

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



Faculté de science
Département de physique

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Thème :

Contribution à l'étude atomistique, des mécanismes de formation électrochimique du SiO_2 dans $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$, et son effet sur la Photoluminescence du SiP, en vue d'une simulation KMC

Réalisé par : BOUZID ARAIBI Mohammed

Soutenu le 08/07/2025 devant le jury composé de :

Dr Khali Bouamra Faiza	Pr.	U. Blida 1	Présidente
Dr Belaroussi Yasmina	MRA	CDTA-Baba Hansen	Examinatrice
Dr Ali-Messaoud Anisa	MCA	U. Blida 1	Promotrice
Mme Bouchendouka Sarra	Doc	U. Blida 1	Co- Promotrice

Blida :2024/2025

Remerciement

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

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

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

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

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

Je dédie ce modeste travail à :

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

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

A mes frères AMIN et ABDERRAHMAN et AREZKI

A toute mes amis spécialement SALAH et MOHAMMED et MHAND et DRRAJI et Hemmiche et ABDELGHANI .

الخلاصة :

يشكل هذا العمل جزءًا من الدراسات التي أجريت على تطوير أدوات المحاكاة الذرية باستخدام طريقة KMC، والتي تتطلب فهم الآليات، الفيزيائية والكيميائية، المسؤولة عن تكوين المسام والأكاسيد أثناء أنودة Si و SiO₂ (مع ركيزة السيليكون المطعمة بالفلور) في وسط هيدروفلوريك.

تتمثل المساهمة المطلوبة في درجة الماجستير هذه في الدراسة الذرية لآليات التكوين الكهروكيميائي لـ SiO₂ في HF/H₂O، وتأثيره على التلألؤ الضوئي للسيليكون المسامي (SiP). بهدف المحاكاة العددية اللاحقة. والهدف من ذلك هو تفصيل الطريقة التي يمكن بها لأيونات H⁺ و F⁻ لجزيء HF على النطاق الذري أن تقوم بتخميل سطح الركيزة السيليكونية وإنشاء منتجات نشطة جديدة مثل SiF₄ و SiF₄H₆ - تحويل السيليكون SiP أحيانًا إلى SiP وأحيانًا إلى أكسيده SiO₂ وبالتالي فإن هذه المنتجات تعدل الخصائص الهيكلية والبصرية للمادة، وهو أمر مهم بشكل خاص للأجهزة الإلكترونية الدقيقة والموجهات البصرية.

الكلمات المفتاحية:

أشباه الموصلات، النمذجة والمحاكاة، الأنودة الكهروكيميائية، السيليكون المسامي، الأكسيد الأصلي.

Abstract:

This work is part of the studies carried out on the development of atomistic simulation tools using the KMC method, which requires an understanding of the mechanisms, both physical and chemical, responsible for the formation of pores and oxides during the anodization of Si and SiO₂ (with a p-doped silicon substrate) in a hydrofluoric medium.

The contribution requested in this master's project is the atomistic study of the mechanisms of electrochemical formation of SiO₂ in HF/H₂O, and its effect on the photoluminescence of porous silicon (SiP), with a view to subsequent numerical simulation.

The idea is to detail at the atomic scale how the H⁺ and F⁻ ions of the HF molecule can both passivate the surface of the silicon substrate and create new active products such as SiF₄, SiF₄H₆ - transforming silicon (Si) sometimes into SiP and sometimes into its oxide, SiO₂. In this way, these products modify the structural and optical properties of the material, which is particularly relevant for microelectronic devices and optical guides.

Key words:

Semiconductor, Modeling and Simulation, Electrochemical anodizing, Porous silicon, Native oxid

Résumé :

Ce travail entre dans le cadre des études menées sur le développement des outils de simulation atomistique par la méthode KMC, qui nécessite la compréhension des mécanismes, aussi bien physiques que chimique, responsables de la formation des pores et des oxydes au cours de l'anodisation du Si et SiO₂(avec un substrat de silicium dopé p) dans milieu fluorhydrique.

