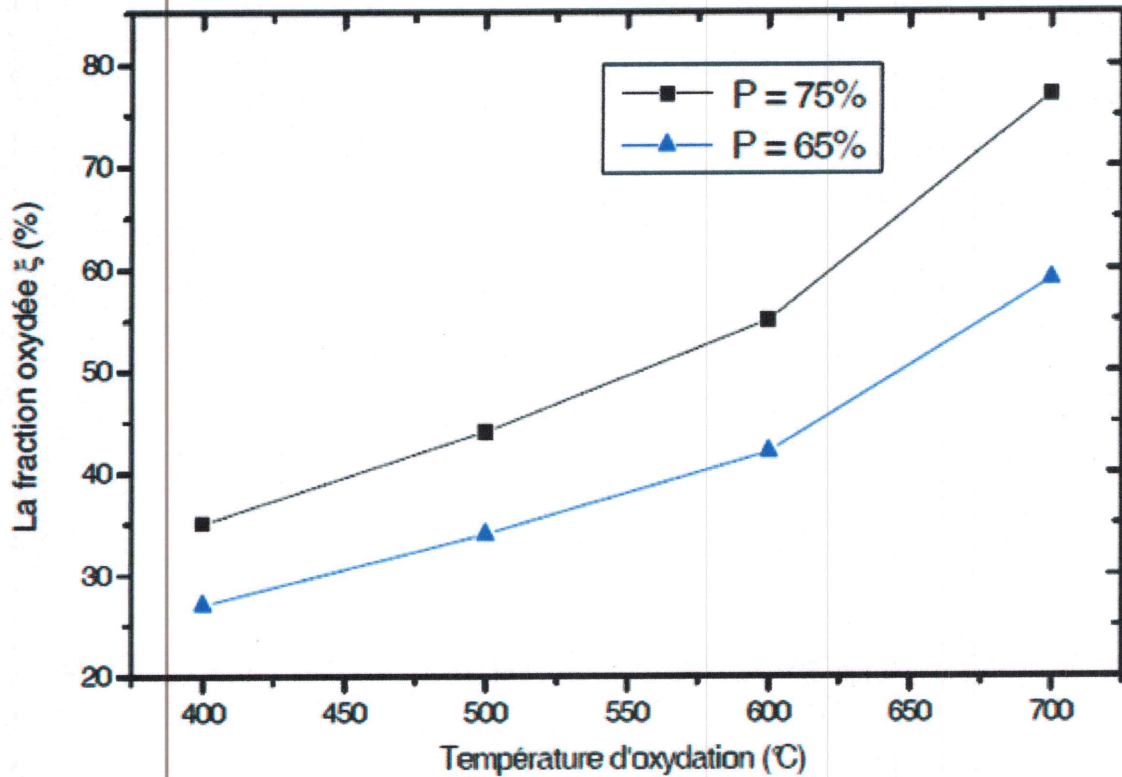


Figure 21. Evaluation de la fraction oxydée en fonction de la température d'oxydation [18].

A température constante, la croissance d'une couche d'oxyde de même épaisseur le long des parois de la nanostructure conduit à la détection d'une fraction oxydée supérieure pour des fortes porosités caractérisées par une taille moyenne des cristallites inférieures. Pour des températures croissantes allant jusqu'à 700°C, la fraction oxydée croît de manière monotone quelle que soit la porosité.

La taille des cristallites de silicium monocristallin et l'épaisseur de la gaine d'oxyde correspondante au silicium consommé sont présentées en fonction de la température d'oxydation en figure 22.

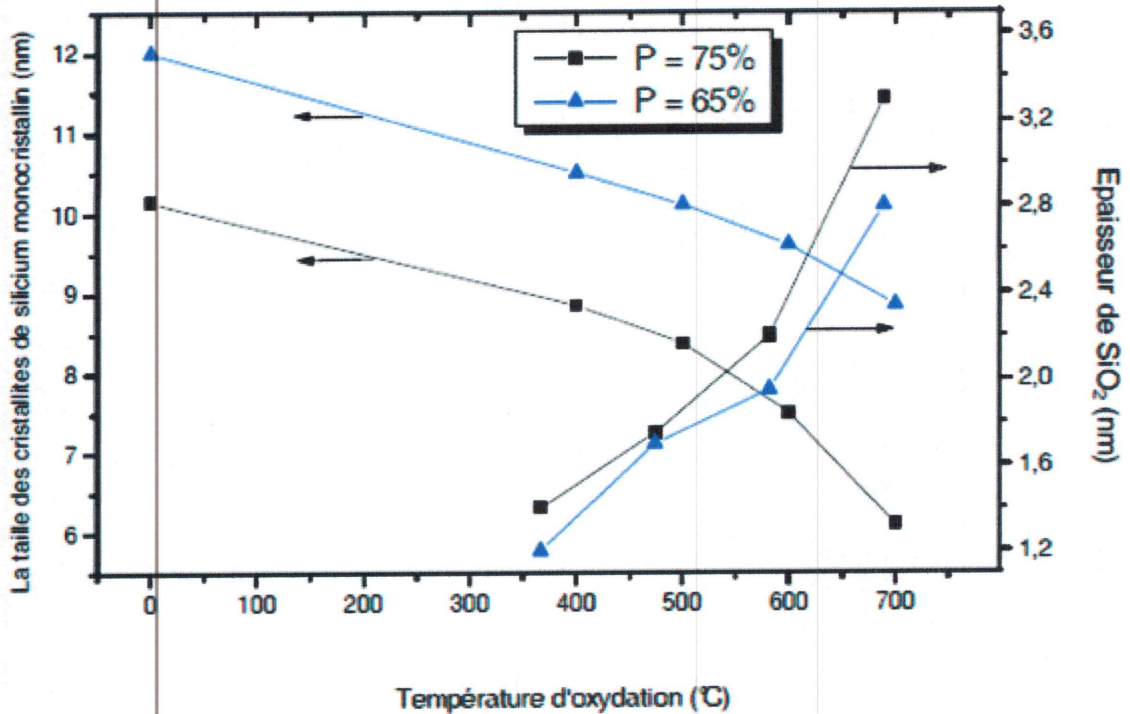


Figure 22. Variation de la taille des cristallites de silicium monocristallin et de l'épaisseur de SiO₂ en fonction de la température d'oxydation [17].

L'oxydation à des faibles températures de la nanostructure pour des porosités de 65 % et 75%, s'accompagne d'une diminution de la taille des cristallites de silicium avec la croissance d'une couche d'oxyde.

VII.3. Oxydation thermique rapide (RTO)

Consiste à faire passer l'échantillon de la température ambiante à 700°C en quelques secondes. L'oxyde formé est de très bonne qualité. Au cours de cette phase d'oxydation la structure poreuse du matériau est conservée. Pour des oxydations à des températures supérieures à 1000°C, l'échantillon devient totalement transparent.

VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un état de l'art sur le silicium poreux en exposant les différents types et leurs propriétés, ainsi que les différentes techniques d'élaborations. Notre travail consiste à utiliser une de ces techniques, à savoir l'anodisation électrochimique que nous détaillerons au prochain chapitre.





Chapitre 2

Anodisation électrochimique

I. Introduction

L'anodisation électrochimique est une méthode pour laquelle le silicium poreux est obtenu par gravure électrochimique d'un substrat de silicium monocristallin placé comme anode dans un électrolyte contenant de l'acide fluorhydrique HF.

Cette technique peut être effectuée soit à tension constante soit à courant constant. L'anodisation à tension constante est la plus utilisée puisqu'elle permet de mieux contrôler l'épaisseur et la porosité de la couche en formation, ainsi elle assure une meilleure reproductibilité de la morphologie des couches formées.

Dans ce chapitre, nous présenterons les cellules d'anodisation simple bain et double bain utilisées pour élaborer le silicium nanoporeux ainsi que le mécanisme chimique de dissolution du silicium avec les paramètres qui permettent de contrôler le processus d'attaque chimique.

II. Cellules d'anodisation

Les cellules d'anodisation sont généralement usinées en téflon pour éviter toute réaction de l'acide fluorhydrique avec les parois de la cellule. L'intervention d'un champ électrique uniforme dans le processus d'anodisation permet d'obtenir des couches de silicium poreux homogènes.

Il existe deux types de cellules d'anodisation pour la fabrication de silicium poreux :

II.1. Cellule d'anodisation simple « simple bain »

Dans cette cellule, une face du wafer de silicium est mise à un contact métallique avec une anode de cuivre. Cette même face est isolée des électrolytes par un joint torique.

Par contre l'autre face du wafer est exposée à l'attaque par les électrolytes dans laquelle plonge une électrode de platine ou d'or (cathode). Le diamètre du joint torique commande le diamètre de la surface de silicium poreux obtenue.

La figure 1 représente une cellule d'anodisation « simple bain », cette dernière à beaucoup d'avantages, parmi ces avantages on trouve :

- ✓ une rapidité de mise en œuvre.
- ✓ elle permet l'obtention des couches de silicium poreux uniformes et homogènes.
- ✓ elle permet une bonne maîtrise de l'épaisseur et de la porosité des couches par un contrôle du courant d'anodisation et du temps d'exposition.

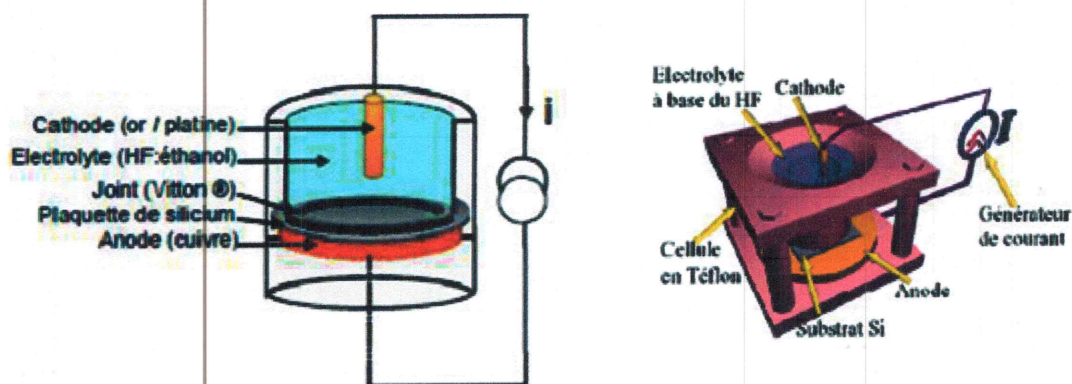


Figure 1. Schéma d'une cellule d'anodisation « simple bain » avec contact métallique en face arrière.

II.2. Cellule d'anodisation à double réservoir « double bain »

Cette cellule est présentée dans la figure 2, elle est composée de deux demi-réservoirs dans lesquels sont placés les mélanges HF/Ethanol. Dans ce cas les deux faces du wafer de silicium subissent un contacte de type électrolytique, en effet le wafer joue le rôle de barrière entre les deux demi réservoirs.

Le wafer est toujours placé entre deux masques en téflon dotent d'un orifice et des joints toriques définissent les surfaces mises en contact avec les électrolytes.

Les deux électrodes sont constituées de platine ou d'or et placées aux extrémités de chaque demi-réservoir, elles sont enroulées en spire de diamètres extérieurs identiques à celui des surfaces exposées à l'électrolyte permettent au courant de circuler dans le système. Elles assurent ainsi une bonne stabilité chimique face à l'attaque de l'acide fluorhydrique.

La cellule à double réservoir peut également être équipée d'un système de pompe pour évacuer les bulles formées lors de la réaction d'anodisation ainsi que pour régénérer la solution dans laquelle la concentration des espèces diminue au cours de la fabrication du silicium poreux.

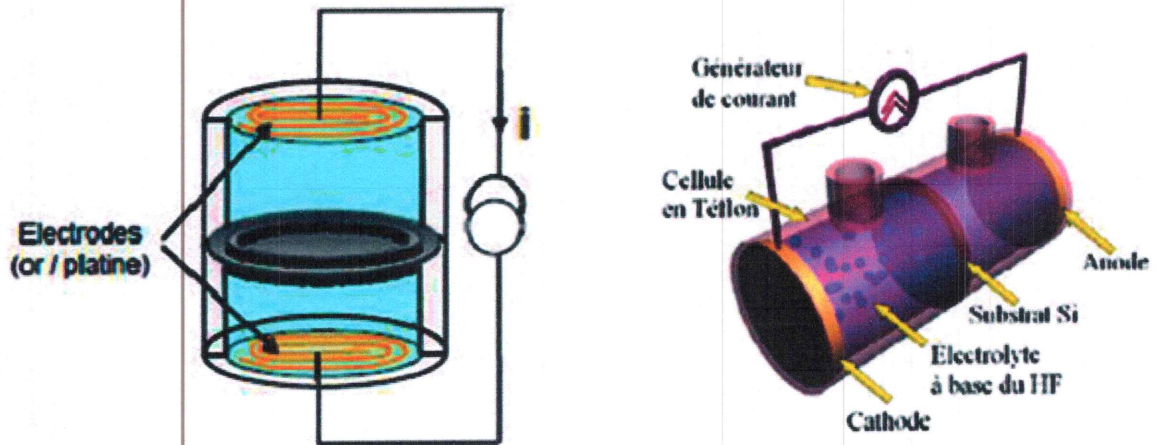


Figure 2. Schéma d'une cellule d'anodisation « double bain » avec contact liquide sur les deux faces.

III. Mécanisme de dissolution de silicium

Il existe plusieurs mécanismes qui expliquent la dissolution chimique de silicium, chaque mécanisme réclame la nécessité de l'apport de trous pour que la réaction ait lieu. Le modèle de la réaction le plus admis est proposé par Lehmann et Gösele.

Initialement, les liaisons pendantes du silicium en surface sont saturées par des ions d'hydrogène H^+ . Donc lorsque le wafer soit immergé dans la solution HF et en présence des trous injecté depuis le substrat, la liaison Si-H sera cassé et elle sera remplacé par une liaison Si-F, parce que la liaison Si-F est plus stable (6 eV) que la liaison Si-H (3,5 eV). C'est la première étape de la dissolution figure 3.

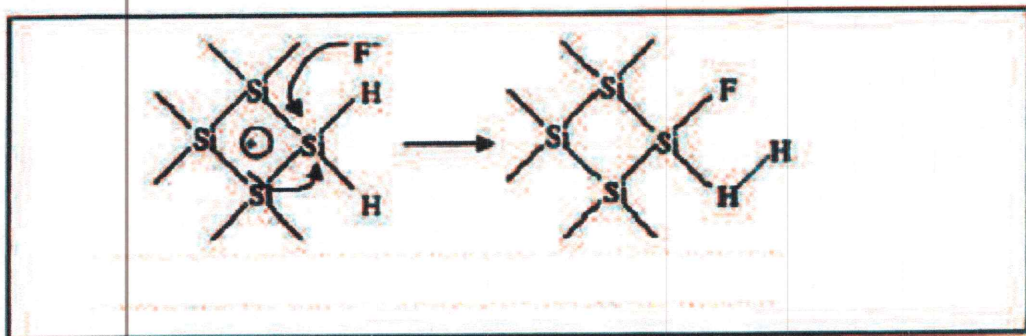


Figure 3. Attaque des liaisons Si-H par F^- .

La deuxième étape consiste à une deuxième substitution d'un atome d'hydrogène sous l'action des ions fluors par une liaison Si-F avec une injection d'un électron dans le l'électrode cette fois, figure 4.

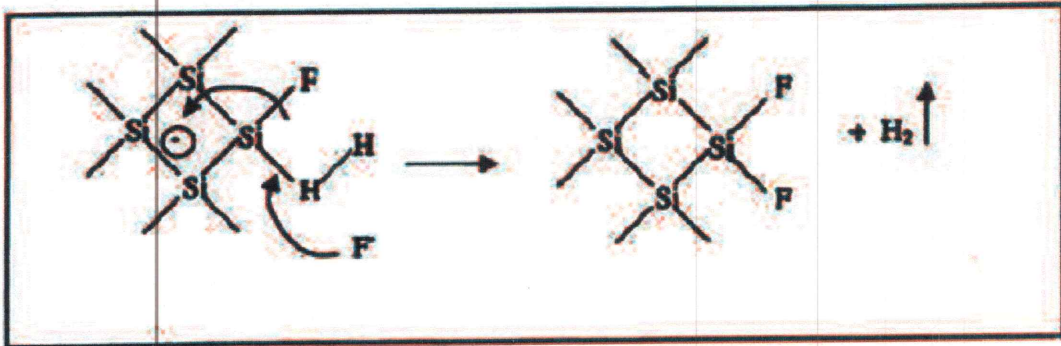


Figure 4. Libération de l'hydrogène suit à une deuxième attaque par les ions F^- .

Ensuite les liaisons Si-Si sont fragilisées et attaquées par l'HF sans transfert de charge, cette attaque libère un atome de silicium lié avec quatre ions F^- pour former une molécule de tétrafluorure de silicium SiF_4 . La surface du substrat est à nouveau passivée par des liaisons Si-H, donc le processus peut se répéter avec l'injection des trous (étapes 3, 4) figure 5.

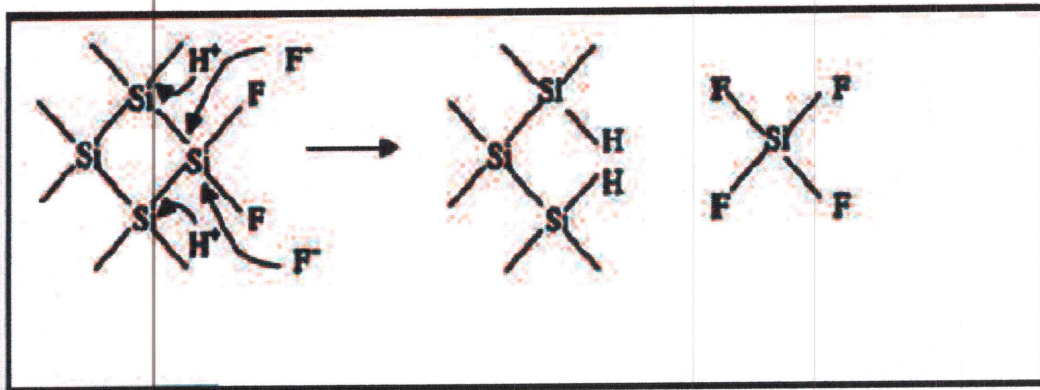


Figure 5. Attaque des liaisons Si-Si par les ions de la solution HF conduisant à l'arrachement d'un atome du Si.

La molécule SiF_4 interagit finalement avec la solution HF pour donner H_2SiF_6 qui s'ionise par la suite figure 6.

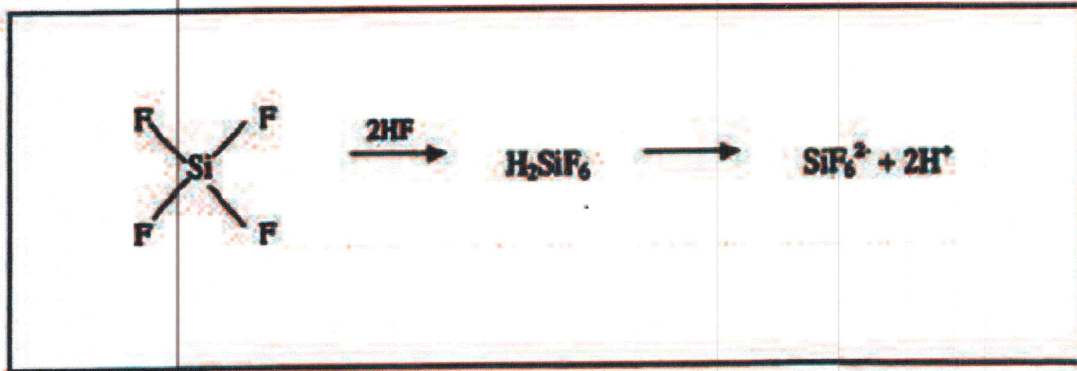


Figure 6. Formation de la molécule de H_2SiF_6 suite à l'interaction de la molécule SiF_6 avec la solution HF.

On peut remarquer que tous ces réactions sont accompagnées d'une accumulation des bulles d'hydrogène à la surface de wafer, cela va limiter le contact entre le substrat et la solution HF, et il arrête le processus de dissolution du silicium. Pour éviter ça il faut ajouter de l'éthanol (surfactant) à l'électrolyte afin de provoquer le détachement des bulles et d'atténuer la tension surfacique.

IV. Mécanismes de nucléation et de propagation des pores

Les mécanismes responsables de nucléation des nanopores sont beaucoup moins clairs à ce jour que les mécanismes généraux de dissolution du Si.

Historiquement, le premier modèle qui a décrit ces mécanismes était le modèle DLA (Diffusion limited aggregation). De nombreuses simulations ont été faites à base de ce modèle. Aleksandrov et Noikov [18] l'ont amélioré en ajoutant l'influence de niveau de dopage, de la concentration d'électrolyte et de la température dans la couche poreuse.

Parmi les autres modèles connus on peut citer les modèles proposés par Parkhutik [19] et Dubin [20]. Parkhutik analysait la formation du Si poreux par analogie avec la formation de Al_2O_3 en supposant l'existence du niveau virtuel passif au fond des pores. Dubin croyait que la dissolution est plus efficace en présence des atomes de dopage au-dessous de la surface de Si.

Il est à noter qu l'utilisation du concept d'une interface instable a été proposé il n'y a pas longtemps. Etant introduit par Kang et Jorne [21], ce concept était reconsidéré en détails par Valence [22,23]. Wehrspohn [24,25] le répandait à Si amorphe pour expliquer la formation des canaux et des nanopores au cours d'anodisation électrochimique. Le modèle du développement d'une instabilité est schématiquement expliqué sur la figure 7. Une petite perturbation périodique $\sigma(x, t) = \sigma_0 + \varepsilon \cdot \exp(iqx + wt)$ avec $\varepsilon \ll 1$ est introduite à l'interface stable entre l'électrolyte et Si monocristallin. Si les fluctuations s'amplifient

($\omega(q) > 0$) à l'échelle $1/q$, c'est la formation de Si poreux qui se produit, si elles s'atténuent ($\omega(q) < 0$) à la même échelle, c'est l'électropolissage qui joue le rôle principal. L'origine physico-chimique de cet effet reste le sujet de la discussion à ce jour. Il n'est toujours pas déterminé, pourquoi dans le cas d'anodisation des autres semi conducteurs, la formation spontanée des pores ne se produit pas systématiquement.

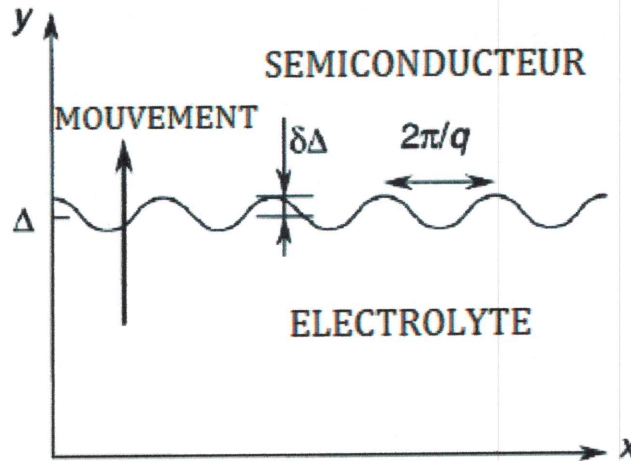


Figure 7. Vue schématique du modèle d'instabilité de l'interface « semiconducteur-électrolyte » [25].

Aroutiounian [26] a proposé le modèle fractal de nucléation des pores sur la surface du Si au cours de l'anodisation électrochimique. En effet, de nombreuses observations des couches du Si poreux par microscopie électronique et par microscopie à sonde locale révélaient la nature fractale du Si poreux. La dimension fractale, paramètre qui caractérise le niveau d'irrégularité géométrique d'un objet, a pour valeurs typiques 2.36-2.47 pour une surface de Si poreux. Selon le modèle fractal, n pores du premier ordre avec le rayon r_0 apparaissent à la première étape sur une surface parfaitement lisse. A chaque étape consécutive k , la nucléation des n pores de l'ordre k avec le rayon r_k , qui est μ^k fois plus petit que r_0 (II.1), a lieu à la même surface figure 8. a.

$$r_k = r_0 \mu^{-k} = \overline{0 \dots n} \quad (\text{II.1})$$

Différentes formes de pores étaient analysées : hémisphériques, coniques et cylindriques. Les résultats de simulations d'une surface du Si poreux sont en bonne corrélation avec l'observation d'une surface typique du Si poreux par MEB figure 8.b.

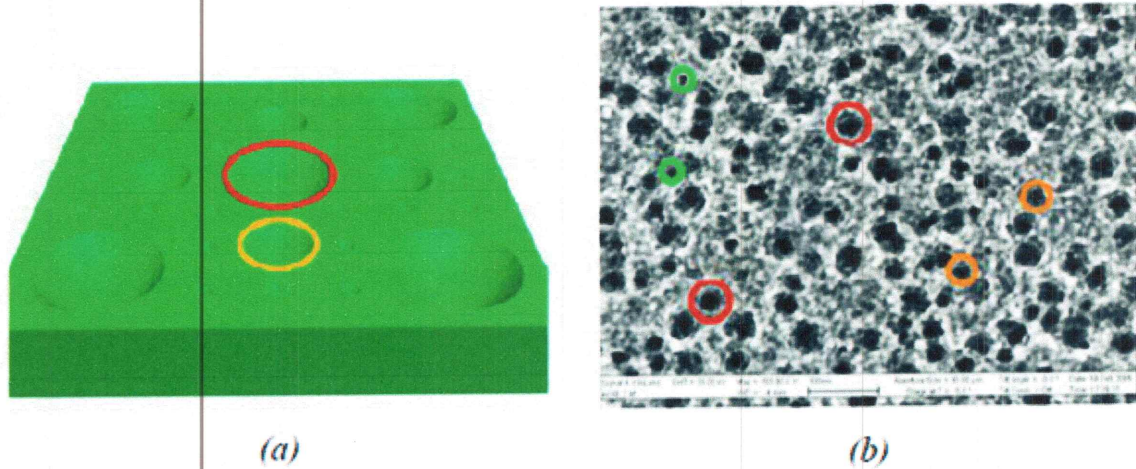


Figure 8. (a) La nucléation fractale des pores sur la surface. (b) Image MEB d'une surface du Si poreux. Cercles rouges – des pores du premier ordre, oranges – du deuxième ordre, vertes – du troisième ordre [27].

Une vue en coupe d'une couche de Si poreux présentée sur la figure 9.b met en évidence l'existence d'un réseau de pores de différents ordres. Le modèle fractal de propagation des pores proposé par Wesolowski [28] est illustré sur la figure 9.a. A la première étape le système des pores de premier ordre apparaît perpendiculairement à la surface. A chaque étape k , n pores, μ^k fois plus petits en diamètre que les pores initiaux, se génèrent perpendiculairement à chaque pore de l'ordre $k-1$.

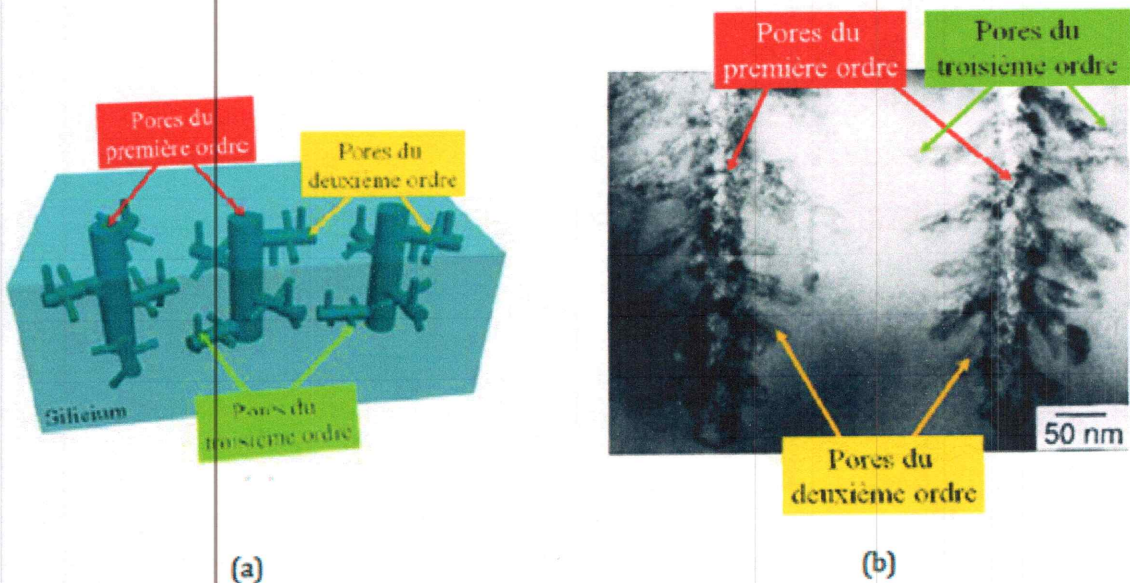


Figure 9. (a) La propagation fractale des pores [28]. (b) Image MET (vu en coupe) d'une couche du Si poreux [27].

Parmi les facteurs ayant une influence sur la nucléation et sur la propagation des pores, l'incorporation de l'hydrogène dans le Si au cours de l'anodisation électrochimique a été considérée comme l'une des plus significatives.

V. Régimes d'anodisation électrochimiques

La caractéristique I-V de la jonction « semi-conducteur – électrolyte » dépend de la nature du substrat semi-conducteur ainsi que des espèces ioniques et moléculaires présentés dans l'électrolyte. La densité de courant dans une électrode semi conductrice est limitée par la réaction cinétique sur l'interface « semi-conducteur – électrolyte » ou par la diffusion des porteurs de charge de l'électrode ou d'électrolyte.

La caractéristique I-V typique de Si poreux est présentée sur la figure 10. Il existe trois zones qui caractérisent le processus d'anodisation :

- la zone de porosification ;
- la zone d'électropolissage ;
- la zone de transition.

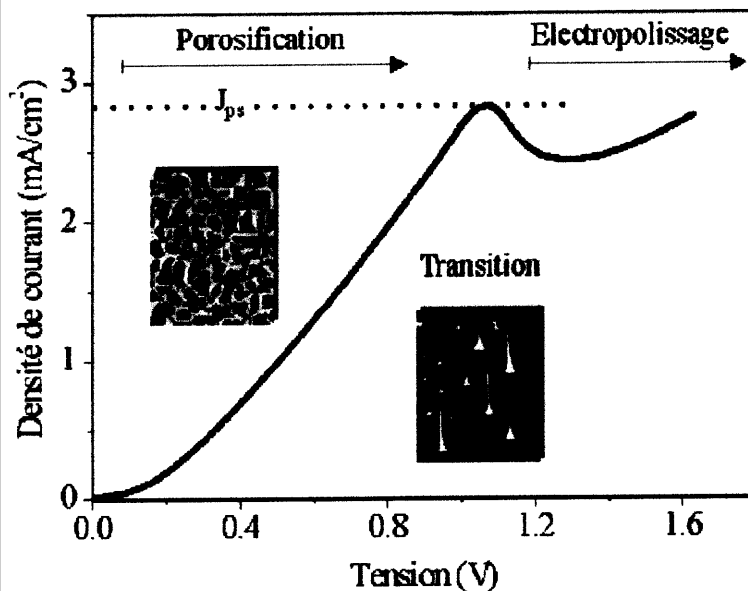


Figure 10. Caractéristique I-V typique de l'anodisation électrochimique du Si.

La formation des pores a lieu pour les tensions $0 < V < V_{ps}$, V_{ps} étant la tension qui correspond au pic de densité de courant J_{ps} . Ce pic est aussi souvent appelé le « pic d'électropolissage ». La densité du courant J_{ps} dépend principalement de la composition de l'électrolyte et faiblement du substrat. Pour les tensions $V > V_{ps}$ l'effet d'électro polissage a lieu. On remarque l'existence d'une zone de transition, qui résulte de la compétition entre la formation des pores et l'électro polissage.

Les trois régimes d'anodisation peuvent être représentés en figure 11 sur le diagramme $\log j = f(\log \text{HF}\%)$ [4]. Selon ce diagramme, on constate que la formation de Si poreux se fait à haute concentration en HF et à faible densité de courant tandis que l'électro polissage se produit à haute densité de courant et faible concentration en HF. Restant très flous pour les concentrations d'électrolyte élevées, les bords de la zone de transition sont nettement plus précis pour les faibles concentrations.

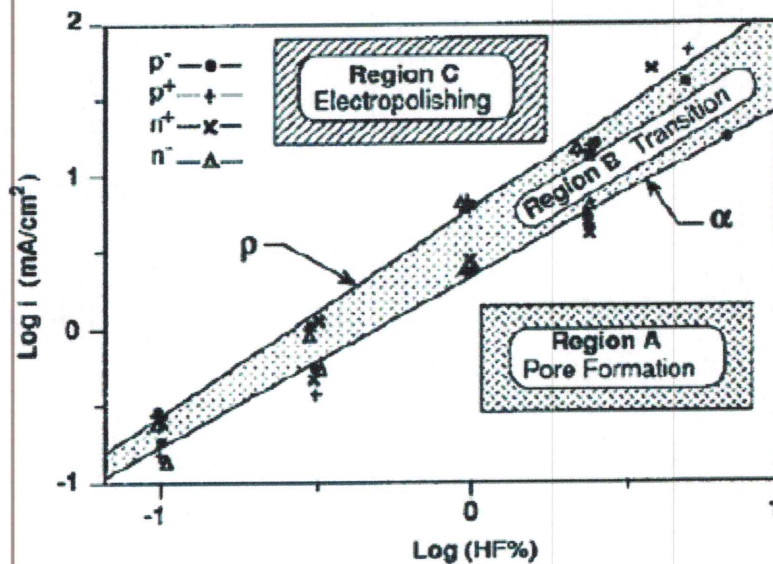


Figure 11. Diagramme $\log j = f(\log \text{HF})$ décrivant le processus d'anodisation complet [4].

V.1. Régime d'électro polissage

Dans ce cas, la densité de trous en surface de Si est importante et le rapport [trous]/ [HF] est plutôt élevé. La gravure est limitée par la diffusion des ions fluor F^- figure 12. Ces derniers sont attirés par le champ électrique localisé sur les défauts en surface, comme il est présenté sur la figure 12. La gravure dans ces endroits sera prépondérante tendant à lisser la surface du wafer.