La contribution demandée dans ce master est l'étude atomistique, des mécanismes de formation électrochimique du SiO₂ dans HF/H₂O, et son effet sur la Photoluminescence du silicium poreux (SiP), en vue d'une simulation numérique ultérieure. Il s'agit de détailler à l'échelle atomique la manière dont les ions H⁺ et F⁻ de la molécule HF peuvent à la fois passiver la surface du substrat en silicium et créer de nouveaux produits actifs tels que le SiF₄, SiF₄H₆⁻ en transformant le silicium Si parfois en SiP et parfois en son oxyde SiO₂. Ainsi, ces produits modifient les propriétés structurelle et optiques du matériau, ce qui est particulièrement pertinent pour les dispositifs microélectroniques et les guides optiques.

Mots clés :

Semi-conducteur, Modélisation et Simulation, Anodisation électrochimique, Silicium poreux, Oxyde natif.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciement.....	2
Dédicace.....	3
Résumé.....	4
Table des matières.....	7
Liste des figures.....	9
Liste des tableaux.....	11
 Introduction Générale.....	 12
<u>Chapitre 1</u> : Aspect expérimental Anodisation électrochimique du Silicium dans la solution HF.	
Introduction.....	14
1-Le silicium poreux.....	14
2- Méthodes d'élaboration du silicium poreux:.....	15
2-1-Anodisation électrochimique.....	15
2-2-Paramètres d'anodisation.....	16
2-2-1-Influence de la nature du substrat.....	16
2-2-2-Influence de la densité de courant	17
2-2-3-Influence de la concentration de la solution de HF.....	18
2-2- 4-Influence de la température.....	19
2-2-5-Durée d'Anodisation (Temps de Gravure)	20
3-Caractéristique des couches poreuses.....	21
3-1-L'épaisseur.....	22
3-2-La porosité.....	22
4-Caractérisation.....	22
4-1- Microscopie électronique.....	23
4-2- Microporeux	23
4-3- Mésoporeux	24
4-4- Macroporeux.....	24
-conclusion.....	25
<u>Chapitre 2</u> : Mécanismes d'anodisation électrochimique du SiO₂ dans HF/H₂O.	
Introduction	27

1- Chimie de Surface et développement de l'oxyde natif	27
2. Réactivité d'HF avec Si et SiO ₂	27
3. Mécanisme global de réaction de gravure de SiO ₂ à l'HF.....	28
4. Mécanismes liés aux différentes espèces fluorées en solution	29
5. H ₂ O et OH ⁻ dans le milieu HF.	31
6. Phénomène de passivation de la surface	32
Conclusion.....	33
<u>Chapitre 3: Synthèse et discussion</u>	
Introduction.....	35
1-Analyse des changements de surface de SiP après oxydation	35
A) Caractérisation par FTIR	35
B) Transmission Infrarouge.....	35
C) Emission Photoluminescente (PL) du SiP	37
2-Effets des défauts de surface sur PL.....	38
3-Photoluminescence du SiP après oxydation par vieillissement	38
4-Applications de l'oxyde du SiP.....	39
5-Fonctionnalisation de la surface du SiP via les sites Si-OH.....	39
Conclusion.....	40
Conclusion Générale	41
-Annexe 1	
-Annexe 2	
-Annexe 3	
-Annexe 4	
-Annexe 5	
-Références	

Liste des figures

Figure 1.1 :	Vue schématique en coupe d'une cellule d'anodisation simple pour la réalisation de tâches de silicium poreux .	15
Figure 1.2 :	Evolution du diamètre des pores en fonction du dopage pour différentes densités de courant dans une solution d'HF et d'éthanol (1:1), cas du type n et du type p, d'après .	17
Figure 1.3 :	L'évolution de la porosité et vitesse d'attaque par rapport à la densité de courant. Le silicium de type p ⁺ est anodisé à température ambiante dans 25% HF électrolyte .	17
Figure 1.4 :	Caractéristique densité de courant - tension réalisée sur un substrat de silicium dopé p ⁺ et avec une concentration d'acide fluorhydrique de 1%. La tension est déterminée par rapport à une électrode de	18
Figure 1.5 :	Évolution de la porosité en fonction de la concentration dans le cas de substrat p ⁺ pour différentes densités de courant [19
Figure 1.6 :	Influence de la température sur la porosité et la vitesse de gravure de silicium mésoporeux (type p ⁺ sur plaque de silicium)	20
Figure 1.7 :	Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps l'anodisation pour substrats de type p (1Ωcm) (a) , et type p ⁺ (b). Les conditions d'anodisation sont indiquées dans les figures [21
Figure 1.8:	Images MEB: (a) Pores rectilignes. Diamètre : 80 nm. Densité de courant : 250 mA/cm ² . (b) Pores tortueux. Diamètre : 10 nm. Densité de courant de 50 mA/cm	23
Figure 1.9:	Exemples de silicium poreux	24
Figure 2.1:	Mécanisme de dissolution de l'oxyde de silicium par attaque HF, conduisant à la formation d'une surface de Si à terminaison H.	28
Figure 2.2:	Moment dipolaire de Si-F. ; La distribution de la densité de charge est estimée sur la base de l'électronégativité proposée par Pauling. (H = 2.20, F=3.98 , Si = 1.90).	29
Figure 2.3:	Dissolution électrochimique du silicium divalent (en surface) La figure 2.3 illustre la dissolution électrochimique du silicium divalent, qui s'effectue en plusieurs étapes	29
Figure 2.4:	Dissolution électrochimique tétravalente du silicium.	30
Figure 3.1:	Spectre d'absorption IR d'un échantillon de SiP (a) frais et (b) oxydé par vieillissement à l'air	36
Figure 3.2:	Spectres de vibration de surfaces Si(001) exposées à l'air pendant différentes durées. Temps exposition en heures.	37