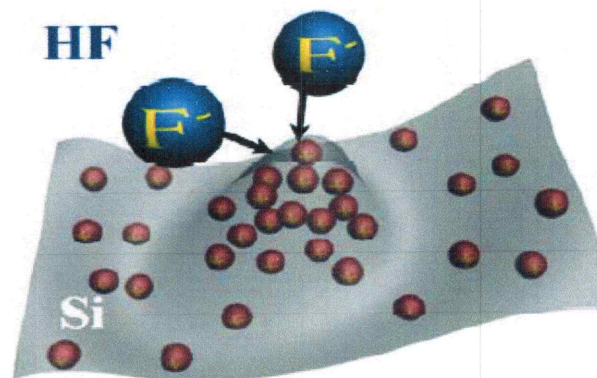


Figure 12. Vue schématique d'effet d'électro polissage.

Cependant, cette représentation d'électro polissage reste très simplifiée. En réalité, la physique de l'effet d'électro polissage est beaucoup plus compliquée. L'une des théories expliquant l'électro polissage lie l'existence de cet effet avec une couche d'oxyde qui se forme à la surface de Si pour les tensions $V > V_{ps}$. La composition et les propriétés diélectriques de cette couche dépendent de la tension appliquée.

L'image AFM typique d'une surface du Si qui a subi le traitement dans le régime d'électro polissage est présenté sur la figure 13.a et comparée avec une surface du wafer du Si non-traitée figure 13.b. Comme on peut le voir, dans le régime d'électro polissage aucune nano structuration de la surface n'a lieu. La rugosité est extrêmement faible (1~1.5 nm) et est comparable avec la rugosité du substrat de Si initial.

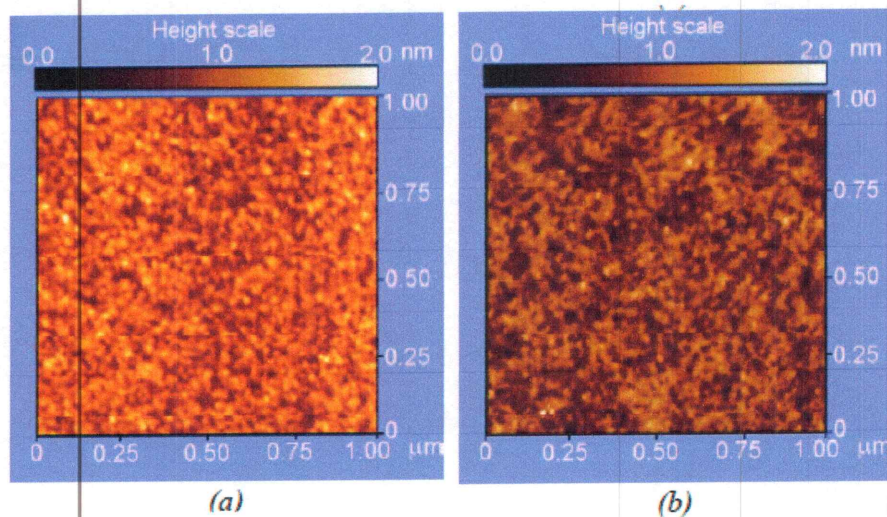


Figure 13. Images AFM : (a) d'une surface de Si traitée dans le régime d'électro polissage; (b) d'une surface du wafer de Si non-traitée [27].

V.2. Régime de porosification

Selon la figure 11, le régime de porosification se produit à densité de courant et concentration d'électrolyte suffisamment faibles. Dans ce cas, la gravure est plutôt limitée par la quantité et la localisation des trous sur l'interface du substrat de Si avec l'électrolyte. La concentration d'ions fluor à la surface, par rapport à celle des trous, est plus faible dans ce régime que dans celui décrit précédemment. Si la surface présente des aspérités, les trous vont s'y préférentiellement retrouver et l'anodisation va emmener à la formation des pores figure 14. L'anodisation se produit ensuite principalement au fond des pores.

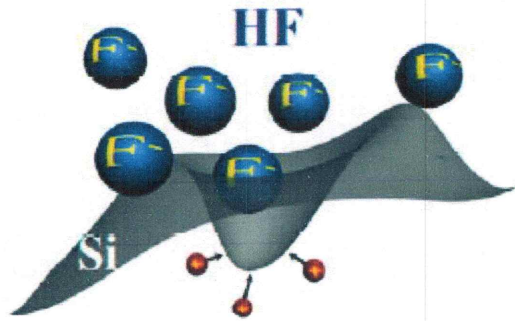


Figure 14. Vue schématique d'effet de formation d'un pore.

V.3. Régime transitoire

Le passage du régime de formation des pores au régime d'électro polissage ne se fait pas de manière brutale. Il existe une plage assez étroite de paramètres d'anodisation pour lequel la formation du Si poreux n'est plus possible et l'électro polissage n'est pas encore atteint. Le régime d'anodisation transitoire est le passage de la formation du Si poreux à l'électro polissage. Il peut être représenté comme une compétition entre ces deux régimes. Etant assez peu étudié pour le Si de type p, ce régime a trouvé des applications pour la nano structuration de Si de type n.

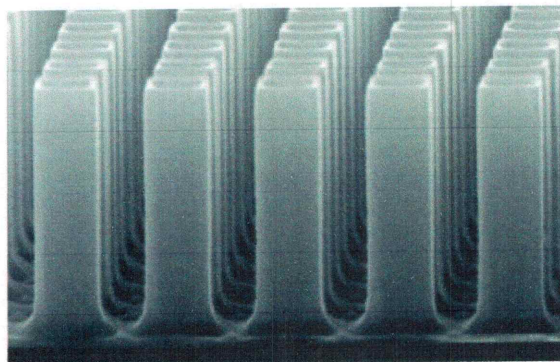


Figure 15. Réseau de tubes en Si obtenu dans le régime d'anodisation transitoire de Si de type n. Période $3.2 \mu\text{m}$, hauteur $7 \mu\text{m}$ [27].

La figure 15 présente le réseau de tubes obtenu dans le régime transitoire à partir de substrat de Si de type n. Un pilier obtenu par gravure plasma puis aminci par gravure électrochimique est également présenté sur la figure 16.

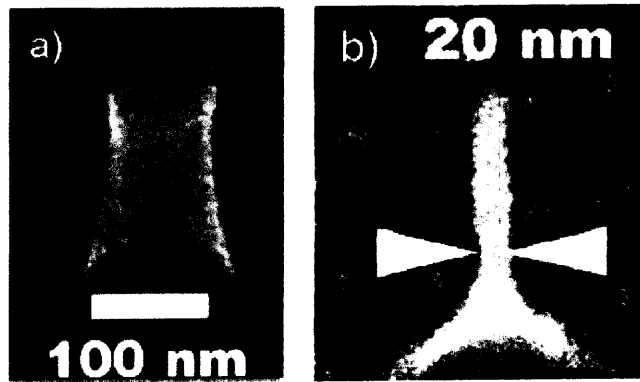


Figure 16. (a) Pilier obtenu par gravure plasma puis (b) aminci par gravure électrochimique [29].

VI. Paramètres d'anodisation électrochimique

La formation du silicium poreux est un phénomène complexe en raison du nombre élevé de paramètres entrant en jeu, en effet toutes les caractéristiques structurales du silicium poreux (la porosité, l'épaisseur, le diamètre des pores,etc.) sont contrôlé par ces paramètres. Les principaux paramètres d'anodisation sont:

- ✓ La nature de substrat (le niveau de dopage, la résistivité) ;
- ✓ L'orientation cristalline ;
- ✓ La densité de courant ;
- ✓ La concentration de l'électrolyte ;
- ✓ L'illumination (paramètre essentiel pour les substrats dopés n) ;
- ✓ Le temps d'anodisation.

VI.1. Nature de substrat

La morphologie du silicium poreux est déterminée à partir de type de dopage (n, p, n+, p+) et la résistivité du substrat dans lequel l'anodisation est faite.

- ✓ le macroporeux ($d > 50$ nm) ;
- ✓ le mésoporeux ($2 < d < 50$ nm) ;
- ✓ le nanoporeux ($d < 2$ nm).

Dans certains cas on peut obtenir plusieurs types des pores dans la même structure poreuse.

Lorsque le substrat de silicium est dopé p (résistivités entre 1 et 10 Ω . cm), l'anodisation de cet substrat va créer des pores dont la taille est entre 1 et 5 nm (nanopores), ces pores

sont espacées entre eux par un réseau de nanocristallites de même dimension. On appelle la structure obtenue le silicium nanoporeux.

L'augmentation de dopage du substrat type p (p+, la résistivité entre 10^{-3} et 10^{-2} $\Omega\cdot\text{cm}$) va faire augmenter les dimensions des nanocristallites (entre 8 et 20 nm). Donc le silicium obtenu après l'anodisation est appelé silicium mésoporeux, il peut être aussi obtenu à partir d'un substrat type n fortement dopé (n+, résistivité entre 10^{-3} et 10^{-2} $\Omega\cdot\text{cm}$).

La situation est différente lorsqu'on fait l'anodisation avec un substrat de silicium type n légèrement dopé (n, résistivité entre 1 et 10 $\Omega\cdot\text{cm}$). En effet il est nécessaire dans ce cas d'illuminer le substrat de silicium pour que la génération des trous soit satisfaite, la structure obtenue après l'anodisation d'un tel substrat est dite macroporeuse dont les tailles des pores sont comprises entre 0,1 et 1 μm .

VI.2. Orientation cristalline initiale du substrat

Parmi les paramètres d'anodisation électrochimique, il y a ce qu'on appelle l'orientation cristallographique du substrat. Cette orientation joue un rôle majeur dans la détermination de la direction de propagation des pores au sein du silicium poreux, donc on peut conclure que la morphologie de la structure poreuse peut être aussi modifiée par l'orientation cristallographique du substrat initial.

Beaucoup de chercheurs comme Chuang, Smith, Collins, Rönnebeck et al ont remarqué que la propagation des pores est préférentielle selon les plans cristallographiques $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. En effet pour un substrat d'orientation $\langle 100 \rangle$, les pores se propagent perpendiculairement à la surface, le long des lignes de courant, délimitant ainsi une structure colonnaire.

Pour un substrat $\langle 111 \rangle$ les pores ne suivront plus les lignes de courant mais présenteront une structure en zigzag.

Il est à noter que le caractère monocristallin ne subit aucun changement après l'anodisation, par contre le paramètre de maille devient légèrement supérieur à celui du substrat initial. Cette différence augmente avec la porosité, par exemple Bomchil et al évaluent la différence de paramètre de maille entre le silicium poreux et le substrat à $\Delta a/a = 10^{-3}$ pour une porosité de 72% sur un substrat p+.

VI.3. Densité de courant et concentration d'électrolyte

La morphologie à nano échelle d'une couche poreuse est déterminée principalement par le courant d'anodisation et par la concentration d'électrolyte et sa composition chimique. Il est à noter que le dégagement gazeux de bulles de dihydrogène accompagne l'anodisation électrochimique du silicium poreux. Une inhomogénéité de gravure peut être induite par leur accumulation dans les pores. La composition de l'électrolyte permet de résoudre ce problème par adjonction d'un agent mouillant qui favorise l'infiltration de l'électrolyte et de fait l'élimination du gaz. L'acide acétique ou le Mirasol peuvent être utilisés, mais l'éthanol est plus communément utilisé.

D'après figure 17.b, la vitesse d'attaque du substrat de Si de type p faiblement dopé ($\rho \sim 1-10 \Omega \cdot \text{cm}$) est une fonction linéaire croissante de la densité de courant d'anodisation. Elle ne dépend pas de la concentration de solution électrolytique.

La porosité en fonction de la densité de courant d'anodisation et de la concentration en HF pour le Si de type p ($\rho \sim 1-10 \Omega \cdot \text{cm}$) est présentée sur la figure 17.a. Le pourcentage d'acide fluorhydrique a été recalculé selon la formule suivante :

$$\text{HF}(\%) = \frac{48\% \cdot x}{x+y} \tag{II.2.}$$

Où x est fraction de la solution HF 48 %, y est la fraction de l'éthanol absolu.

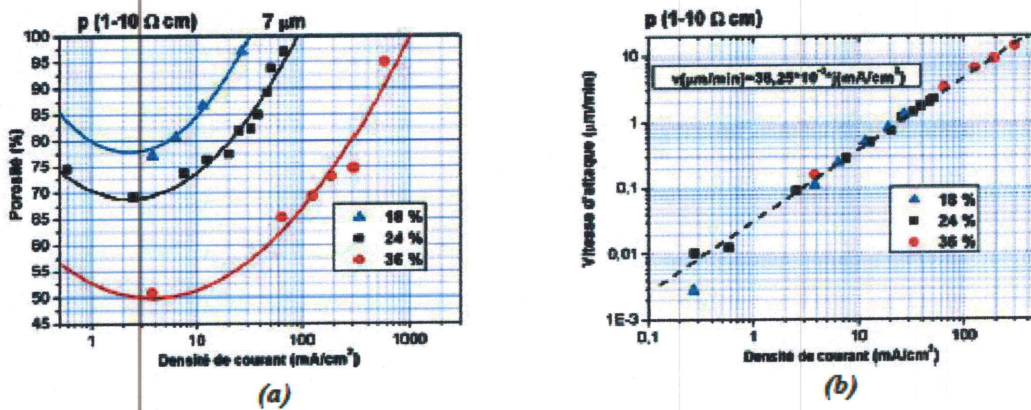


Figure 17. Si de type P : (a) la porosité (b) la vitesse d'attaque en fonction de la densité de courant pour trois concentrations de HF différentes (18 % (HF : Ethanol=1 :1.166), 24 % (1 :1), 36 % (3 :1)) [27].

Comme on peut le voir, la porosité de Si nanoporeux en fonction de la densité de courant d'anodisation est une dépendance extrêmement non linéaire dont le minimum est situé autour de 2.5 mA/cm². Pour une densité de courant fixe, la porosité diminue avec

augmentation de la concentration en HF. Pour une concentration donnée en HF et des densités de courant $> 2.5 \text{ mA/cm}^2$, la porosité d'une couche de Si nanoporeux augmente parallèlement à la densité de courant d'anodisation. Cependant, dans le cas de faibles densités de courant $< 2.5 \text{ mA/cm}^2$, une forte croissance de la porosité est observée quand la densité de courant diminue. Cet effet peut être expliqué par la dissolution chimique de Si poreux dans HF [30].

En effet, pour de faibles densités de courant la petite vitesse d'attaque figure 17.b demande un grand temps d'anodisation. Par conséquent, la dissolution chimique du Si de la couche poreuse commence à jouer le rôle principal par rapport à la dissolution électrochimique. Figure 18 a illustré cet effet. Elle présente la variation de la porosité d'un échantillon de Si poreux en fonction du temps d'immersion dans une solution à base d'HF 5%. L'échantillon du substrat de type p (1-10 $\Omega \cdot \text{cm}$) présentait une porosité initiale de 70%. L'épaisseur de la couche poreuse égale à $7 \mu\text{m}$. On constate qu'au bout d'une heure la porosité a augmenté jusqu'à 88%.

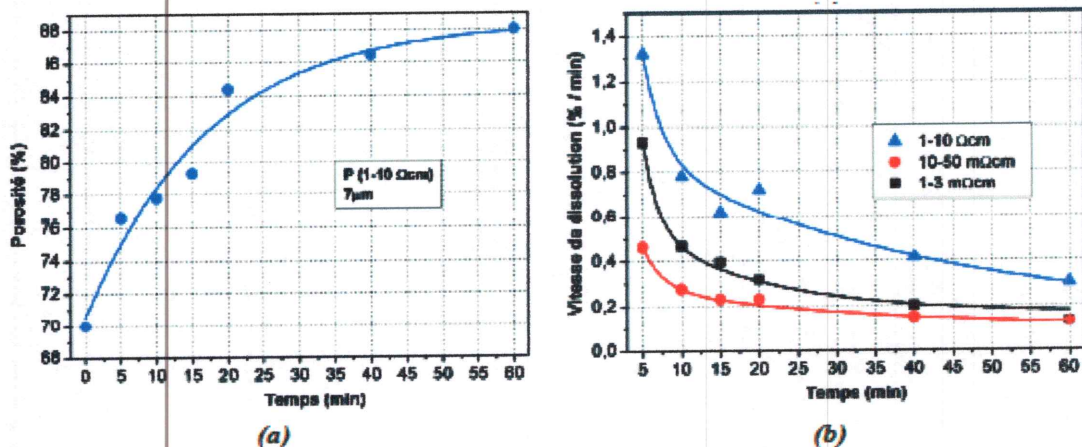


Figure 18. Si de type p (a) L'augmentation de la porosité en fonction du temps due à la dissolution chimique d'une couche poreuse ($7 \mu\text{m}$) dans une solution éthanoïque de HF (5%) (b) La vitesse de dissolution en fonction du temps d'anodisation pour les substrats de dopages différents [27].

Il faut également mentionner que, pour des conditions d'anodisations données (densité de courant, concentration HF), la porosité est plus élevée pour des couches poreuses plus épaisses. Ceci a pour cause la dissolution chimique du Si poreux dans HF. En conséquence, pour obtenir une couche de Si poreux plus épaisse, il faut un temps d'anodisation plus grand, la masse de Si dissolue chimiquement dans cette couche sera alors plus grande. Il est à noter que, des couches épaisses de Si poreux ne seront pas homogènes en profondeur du fait de la déplétion de concentration en HF en profondeur.

L'introduction d'un temps de repos à courant nul en cours de gravure permet de restaurer la composition de l'électrolyte et d'assurer l'homogénéité des couches en profondeur.

La vitesse de dissolution chimique n'est pas constante dans le temps figure 18.b pour les substrats de type p. Etant la plus élevée aux premiers moments, elle diminue fortement avec le temps d'anodisation.

Comme dans le cas des substrats faiblement dopés, la porosité des couches obtenues à partir de wafers fortement dopés p+ ($\rho \sim 10\text{-}50 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) dépend de façon non linéaire de la densité de courant d'anodisation dont le minimum se situe entre 2.5 et 5 mA/cm^2 figure 19.a. Cependant, dans ce cas la porosité minimale pouvant être obtenue pour les concentrations électrolytiques de 24%, par exemple, est autour de 26% au lieu de 68% pour des substrats dont la résistivité est de 1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$. L'effet de la dissolution chimique de Si poreux p+ est presque trois fois plus faible que celui du Si poreux p figure 19.b en raison de sa faible surface spécifique [5]. En fait, la surface spécifique de Si poreux p+ est de l'ordre de $200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, tandis que celle du Si poreux p est $\sim 600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

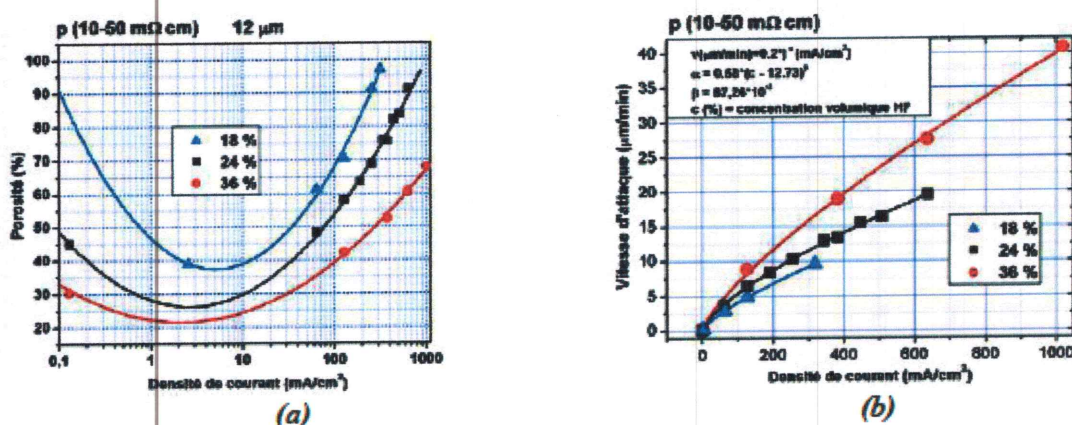


Figure 19. Si de type p+ (a) la porosité (l'épaisseur de la couche poreuse = 12 μm) et (b) la vitesse d'attaque et en fonction de la densité de courant pour trois concentrations de HF différentes [27].

Les vitesses d'attaque du substrat de Si p+ en fonction de la densité de courant d'anodisation sont données pour trois concentrations HF figure 19.b. Contrairement au cas de Si faiblement dopé, la vitesse d'attaque du Si p+ est non linéaire et dépend de la concentration de HF dans la solution électrolytique. Pour une densité de courant donnée, la vitesse d'attaque diminue avec la diminution de la concentration en HF.

Le cas du Si très fortement dopé p+ ($\rho \sim 1\text{-}3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) est proche du cas du Si p (1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$). Les allures des courbes de la vitesse d'attaque figure 20.b et de la porosité

figure 20.a en fonction de la densité de courant d'anodisation ressemblent à celles du Si de type p.

En ce qui concerne le Si de type n, l'épaisseur et la porosité d'une couche poreuse sont déterminées également par le courant d'anodisation et par la concentration d'électrolyte.

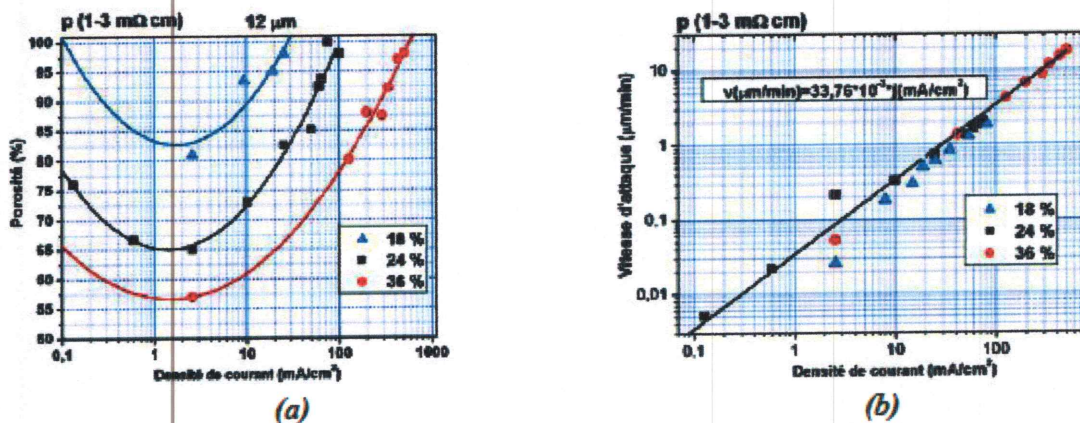


Figure 20. Si de type P+ (a) la porosité (l'épaisseur de la couche poreuse=12μm) (b) la vitesse d'attaque en fonction de la densité de courant pour trois concentrations de HF différentes (18% (HF : Ethanol=1 :1.166), 24% (1 :1), 36 % (3 :1)) [27].

VII. Conclusion

Ce chapitre, nous a permis de comprendre le principe de l'anodisation électrochimique, technique que nous utiliserons pour la réalisation de notre travail grâce à une cellule simple bain conçue au laboratoire d'études des matériaux de l'université de Jijel. En abordant dans ce chapitre les différents paramètres contrôlant les propriétés du silicium poreux, nous avons pu établir nos propres conditions d'anodisation utilisées pour réaliser nos échantillons.



Chapitre 3

Techniques de caractérisations du silicium poreux

I. Introduction

Les techniques d'analyse et de caractérisation morphologique, électrique et optique sont des méthodes d'essai largement utilisées dans les laboratoires de chimie et de physique pour l'étude des matériaux. Ces techniques se sont beaucoup développées durant ces dernières années grâce à l'apparition d'instruments mieux adaptés aux besoins des laboratoires. Elles sont plus précises et plus faciles à utiliser du fait du développement de l'électronique et de l'informatique.

Dans ce chapitre, nous allons mettre en exergue les différentes techniques utilisées dans notre travail pour caractériser le silicium poreux obtenu par anodisation électrochimique en utilisant la cellule simple bain conçue au laboratoire LEM.

II. Spectroscopie Raman

Il existe de nombreuses techniques d'investigation des œuvres d'art dont il est important de connaître les caractéristiques et les possibilités pour en faire une utilisation judicieuse. Les unes et les autres présentent des avantages et des inconvénients ; deux critères nous paraissent importants pour guider le choix :

- la quantité de matière nécessaire et le caractère non destructif de leur utilisation
- le type d'information atteint, analyse élémentaire ou moléculaire, structure cristalline, composition s'il y a mélange ...etc.

Dans l'optique, la spectrométrie RAMAN présente une spécificité intéressante qui en fait un outil analytique bien adapté à l'étude des matériaux et des œuvres d'art.

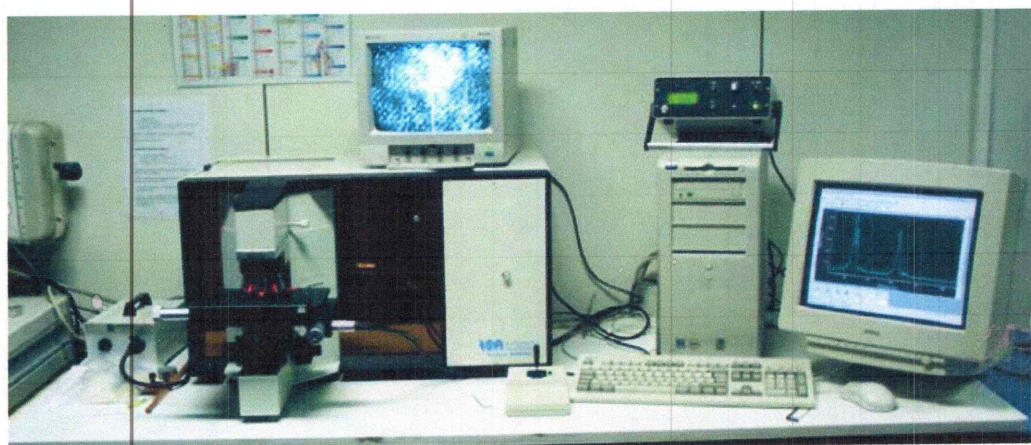


Figure 1. Dispositif expérimental du montage Raman.

II.1. Présentation de la spectroscopie Raman

En 1928, en Inde, Sir C. V. Raman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique. Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet est très faible.

A la fin des années 1930, la spectroscopie Raman était devenue la principale méthode non destructive d'analyse chimique.

Malgré le développement des lasers dans les années 60, la spectroscopie Raman resta largement confinée dans les laboratoires, car nécessitant toujours des gens très qualifiés pour obtenir des spectres très simples. De plus, la spectroscopie Raman souffrit fortement du phénomène de fluorescence.

En 1986, un interféromètre commercial infrarouge / transformée de Fourier et une source d'excitation proche de l'infrarouge ont été combinés pour obtenir un spectre Raman. Ceci a donné beaucoup de points positifs :

- L'excitation laser proche de l'infrarouge réduit considérablement le nombre d'échantillons susceptibles de donner lieu à la fluorescence et permet d'utiliser des lasers plus puissants sans photo décomposition.
- La possibilité d'analyser rapidement une large gamme d'échantillons et la capacité de collecter un grand nombre de spectre avec une haute résolution en une seule mesure ont rendu la technique Raman accessible à un nombre beaucoup plus grand de scientifiques.

II.2. Principe de la spectroscopie RAMAN

La technique micro Raman est une méthode non destructive et précise pour caractériser les matériaux à l'échelle micrométrique. Cette technique a été largement utilisée et une littérature abondante est actuellement disponible sur ce sujet. Cependant, on rappelle ici les principes de base de cette méthode figure 2.

L'effet Raman peut être considéré comme une collision inélastique entre les photons incidents et le réseau cristallin de l'échantillon. Comme résultat de cette collision, les énergies vibrationnelle et rotationnelle des atomes changent. En outre, dans la configuration Raman, une vibration est forcément accompagnée d'un changement de polarisabilité du

matériau qui résulte de la déformation du nuage électronique des atomes par le champ électrique de l'onde optique.

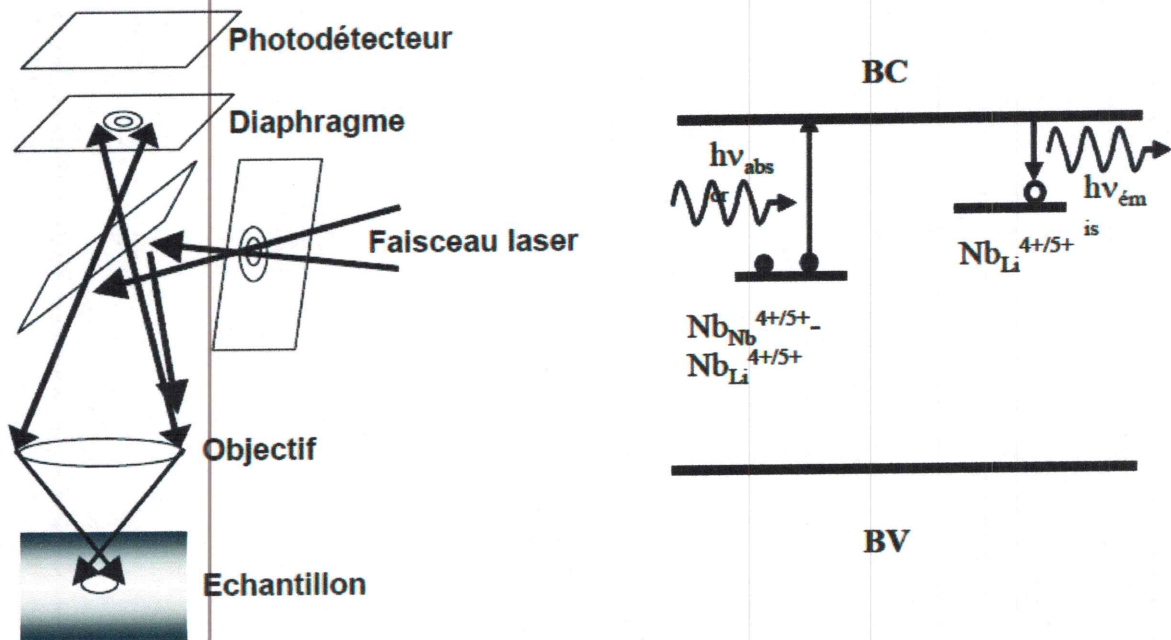


Figure 2. Principe de l'effet Raman.

Lors de l'interaction des photons avec la matière, deux processus sont observés :

- La fréquence de l'onde diffusée reste inchangée, on parle dans ce cas de la diffusion Rayleigh (diffusion élastique).
- La fréquence de l'onde diffusée est modifiée, par des interactions avec des phonons optiques, c'est le cas de la diffusion inélastique ou effet Raman. Les décalages de fréquences observés entre la fréquence initiale du faisceau incident et les fréquences du spectre de diffusion sont caractéristiques d'une liaison donnée dans le matériau et correspondent aux fréquences de vibration des ses atomes constitutifs.

Lors de la diffusion inélastique (diffusion Raman), le photon incident peut conduire à la création (diffusion Stokes) ou l'annihilation (diffusion anti-Stokes) d'une vibration (phonon dans un cristal).

La spectroscopie de diffusion Raman permet l'observation des états vibrationnels des réseaux cristallins (ions, molécules) en provoquant des vibrations de la polarisabilité électronique.

Il existe deux types de diffusions :

- La diffusion à angle droit à 90° , où l'onde incidente est perpendiculaire à l'onde diffusée.
- La diffusion en retour à 180° (rétro-Raman), l'onde incidente est parallèle à l'onde diffusée.

Un exemple de configuration Raman est représenté sur la figure 3. Dans le cadre de notre travail, les mesures ont été réalisées dans la configuration rétro-diffusion $Z(xy)\bar{Z}$ et $Z(yy)\bar{Z}$.

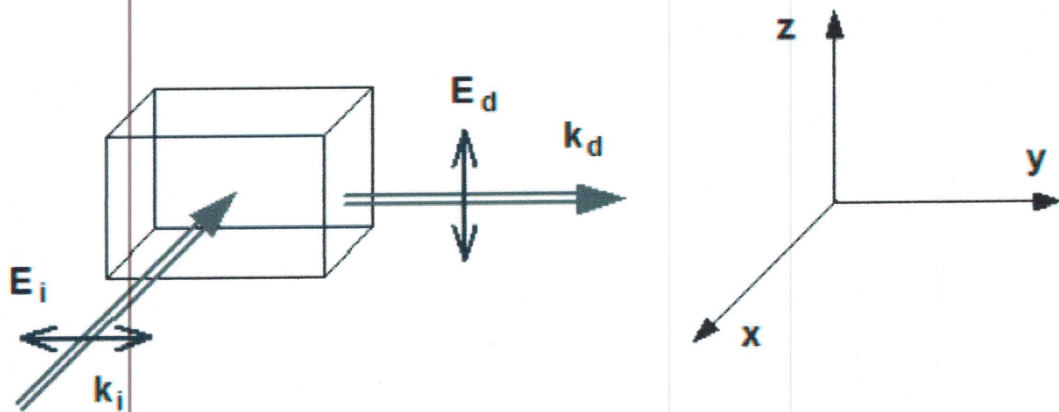


Figure 3. Exemple d'une configuration Raman $Y(z)X$ [31].

II.3. Structure et appareillage d'un spectromètre Raman

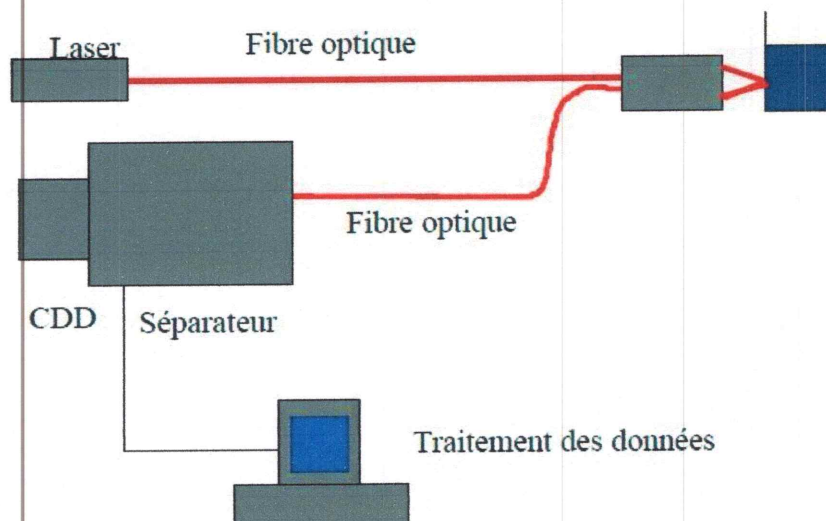


Figure 4. Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

Le spectromètre Raman est constitué suivant le schéma précédent: les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues :

- ✓ identification de phases ou de composés chimiques
- ✓ caractérisation des matériaux
- ✓ détermination de la structure moléculaire
- ✓ étude des systèmes amorphes et cristallins

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman d'un composé indique donc aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline.

Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée [32].

II.4. Avantages de la spectroscopie Raman

Par rapports aux techniques d'analyse la spectroscopie Raman apporte certains avantages qu'on peut citer ci-dessous :

- Pas de préparation de l'échantillon avant analyse.
- Analyse non destructive.
- Etude de solutions aqueuses possible (l'eau diffuse peu en Raman), cellule liquide en verre utilisable.
- Résolution spatiale meilleure en microscopie (1 à 5 μm suivant la longueur d'onde λ du laser utilisée).

II.5. Exemples du spectre Raman

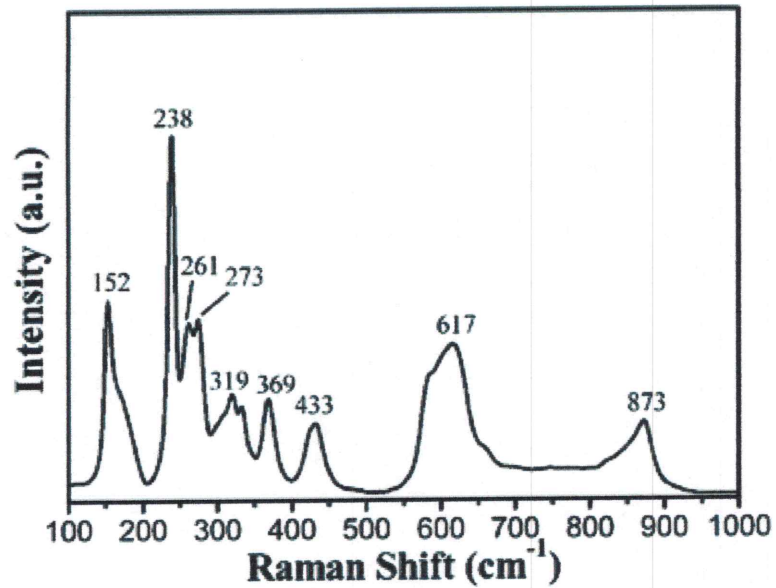


Figure 5. Spectre Raman de LiNbO₃.

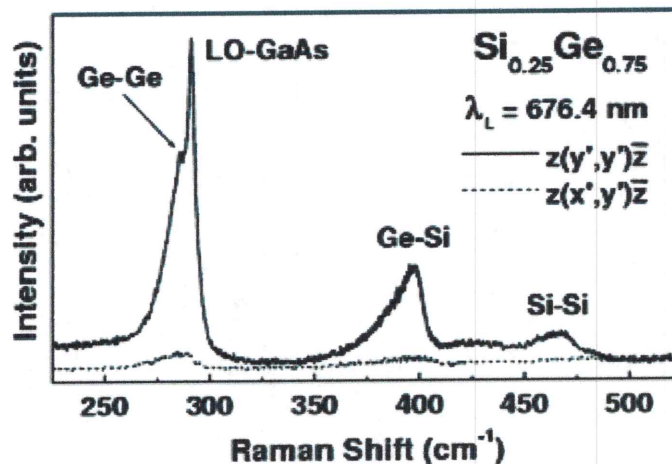


Figure 6. Spectre Raman de Si_{0.25}Ge_{0.75}.

Les figures 5 et 6 représentent des spectres Raman de deux matériaux différents, un diélectrique très utilisé en optique le niobate de lithium LiNbO₃ dont le spectre présente plusieurs pics qui correspondent aux différentes vibrations des liaisons Lithium, niobium et oxygène constituant le matériau. Pour le SiGe la réponse dépend de la stoechiométrie de l'alliage.



III. Diffraction par rayons X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant d'obtenir des informations détaillées sur la composition et la structure cristallographique de produits naturels ou synthétisés. L'analyse du profil de raies est une technique de diffraction utilisée pour obtenir des informations microstructurales sur tout le volume analysé.

III.1. Présentation de la technique

A la suite de la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro.

En 1912 le physicien Laüe détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle dont Pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés. La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs [33].

La DRX est aussi largement reconnue pour sa souplesse et sa capacité à résoudre un nombre pratiquement illimité de problèmes d'analyse de matériaux. Elle est souvent la seule technologie capable de donner un résultat.

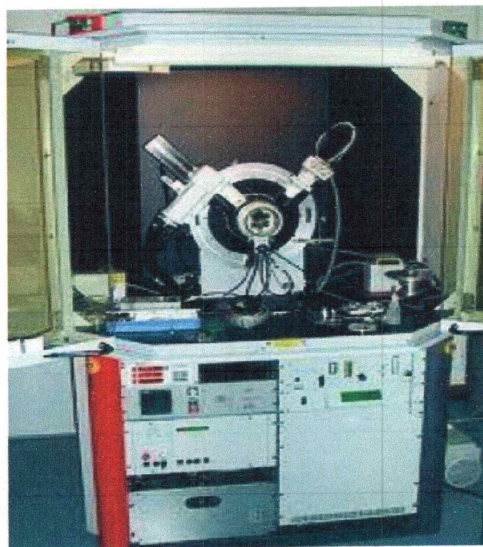


Figure 7. Diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8).

III.2. Principe de diffraction par rayon X

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes figure 8 : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du cristal. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin.

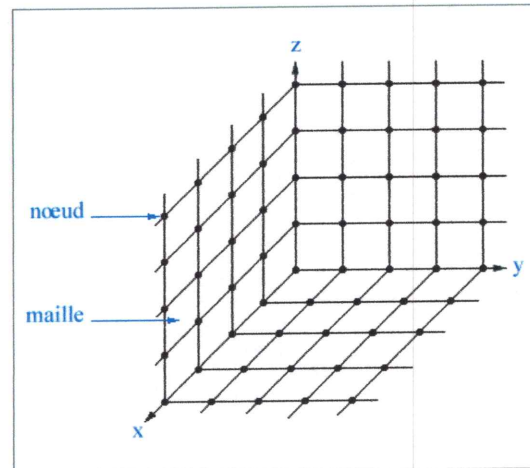


Figure 8. Organisation tri - périodique d'un cristal.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes.

On assiste au phénomène de diffraction dans une direction donnée, si les ondes du rayonnement diffusées par les noeuds des différents plans réticulaires du réseau cristallin engendrent une interférence constructive dans cette même direction. Cette condition s'exprime de manière simple soit dans le réseau direct, en considérant les familles des plans (hkl) dans le réseau direct (condition de Bragg).

III.2.1. Condition de BRAGG

Soient deux ondes arrivant sur deux plans réticulaires sous un angle d'incidence θ et diffusées sous le même angle figure 9. La différence de marche entre les ondes, entre les plans (P) et (P') est donnée par :

$$\delta = HO + H'O' = 2d_{(hkl)} \sin \theta_{(hkl)} \quad (\text{III.1})$$

La diffraction aura lieu quand la condition d'interférence constructive est vérifiée, à savoir :

$$\delta = n\lambda \quad (III.2)$$

La condition de diffraction, dite de Bragg est alors :

$$2d_{(hkl)}\sin\theta_{(hkl)} = n_{(hkl)}\lambda \quad (III.3)$$

- λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.
- n : ordre de la diffraction.
- d : distance de deux plans réticulaires.
- θ : angle d'incidence des rayons X.

Cette équation représente la relation fondamentale qui régit la diffraction.

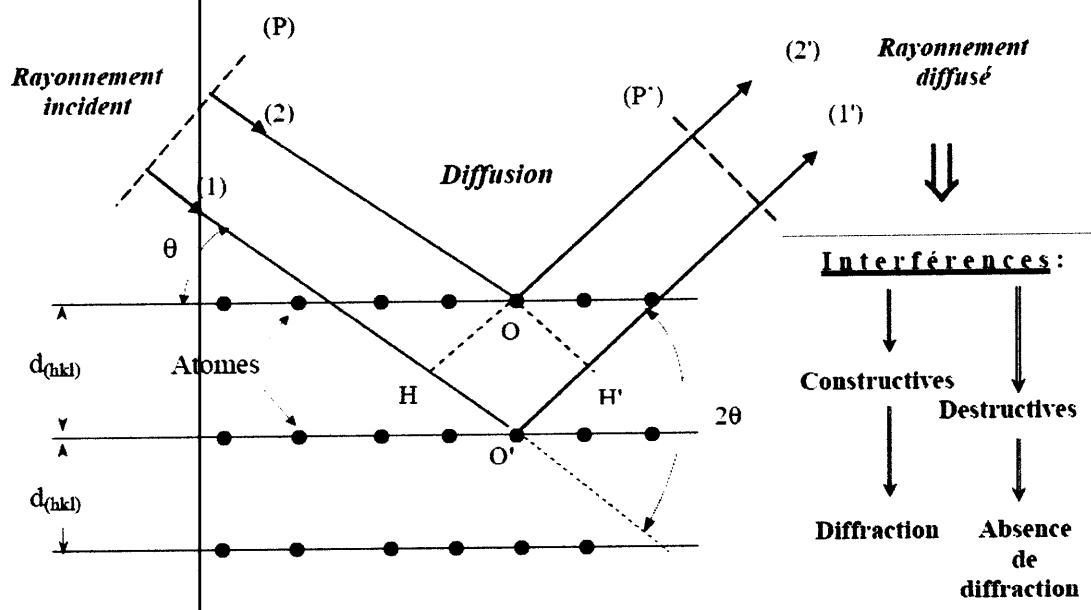


Figure 9. Principe de la loi de Wulff-Bragg.

Pour effectuer les mesures, l'appareil de base est un goniomètre. Il diffère peu des goniomètres classiques qui servent à mesurer les angles entre les plans des faces cristallines (les angles dièdres) si ce n'est la présence d'une source de rayons X (les rayons utilisés ont généralement une longueur d'onde de l'ordre de 0,5 à 2 Å) et d'un détecteur ou d'un film photographique.

III.3. Structure et appareillage de DRX : Principe de mesure

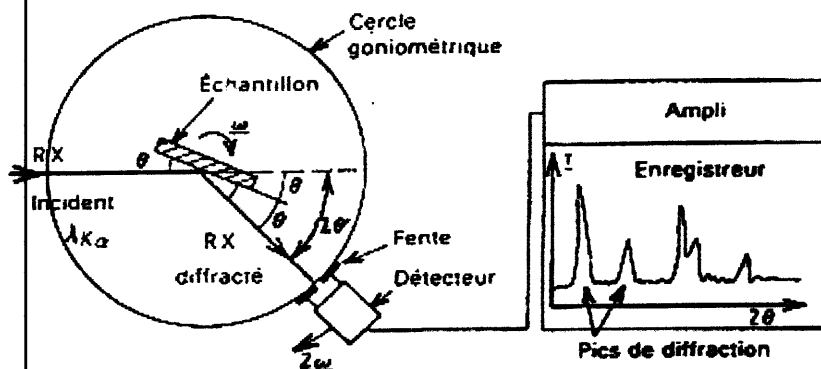


Figure 10. Schéma d'un diffractomètre à compteur.

La diffraction des rayons X est parmi les méthodes les plus efficaces qui permettent une analyse structurale sur les cristaux. En effet elle consiste à bombarder le matériau par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre.

Le rayonnement émis est défini par un système de fentes et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est situé sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires.

Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ . Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ($2\theta < 10^\circ$). L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances interréticulaires d aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. La position des pics peut également servir à

identifier des transformations ordre-désordre tandis que la forme du pic peut permettre d'identifier des microdéformations.

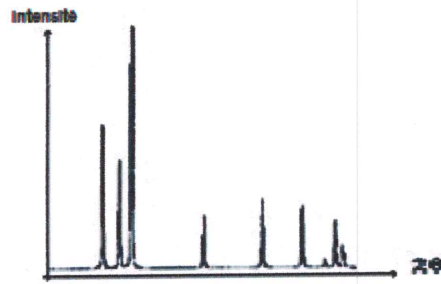


Figure 11. Spectre de diffraction des rayons X : l'intensité en fonction de l'angle 2θ .

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffraction, on utilise la relation de Scherrer [34,35].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta_{hkl}} \quad (\text{III.4})$$

- D : la taille moyenne des cristallites
- β : le FWHM (la largeur à mi-hauteur)
- θ : l'angle de diffraction
- λ : la longueur d'onde de la raie Cu $K\alpha$.
- K : constante ($K = 0,9$ quand β est prise à mi hauteur de la raie de diffraction)

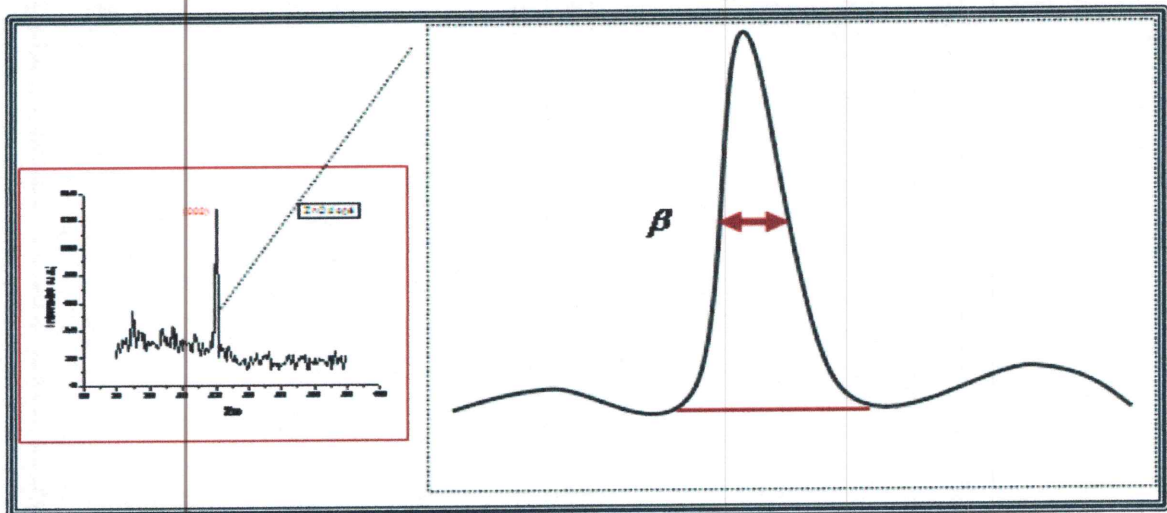


Figure 12. Illustration montrant la définition de β à partir du spectre de diffraction des rayons X.

III.4. Avantage de DRX

Analyse DRX peut être utilisée sur des matériaux à la fois fabriqué et naturel. Les résultats analytiques seront assez impressionnants, permettant aux scientifiques et aux ingénieurs d'améliorer leurs produits beaucoup plus rapidement qu'ils l'auraient fait sans une étude chimique ciblée.

Numérisation, mesurer et analyser la structure moléculaire d'un composé a de nombreux avantages importants, notamment:

- On peut déterminer les phases précises de matériaux solides, sans avoir à les détruire.
- L'analyse DRX vous donnera une empreinte structurelle des matériaux traités, ce qui est impératif, surtout si elle n'a jamais été documentée auparavant.
- Après les résultats de composition chimique révélés, on peut optimiser le process expérimentale et améliorer les propriétés des matériaux élaborés.

IV. Conclusion

Toute étude sur les matériaux et leurs propriétés nécessite l'utilisation de techniques de caractérisations, structurelle, électriques, optique etc... Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à deux techniques de caractérisation à savoir la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X que nous utiliserons au chapitre 4 pour analyser nos échantillons de silicium poreux réalisés par anodisation électrochimique.



Chapitre 4

Résultats et Interprétations

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons la cellule d'anodisation utilisée pour la réalisation des différents échantillons présentés dans ce travail. Nous présenterons en suite les résultats de caractérisation des couches de silicium poreux par la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman.

La dernière partie sera consacrée à l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus et les perspectives de développement du travail accompli.

II. Préparation des échantillons

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à deux types de silicium (p et n). A partir de deux substrats de silicium monocristallin dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous, on découpe plusieurs échantillons de dimension 1 cm x 1 cm (1cm²) pour les différentes expériences d'anodisation électrochimique.

Tableau 1. Caractéristique des échantillons de silicium type n et p

Substrat	Silicium (type n)	Silicium (type p)
Epaisseur	525 µm	525 µm
Orientation	<100>	<100>
Résistivité	Entre 1 et 10 Ω.cm	Entre 0,1 et 0,2 Ω.cm

III. Décontamination des échantillons

Le nettoyage des substrats est une étape très importante. En effet la qualité de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat, donc il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Cette étape préliminaire est nécessaire pour la réussite des expériences d'anodisation. Les étapes de décontamination sont résumées comme suit :

- Dégraissage au trichloréthylène pendant 10 minutes ;
- Rinçage pendant 5 minutes à l'acétone ;
- Rinçage pendant 5 minutes à l'éthanol.

Pour cela nous avons utilisé une cuvette à ultrason miniaturisée (figure 1) réalisée au sein du laboratoire d'études des matériaux (LEM) de l'université de Jijel.

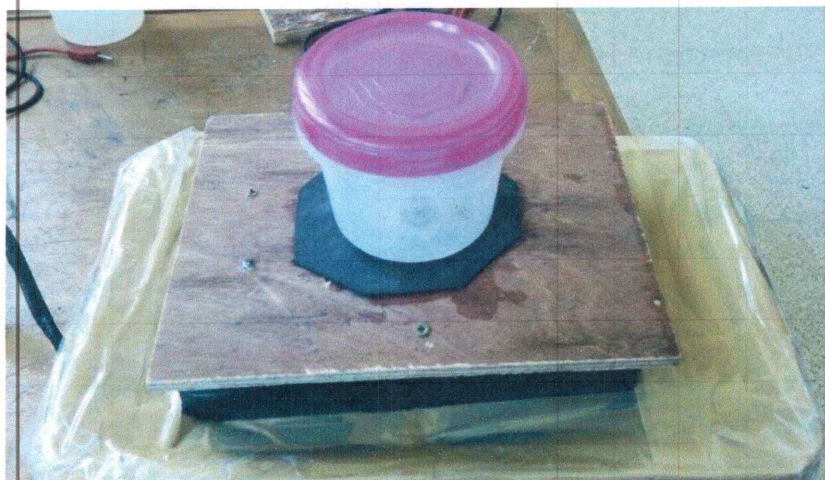


Figure 1. Cuvette a ultrason.

IV. Montage expérimental pour l'anodisation électrochimique

Pour l'élaboration du silicium poreux, nous avons utilisé une cellule d'anodisation miniaturisée conçue et réalisée au laboratoire d'études des matériaux (LEM) de l'université de Jijel représentée en figure 2.

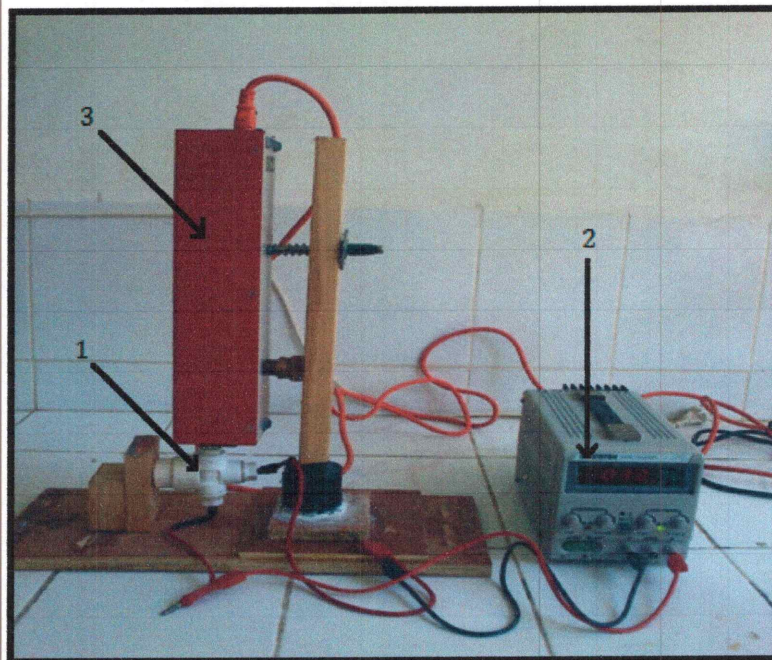


Figure 2. Montage utilisé pour l'anodisation électrochimique.

Le montage expérimental comporte :

- 1- Un bain usiné en plastique (PVC) pour éviter l'attaque de ce dernier par l'acide Fluorhydrique (HF).
- 2- Un générateur de courant continu relié à deux électrodes, une cathode en cuivre et une anode sur laquelle on fixe les substrats de silicium monocristallin.
- 3- Une source d'excitation lumineuse (laser He-Ne) de puissance $P = 3 \text{ mW}$ et de longueur d'onde $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. Le rayonnement de cette source est focalisé sur l'échantillon sur lequel se déroule le processus d'anodisation électrochimique. Cette source est utilisée dans le cas du silicium type n.

V. Principe d'élaboration

Pour élaborer du silicium poreux, nous avons utilisé la technique d'anodisation électrochimique du silicium monocristallin en milieu acide fluorhydrique HF, (HF (48%) : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O_2) dont les proportions sont (1 : 2 : 1).

Dans le cas du silicium type n, nous utilisons la source laser pour éclairer les échantillons pour activer le processus d'anodisation par contre pour le silicium type p les manip sont réalisées sans excitation laser.

La morphologie des couches poreuses est modifiée en faisant varier le courant ou la durée d'anodisation.

L'utilisation de l'éthanol en pratique permet d'augmenter la mouillabilité de la solution acide, cela permet la diffusion des ions fluorures F^- au fond des pores. Parallèlement l'éthanol limite l'accumulation des bulles d'hydrogène formées lors de la réaction chimique et augmentent ainsi l'homogénéité des couches.

Plusieurs séries d'échantillons ont été élaborées en modifiant l'un des deux paramètres d'anodisation à savoir l'intensité de courant et le temps d'anodisation sous excitation laser pour le silicium type n.

Pour le silicium type p, une série d'échantillon a été réalisé à courant constant en faisant varier la durée d'anodisation

Les conditions d'anodisation de la première série d'échantillons (A : Si type n) sont données dans le tableau suivant :

Tableau 2. Conditions d'anodisation à durée constante.

Échantillon	Electrolyte HF : C ₂ H ₅ OH : H ₂ O ₂	Intensité de courant	Temps d'anodisation	Illumination
A1	(1 : 2 : 1) 48%	10 mA	20 min	3 mW 632,8 nm
A2	(1 : 2 : 1) 48%	20 mA	20 min	3 mW 632,8 nm
A3	(1 : 2 : 1) 48%	30 mA	20 min	3 mW 632,8 nm

Les conditions d'anodisation de la deuxième série d'échantillons (B : Si type n) sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 3. Conditions d'anodisation à courant constant.

Échantillon	Electrolyte HF : C ₂ H ₅ OH : H ₂ O ₂	Intensité de courant	Temps d'anodisation	Illumination
B1	(1 : 2 : 1) 48%	20 mA	15 min	3 mW 632,8 nm
B2	(1 : 2 : 1) 48%	20 mA	30 min	3 mW 632,8 nm
B3	(1 : 2 : 1) 48%	20 mA	45 min	3 mW 632,8 nm
B4	(1 : 2 : 1) 48%	20 mA	60 min	3 mW 632,8 nm

Les conditions d'anodisation de la troisième série d'échantillons (C : Si type p) sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 4. Conditions d'anodisation à courant constant

Échantillon	Electrolyte HF : C ₂ H ₅ OH : H ₂ O ₂	Intensité de courant	Temps d'anodisation	Illumination
C1	(1 : 2 : 1) 48%	20 mA	10 min	/
C2	(1 : 2 : 1) 48%	20 mA	15 min	/
C3	(1 : 2 : 1) 48%	20 mA	40 min	/

VI. Résultats et discussions

Après avoir procédé à la décontamination des échantillons, nous avons effectué deux séries d'anodisation en vue de modifier la morphologie de la surface du silicium à l'échelle nanométrique en faisant varier les conditions d'anodisation (courant et durée).

L'observation visuelle de la surface des échantillons après anodisation montre clairement une tache jaunâtre représentant la zone anodisée, on peut dire que cette tache est le premier indice d'une anodisation effective de la surface des échantillons.



Figure 3. Surface de l'échantillon B4 de 1 cm² après l'anodisation.

Pour étudier l'effet d'anodisation électrochimique sur l'évolution de la taille des nanostructures, nous avons utilisé les techniques déjà décrites dans le chapitre 3, à savoir : la spectroscopie micro-Raman et la diffraction des rayons X.

VI.1 Analyse par diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées à l'université de Bejaia, en utilisant le diffractomètre X'Pert Pro. Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre utilisant le rayonnement $K_{\alpha 1} = 1,5405980 \text{ \AA}$ et $K_{\alpha 2} = 1,5444260 \text{ \AA}$, elles sont alimentées par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de 40 KV avec une intensité de courant de 30 mA.

Avant de caractériser les échantillons de silicium poreux par DRX, nous avons commencé par l'acquisition du spectre caractéristique d'un échantillon de silicium (100) non traité qui nous a servi de référence pour l'interprétation des autres spectres. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures (4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10).

Le spectre de silicium de référence montre essentiellement deux pics autour de la position $2\theta \sim 69^\circ$, ces pics sont associés au raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ de l'anticathode en cuivre utilisé par le diffractomètre pour l'analyse DRX des échantillons [36] ce qui confirme l'orientation (100) des échantillons utilisés pour l'élaboration de silicium poreux.

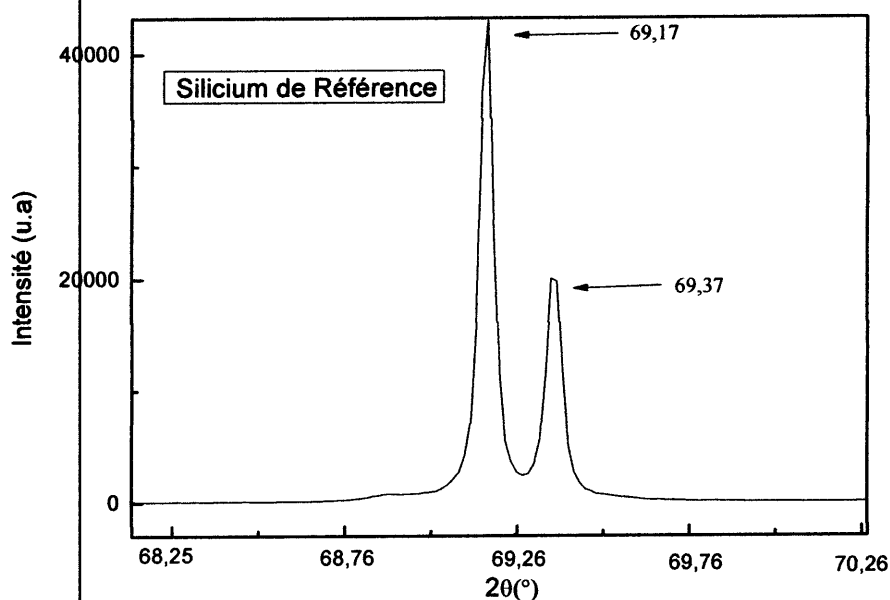


Figure 4. Spectre DRX d'un échantillon de silicium non anodisé.

Les spectres DRX des échantillons A1 et A3 sont représentés dans les figures (5) et (6) respectivement. Le spectre DRX de l'échantillon anodisé pendant 20 min et sous une intensité de courant $I = 10 \text{ mA}$ (A1) montre deux pics, un pic dominant en position

$2\theta = 69,14^\circ$ et un pic moins intense dans la position $2\theta = 69,34^\circ$. Sur le même spectre on observe l'apparition d'un pic de faible intensité situé à environ $2\theta = 68,67^\circ$.

Le spectre DRX de l'échantillon A3 montre aussi deux pics, un pic dont l'intensité est élevée situé à $2\theta = 69,13^\circ$ et un autre à $2\theta = 69,33^\circ$ en plus du pic de faible intensité situé à environ $2\theta = 68,85^\circ$.

Nous pouvons dire que le pic dominant est attribué au substrat de silicium et que le deuxième pic (splitting) est dû à la couche poreuse [37]. La présence du pic de faible intensité à l'extrême gauche du spectre dominant à environ $2\theta \sim 68^\circ$ pour les deux spectres A1 et A3 peut être justifié par la réflexion des autres plans cristallographiques [38]. Nous constatons par ailleurs que tous les pics sont situés autour de la position $2\theta \sim 69^\circ$ ce qui signifie que le silicium poreux garde l'orientation cristallographique du substrat initial.

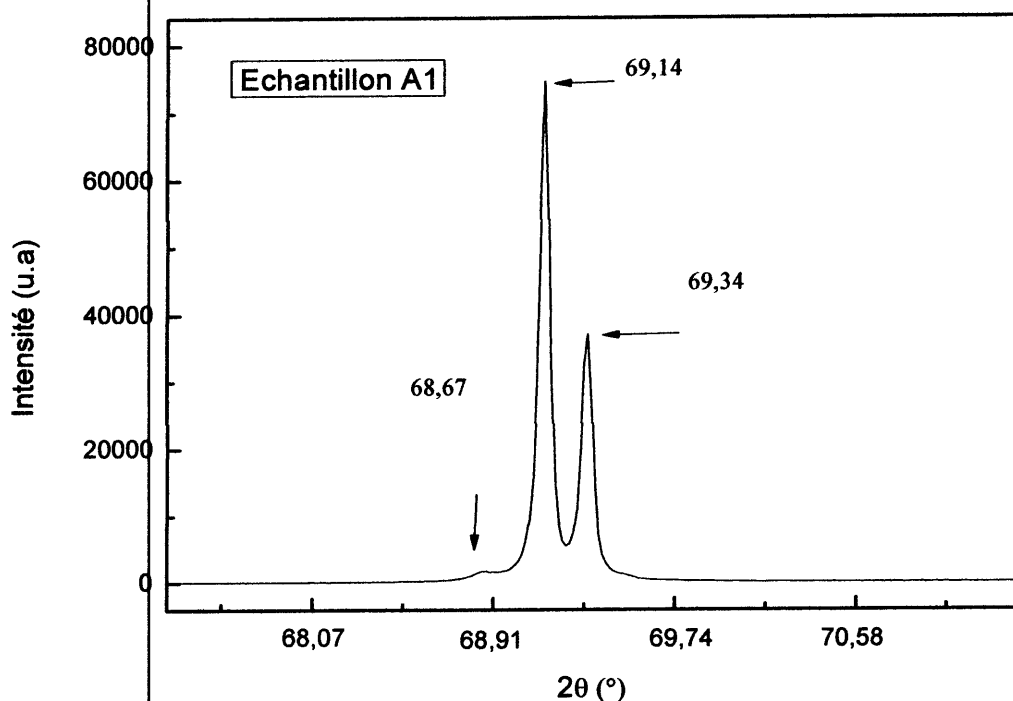


Figure 5. Spectre DRX d'un échantillon de silicium anodisé dans les conditions :
 $I = 10 \text{ mA}$, $t = 20 \text{ minutes}$.

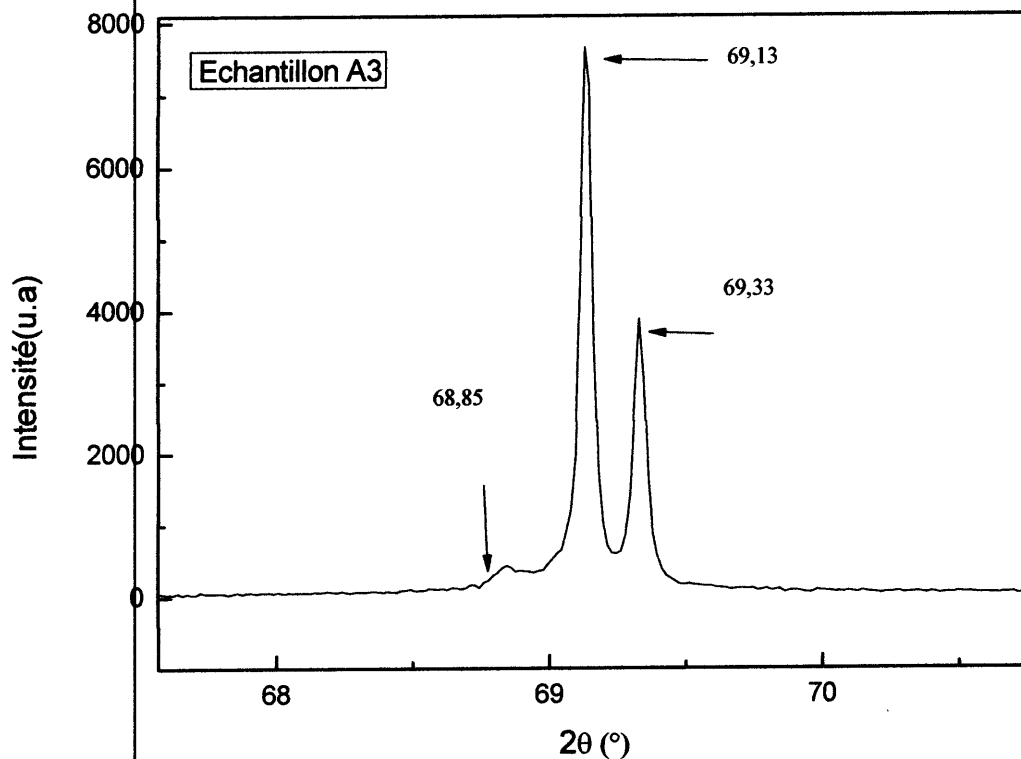


Figure 6. Spectre DRX d'un échantillon de silicium anodisé dans les conditions :
 $I = 30 \text{ mA}$, $t = 20 \text{ minutes}$.

On comparant la forme des spectres DRX de la série d'échantillons réalisée à durée constante (A) et celle à courant constant (B), nous avons constaté une ressemblance entre ces spectres. En effet tous les spectres DRX de la série expérimentale B montrent deux pics autour de la position $2\theta \sim 69^\circ$, un pic dominant et un pic moins intense à l'extrême droite du pic dominant, en plus d'un pic de faible intensité autour de $2\theta \sim 68^\circ$. Le pic le plus élevé est attribué au substrat de silicium et le deuxième pic est dû à la couche poreuse tandis que le pic de faible intensité est dû à la réflexion des autres plans cristallographiques.

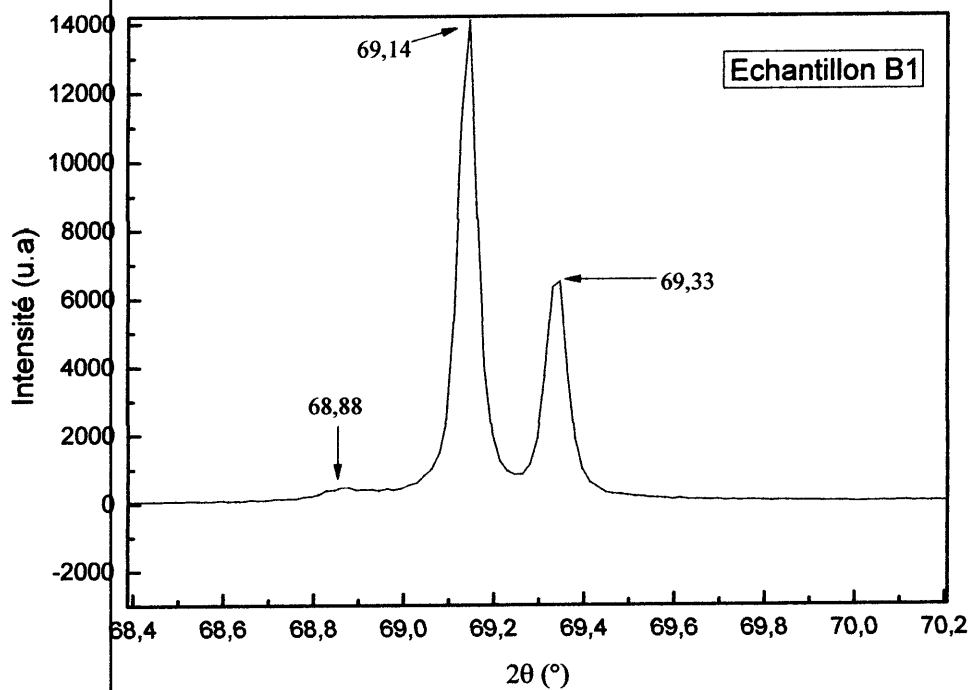


Figure 7. Spectre DRX d'un échantillon de silicium anodisé dans les conditions :
 $I = 20 \text{ mA}$, $t = 15 \text{ minutes}$.

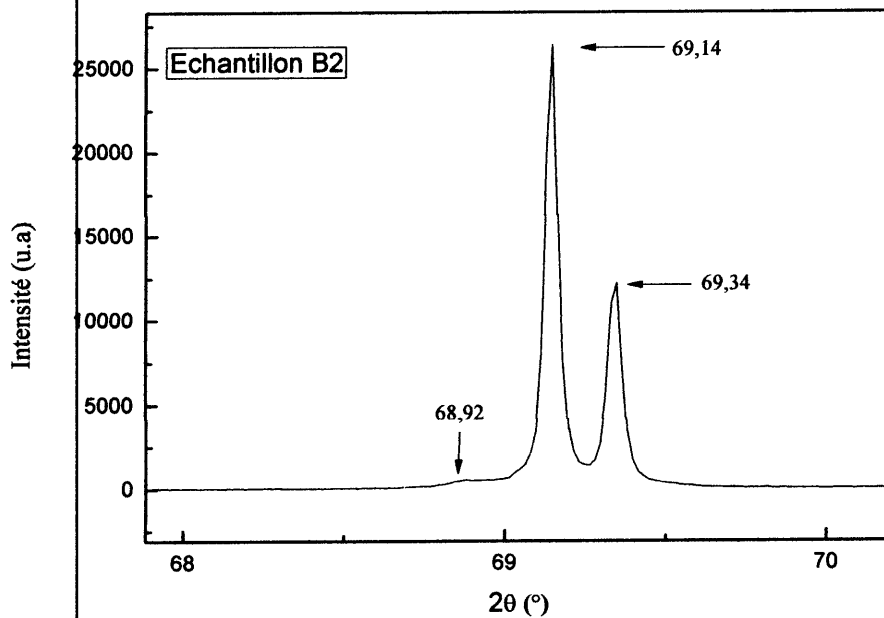


Figure 8. Spectre DRX d'un échantillon de silicium anodisé dans les conditions :
 $I = 20 \text{ mA}$, $t = 30 \text{ minutes}$.

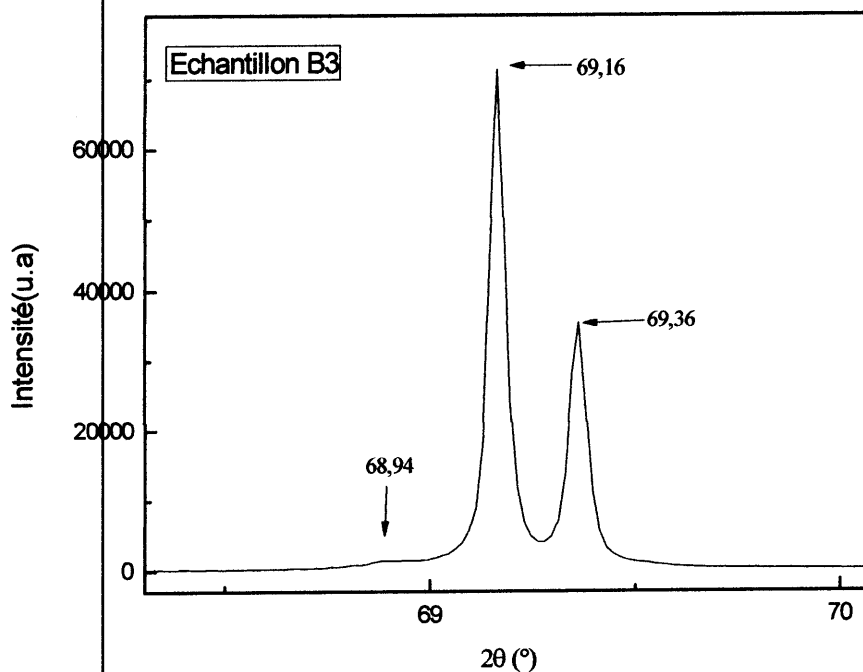


Figure 9. Spectre DRX d'un échantillon de silicium anodisé dans les conditions :
 $I = 20 \text{ mA}$, $t = 45 \text{ minutes}$.

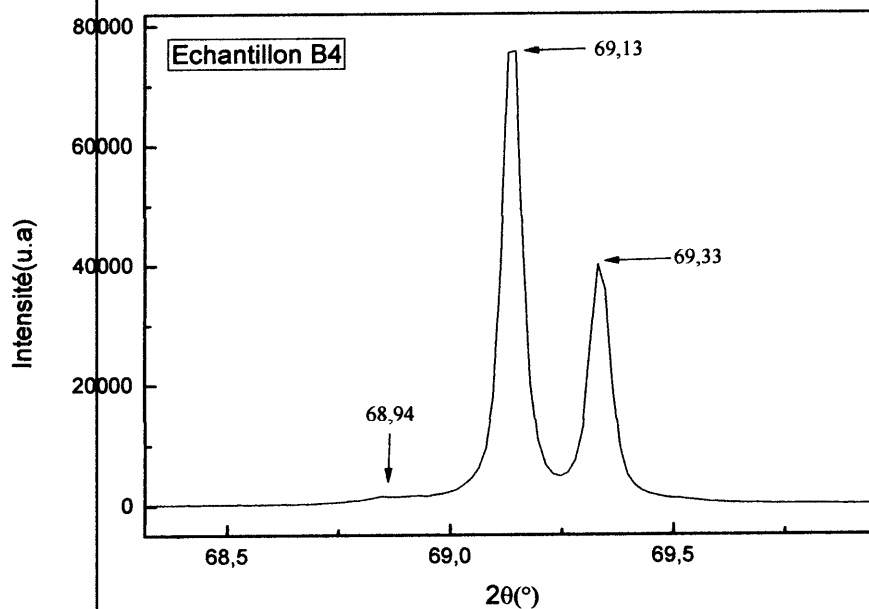


Figure 10. Spectre DRX d'un échantillon de silicium anodisé dans les conditions :
 $I = 20 \text{ mA}$, $t = 60 \text{ minutes}$.

Chapitre 4 Elaboration du silicium poreux : Résultats et discussions

La taille des nanostructures des échantillons de la série A et B après anodisation est déterminée à partir de leurs spectres DRX en utilisant la relation Debye-Scherrer décrite dans le chapitre 3 qui relie la taille moyenne des nanostructures à la largeur à mi-hauteur des pics. Pour déterminer la largeur à mi-hauteur des pics nous avons utilisé un logiciel approprié. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux (4) et (5).

Tableau 4. Variation de la taille des nanostructures en fonction de l'intensité de courant a durée constante $t = 20$ min.

Echantillon	Courant d'anodisation	2θ	La largeur A mi-hauteur	La taille des nanostructures
A1	10 mA	69.14°	0.05807°	166 nm
A3	30 mA	69.13°	0.04852°	199 nm

Tableau 5. Variation de la taille des nanostructures en fonction de la durée d'anodisation pour un courant $I = 20$ mA.

Echantillon	Le temps d'anodisation	2θ	La largeur A mi-hauteur	La taille des nanostructures
B1	15 min	69.14°	0.0479°	201 nm
B2	30 min	69.14°	0.04607°	210 nm
B3	45 min	69.16°	0.04532°	213 nm
B4	60 min	69.13°	0.05079°	190 nm

Le tableau 4 montre clairement que la taille des nanostructures augmente avec l'augmentation de l'intensité de courant. Cela veut dire que le processus d'anodisation pour la série A a dépassé l'étape de création des nanostructures sur la couche superficielle vers une étape d'électropolissage sur cette même couche.

Parallèlement à l'étape d'électropolissage on assiste à un début d'anodisation des couches de silicium sous jacentes. Ce qui est traduit par la formation à nouveau de nanostructures de tailles importante.

A partir du tableau 5, nous avons tracé la courbe d'évolution de la taille des nanostructures en fonction de la durée d'anodisation, représentée en figures 11.

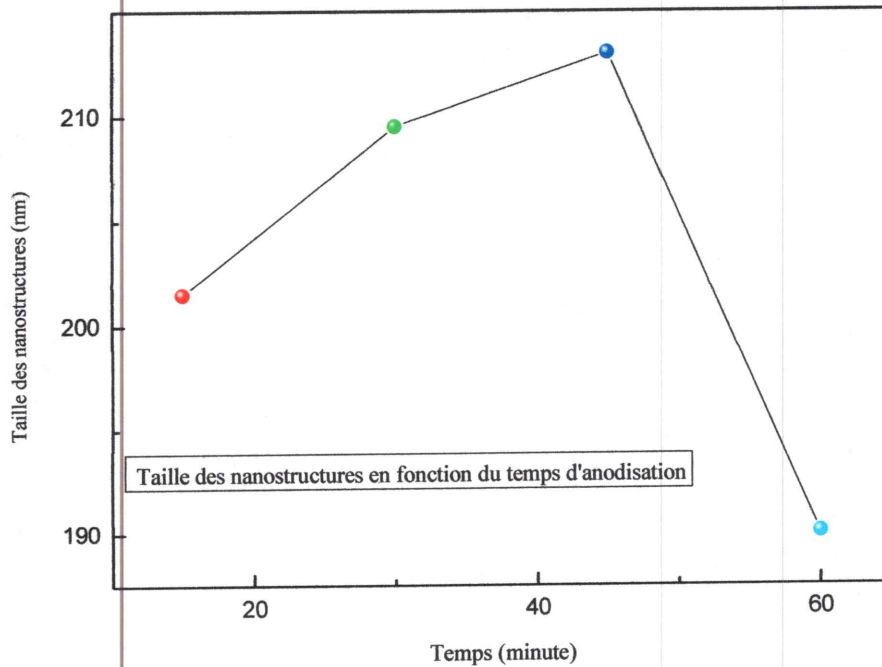


Figure 11. Évolution de la taille des nanostructures en fonction de la durée d'anodisation.

La figure 11 montre que la courbe de l'évolution est composée de deux parties. Une partie croissante qui s'explique par un début d'anodisation de la surface, et une autre décroissante qui s'explique par un élargissement latérale des pores créés en surface au détriment des nanostructures.

Des résultats similaires ont été obtenus par différentes équipes de recherches pour des tailles variant entre 100 et 200 nanomètres [39].

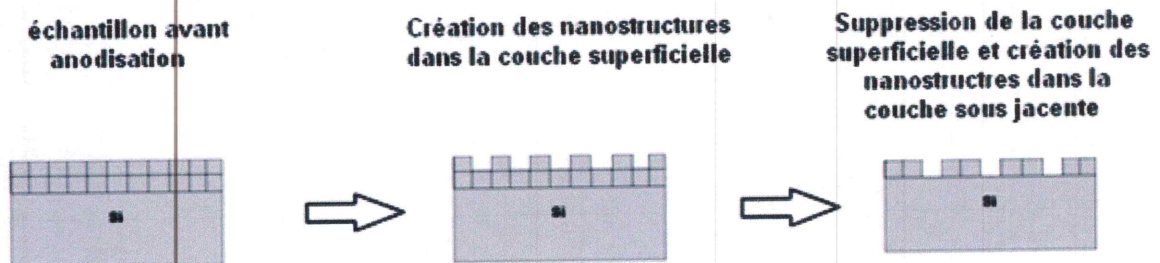


Figure 12. Représentation schématique de l'évolution de la morphologie des échantillons en fonction de l'intensité de courant



Figure 13. Représentation schématique de l'évolution de la morphologie des échantillons en fonction de la durée d'anodisation.

VI.2. Analyse par spectroscopie Raman

VI.2.1. Procédure expérimentale

La deuxième méthode de caractérisation utilisée dans notre travail expérimental est la Spectroscopie Raman. Les mesures ont été effectuées à l'université de Constantine sur un SENTERRA Raman Microscope avec une longueur d'onde $\lambda = 532$ nm, une puissance $P = 20$ mW et un temps d'acquisition $t = 100$ s. En effet avec cette technique nous avons caractérisé les trois séries d'échantillons de silicium :

- Séries A et B pour le silicium type n.
- Série C pour le silicium type p.

VI.2.2. Silicium nanoporeux type n

La figure 14, représente les spectres caractéristiques des échantillons anodisés du silicium type n en faisant varier le courant pendant une durée constante de 20 minutes.

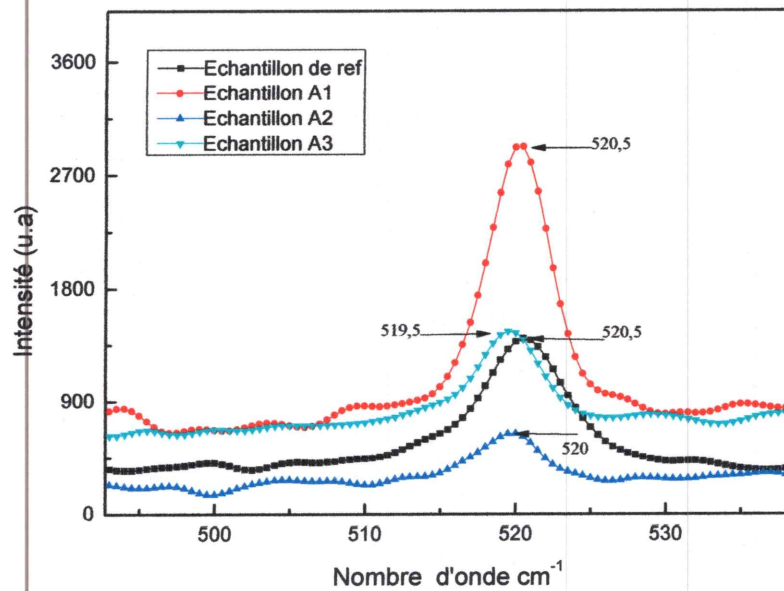


Figure 14. Spectre Raman de silicium monocristallin et de silicium poreux type n anodisé sous des intensités de courant différentes.

On remarque que le pic Raman caractéristique de l'échantillon anodisé sous intensité de courant de 10 mA se trouve à la même position que celle de l'échantillon de référence silicium non anodisé ($520,5 \text{ cm}^{-1}$) ce qui signifie que l'anodisation dans ces conditions (intensité de courant 10 mA et temps d'anodisation 20 mn) demeure faible.

En augmentant l'intensité de courant à $I = 20 \text{ mA}$ et $I = 30 \text{ mA}$, la position du même pic se décale vers 520 cm^{-1} et $519,5 \text{ cm}^{-1}$ respectivement, un tel décalage est lié à la formation de nanostructures à la surface des échantillons. Ce décalage correspond à des nanostructures de tailles ne dépassant pas la vingtaine de nanomètres en accord avec des résultats présentés dans la littérature sur des échantillons élaborés dans les mêmes conditions que les notre [40,41,42]. On remarque que les tailles mesurées par spectroscopie Raman sont inférieures à celles obtenues par DRX ce qui peut être expliqué par le fait que la méthode de Scherrer suppose que les imperfections du réseau sont négligeables et que la distribution des tailles n'est pas trop large. Dans le cas contraire la technique donne un poids prépondérant aux grandes tailles.

Pour la série B, les spectres Raman sont représentés dans la figure 15.

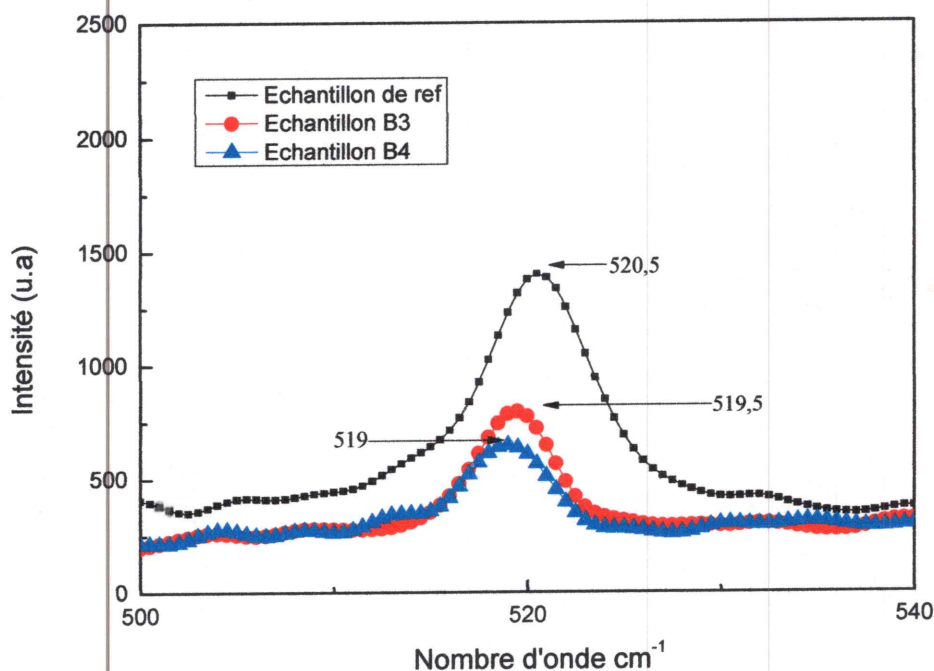


Figure 15. Spectre Raman de silicium monocristallin et de silicium poreux type n anodisé pour des durées différentes.

Dans ce cas les pics caractéristiques des échantillons anodisés pendant 45 et 60 minutes se trouvent à $519,5 \text{ cm}^{-1}$ et 519 cm^{-1} ce qui correspond selon toujours la littérature à des nanostructures de tailles de l'ordre entre 10 nm et 20 nm [39] pour faire évoluer d'une manière plus significative la morphologie des couches nano-poreuses de silicium de type n, il faut modifier les paramètres d'anodisation. En effet d'autres équipes de recherche ont utilisé des courant plus forts (60 mA) et des durée d'anodisation plus longues [43].

VI.2.3. Silicium nanoporeux type p

La figure 16, représente les spectres caractéristiques des échantillons anodisés du silicium type p en faisant varier le temps de 10 à 40 mn avec un courant constant de 20 mA.

On observe un léger décalage (0.3 cm^{-1} à 1.40 cm^{-1}) du pic caractéristique du Si pour les échantillons C2 et C3 par contre pour l'échantillon C1 dont le temps d'anodisation est de 10 mn, nous n'observons aucun changement ce qui implique que l'anodisation n'a pas eu le temps de graver le silicium monocristallin.

Notons que pour le silicium type p, nous n'avons pas eu besoin de l'excitation lumineuse.

Dans les mêmes conditions d'anodisation (solution HF, temps d'anodisation et intensité de courant), les résultats du silicium type n ressemble à ceux du type p mais d'après la littérature le phénomène de gravure est différent. Pour le silicium type p, l'anodisation électrochimique est plus efficace que pour le type n, sans excitation laser, on arrive à graver le matériau. Pour pouvoir l'expliquer d'autres analyses sont nécessaires (AFM, MEB).

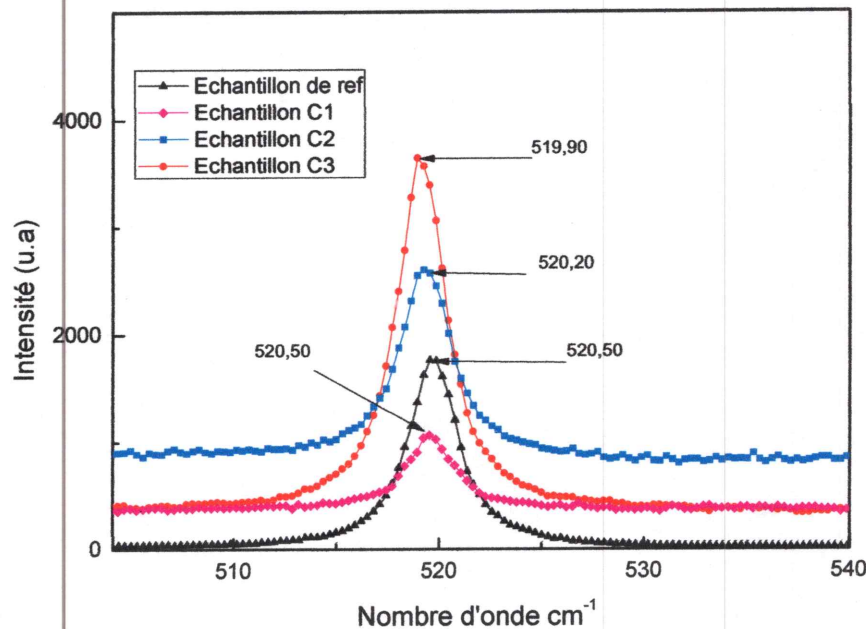


Figure 16. Spectre Raman de silicium monocristallin et de silicium poreux de type p anodisé pour des durées différentes.

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats des différents échantillons réalisés par anodisation des couches de silicium poreux avec différentes conditions. Les analyses et caractérisations par la spectroscopie Raman et Diffraction des rayons X ont révélé que la morphologie des couches poreuses et la taille des nanostructures dépendent étroitement des conditions d'élaboration en particulier le courant et le temps d'anodisation.



Conclusion Générale

Conclusion et perspectives

Ces dernières années plusieurs recherches se sont focalisées sur le silicium poreux (PS). L'intérêt que porte l'industrie photovoltaïque au silicium poreux a conduit la communauté scientifique à l'exploitation de ses propriétés optiques pour améliorer les performances des cellules solaires, il permet de réduire considérablement les pertes par réflexion, il joue le rôle d'émetteur sélectif, et élargit la sensibilité spectrale de la cellule.

Le travail que nous avons réalisé est une contribution à l'étude du silicium poreux élaboré sur substrat de silicium monocristallin par la technique d'anodisation électrochimique.

La méthode électrochimique est facile à mettre en œuvre, assure une bonne homogénéité en surface et permet une bonne maîtrise des paramètres de fabrication. La réalisation de plusieurs échantillons de silicium poreux avec des conditions d'élaboration différentes par la méthode, nous a permis d'analyser les propriétés physiques et structurales qu'acquiert le silicium après transformation de sa morphologie à l'échelle nanométrique.

Plusieurs échantillons de silicium poreux ont été élaborés en faisant varier certains paramètres expérimentaux tels que le courant et la durée d'anodisation. L'évolution de la taille des nanostructures en fonction de la durée d'anodisation a permis de déterminer deux parties : une partie croissante qui s'explique par un début d'anodisation de la surface, et une autre décroissante qui s'explique par un élargissement latérale des pores créés en surface au détriment des nanostructures. Des résultats similaires ont été obtenus par différentes équipes de recherches pour des tailles variant entre 100 et 200 nanomètres [39].

Pour faire cette étude, nous avons réalisé des analyses et caractérisations par la spectroscopie Raman et Diffraction des rayons X sur les couches poreuses élaboration à différentes conditions d'attaque électrochimiques (courant et durée d'anodisation).

Notre travail a permis de dégager les points suivants :

- L'optimisation des paramètres d'anodisation (durée de gravure, densité de courant d'anodisation, et concentration de l'électrolyte) permet d'obtenir d'une manière reproductible des couches homogènes, à température ambiante et avec un cout très réduit.
- Les caractérisations de nos couches poreuses par diffraction rayon X (DRX) et Spectroscopie Raman, ont montré l'influence de l'intensité de courant et la durée d'anodisation sur la couche de silicium, par ailleurs on constate une diminution de la taille des nanocristallines jusqu'à l'amorphisation totale du silicium.

En perspective de ce travail, il serait intéressant d'analyser les différents échantillons élaborés lors de ce projet par d'autres techniques de caractérisations comme le microscope électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) afin de déterminer des informations supplémentaires sur la morphologie et la taille des structures poreuses obtenues.



***Références
bibliographiques***

Références bibliographiques

- [1] I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent and P. A Badoz, "Optical absorption evidence of quantum size effect in poroussilicon", Applied Physics Letters, 62, 1155 (1993).
- [2] V. Lysenko, Ph.Roussel, B. Remaki, G. Delhomme, V. Strikha, C. Martelet, B. Barbier, and A. Dittmar, "Formation and oxidation of thick and mechanically stable nano porous silicon layers for their application as thermal insulators". J. Porous Mat, Vol 7,177 -182, (2000).
- [3] H. Sugiyama and O. Nittono, Journal of Crystal Growth, 103, 156 (1990).
- [4] R. L.Smith and S. D.Collins, "Porous silicon formation mechanisms", J. Appl. Phys., vol. 71, n° 8, p. 1-22, (1992).
- [5] R. Herino., G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand and J. L .Ginoux, "Porosity and Pore Size Distributions of Porous Silicon Layers", J. Electrochem. Soc., 1987, vol. 134, n 8, p. 1994- (2000).
- [6] A.Loni, L.T. Canham, M.G. Berger, R. Arens-Fisher, H. Munder, H. Luth, H.F. Arrand and T.M. Benson, "Porous silicon multilayer optical waveguides", Thin Solid Films, 276, p 143 (1996).
- [7] H. F. Arrand, T. M. Benson, P. Sewell, A. Loni, R. J. Bozeat, R. Arens- Fisher, M. G. Kruger, M. Thonissen, and H. Luth, "The application of porous silicon to optical waveguiding technology," IEEE J. Sel. Top. In Quantum Electron, vol. 4, pp. 975–982, (1998).
- [8] E. V. Astrova, E. V. Voronkov, V. B. Lebedev, A. A. Lodygin, and A. N. Remenyuk, "Effect of heat treatment on the photoelectric properties of Si(Zn) photodetectors", SEMICONDUCT. 33(3), pp. 359-365, (1999).
- [9] D.E. Aspnes. "Optical properties of thin films", Thin Solid Films, 89, p249 (1982).
- [10] D.A. Bruggeman, Ann.Phys. (Leipzig), 24, 636 (1935).
- [11] E.V. Astrova, V A. Tolmachev, Effective refractive index and composition of oxidized porous silicon films, Materials Science and Engineering, B 69-70-142-148 (2000).
- [12] W. Teiss, "Optical properties of porous silicon", Surface Science Reports, 29, 91-192 (1997).

- [13] Ph. Roussel, "Microcapteur de conductivité thermique sur caisson épais de silicium poreux pour la mesure de la microcirculation sanguine", thèse de doctorat, université de Lyon INSA, (1999).
- [14] A. Desinger, B. Siesy, R. Herino and B.Gallo, "Effect of quantum confinement on the optical absorption of porous silicon investigated by new in-situ method", E-MRS Strasbourg.I-31, (1999).
- [15] A. Halimaoui, "Porous silicon science and technology", Les Editions de Physique-Springer, lecture 3, 33-50, (1994).
- [16] A. J. Steckl, J. Xu, H. C. Mogul and S. Mogren, "Doping-induced selective area photoluminescence in porous silicon", Appl. Phys. Lett., vol. 62, n°16, p. 1982-1984, (1993).
- [17] Z. Bensaid, "Analyse thermique et morphologique du Silicium Poreux oxydé ou non par spectroscopie micro-Raman. Application aux microsystèmes thermiques", thèse de magister, université de Tlemcen, (2005-2006).
- [18] N. L. Alexandrov and P.L. Novikov, "Simulation of the formation of porous-silicon structures", JETP Lett., vol. 65, n°9, p. 714-719. (1997).
- [19] V. P Parkhutik, J. M. Albella, J. M. Martinez-Duart, J. M.Gómez Rodríguez, A. M.Baró and V. I.Shershulsky, "Different types of pore structure in porous silicon", Appl. Phys. Lett., vol. 62, n°4, p. 366-368,(1993).
- [20] V. M Dubin, "Formation mechanism of porous silicon layers obtained by anodization of monocrystalline n-type silicon in HF solutions", Surf. Sci, vol. 274, n°1, p. 82-92, (1992).
- [21] Y. Kang and J. Jorne, "Dissolution mechanism for p-Si during porous silicon formation" Journal of the Electrochemical Society, vol. 140, pp. 2258-2265, (1993).
- [22] A. Valance, "Porous silicon formation: Stability analysis of the silicon-electrolyte interface", Phys. Rev. B, vol. 52, n°11, p. 8323-8336, (1995).
- [23] A. Valance, "Theoretical model for early stages of porous silicon formation from n and p-type silicon substrates", Phys. Rev. B, , vol. 55, n°15, p. 9706-9715, (1997).
- [24] R. B. Wehrspohn, J-N Chazalviel, F.Ozanam and I.Solomon, "Electrochemistry and photoluminescence of porous amorphous silicon", Thin Solid Films, vol. 297, n°1-2, p. 5-8., (1997).

- [25] J-N Chazalviel., R. B Wehrspohn and F.Ozanam, "Electrochemical preparation of porous semiconductors: from phenomenology to understanding", *Mat. Sci. & Eng. B*, vol. 69-70, p. 1-10, (2000).
- [26] V. M. Aroutiounian, ZH. M. Ghoolinian, H. Tributich, "Fractal model of a porous semiconductor", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 162-163, p. 122-132, (2000).
- [27] T. Nychyporuk, "Nouvelles Morphologies du Silicium Nanostructuré Issues de l'Anodisation Electrochimiques: Elaboration, Propriétés Physico-Chimiques et Applications", thèse de doctorat, université de Lyon, (2006).
- [28] M. Wesolowski, "Fractal-like model of porous silicon", *Phys. Rev. B*, vol. 66, n°20, p. 205207, (2002).
- [29] R. JUHASZ and J. LINNROS, "Tree-dimensionally controlled size-reduction of silicon nano-pillars by photoelectrochemical etching ", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, n° 20, 3118-3120. (2001).
- [30] A. Halimaoui, "Determination of the specific surface area of porous silicon from its etch rate in HF solutions", *Surf. Sci. Lett.*, vol. 306, n 1-2, p. 550-554, (1994).
- [31] R. Mouras, "Etude par spectroscopie Raman de l'effet des défauts sur les propriétés vibrationnelles, photoréfractives et électro-optiques des cristaux de niobate de lithium (LiNbO₃) purs et dopés", thèse doctorat, université de Metz, (2002).
- [32] L. Merad, "Etude par Spectroscopie Raman et modelisation d'une resine composite RTM ", Thèse de doctorat, l'Université Abou Bekr Belkaïd – Tlemcen, (2010).
- [33] L Chekour, "Eléments de Diffraction des Rayons X & Travaux Pratiques", Cours Université Mentouri Constantine, (2012).
- [34] L. A. Goodman, *RCA Rev.*, 35:613. (1974).
- [35] C. M. Lampert. *Sol. Energy Mater.* 6-11. (1981).
- [36] James D. Rachwal, "X-ray diffraction applications in thin films and (100) silicon substrate stress analysis ", these de doctorat, University of South Florida, (2010).
- [37] V. Lakshmi priya, N. Jeyakumaran, N. Prithivikumaran, Structural properties of Porous Silicon layers - Influence of etching time 5261-5264 (2014).

- [38] J. Charrier, V. Alaiwan, P. Pirasteh, A. Najar and M. Gadonna, "Influence of experimental parameters on physical properties of porous silicon and oxidized porous silicon layers", *Appl. Surface Science*, 253, 8632-8636., (2007)
- [39] A. Hasan, A. Hadi, K. Faten and Sh. Zain Al-Abedeem "Comparative Study in Optoelectronic Properties between Nano Gold/Porous Silicon Heterojunction Based on P and N-Type Crystalline Silicon", *International Journal of Emerging Research in Management &Technology* 2278-9359 (2014).
- [40] S. S. Islam, S. Mokhria and S. Sharma, "N-type Porous Silicon Fabricated under Variable Photon flux: Photoluminescence and Raman Studies", *International Journal of Emerging Research in Management &Technology* 2278-9359 (2014).
- [41] S. Piscaneca, A.C. Ferraria, M. Cantoroa, S. Hofmanna, J.A. Zapienb, Y. Lifshitzb, S.T. Leeb, J. Robertsona," Raman Spectrum of silicon nanowires ",*Materials Science and Engineering C* 23 931–934, (2003).
- [42] Furu Zhong a,n, Zhen-hongJIA b ,"Raman scattering study on pristine and oxidized n-type porous silicon", *Physica B* 411, 77–80, (2013).
- [43] Bomin Cho, Sunghoon Jin, Bo-Yeon Lee, Minwoo Hwang, Hee-Cheol Kim, Honglae Sohn, "Investigation of photoluminescence efficiency of n-type porous silicon by controlling of etching times and applied current densities", *Microelectronic Engineering* 89 pp.92–96, (2012).

Résumé

Le travail que nous avons réalisé est une contribution à l'étude du silicium poreux élaboré sur substrat de silicium monocristallin par la technique d'anodisation électrochimique.

Plusieurs échantillons de silicium poreux ont été élaborés en faisant varier certains paramètres expérimentaux tels que le courant et la durée d'anodisation. Les caractérisations de nos couches poreuses par diffraction rayon X (DRX) et Spectroscopie Raman, ont montré l'influence de l'intensité de courant et la durée d'anodisation sur la couche de silicium, par ailleurs on a constaté une diminution de la taille des nanocristallines jusqu'à l'amorphisation totale du silicium. L'évolution de la taille des nanostructures en fonction de la durée d'anodisation a permis aussi de déterminer deux parties : une partie croissante qui s'explique par un début d'anodisation de la surface, et une autre décroissante qui s'explique par un élargissement latérale des pores créés en surface au détriment des nanostructures.