Figure 3.3:	Spectre de PL d'un échantillon de SiP (a)frais (b)après oxydation par vieillissement	38
Figure 3.4:	Représentation schématique des différentes voies de préparation de silice	41
<u>Figure A1-1 :</u>	(1) Structure cristallographique du silicium monocristallin (type diamant) (2) La numérisation s'effectue en affectant un nom « Brin » et « numérotation » à chaque liaison pendante de l'atome de silicium ayant la géométrie tétraédrique	42
<u>Figure A1-2:</u>	Enchaînement des atomes de silicium dans un assemblage compact de couches de périodicité quatre (a) schéma en 2D (b) Vue en 3D	42
<u>Figure A3-1 :</u>	Différents types de vibrations détectées en spectroscopie Infrarouges	47
<u>Figure A3-2 :</u>	Longueurs d'Ondes des différents gammes de rayonnement	48
<u>Figure A4-1 :</u>	Interférogramme IRTF. Le pic central est la position « ZPD » (<i>Zero Path Difference</i> — différence de marche nulle ou « retard zéro ») où le maximum de lumière passe à travers l' <u>interféromètre</u> vers le détecteur.	49
<u>Figure A5-1 :</u>	Diagramme de positionnement des différentes méthodes de modélisation et simulations multi échelles utilisées en physique des matériaux	50

Liste des tableaux :

Tableau3.1 :	Tableau récapitulatif des fréquences et des modes de vibration des principales liaisons hydrogène et oxygène présentes à la surface du silicium poreux.	36
TableauA1.1 :	Résistivité du silicium type p par rapport au dopant à 23°C	43
TableauAI.2 :	Propriétés physique de silicium à 300K	43
TableauAI.3 :	morphologies et mécanismes de formation dépendant du dopage	44
TableauA2.1 :	Porous silicon luminescence bands.	46

Introduction Générale:

Deux matériaux, dérivés du silicium, le silicium poreux (SiP) et le dioxyde de silicium (SiO₂) natif, ont démontré l'importance de leurs propriétés électroniques et optiques [1]. Bien que différentes, ces propriétés sont complémentaires dans un écosystème plus large de la photonique et de la microélectronique du silicium. C'est pourquoi nous devons comprendre leurs mécanismes fondamentaux pour une ingénierie ciblée [2-5]. Ce mémoire de master aborde l'étude atomistique des mécanismes de formation électrochimique du SiO₂ dans HF/H₂O et son effet sur la photoluminescence du SiP[1]. L'objectif est de préparer les mécanismes élémentaires nécessaires à la réalisation ultérieure d'un simulateur KMC de ce procédé [6-8]. Ce simulateur permettra d'établir un lien entre l'échelle atomique et les observations macroscopiques.

Ce mémoire compte trois chapitres, structurés comme suit :

Le premier chapitre rappelle l'aspect expérimental de l'anodisation électrochimique du silicium dans la solution aqueuse HF et la formation du SiP et de son oxyde [1]. Des généralités sur les dispositifs, les méthodes et les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des échantillons. Le deuxième chapitre est consacré à une description des mécanismes atomistiques intervenant dans le processus d'anodisation électrochimique du SiO₂ dans HF/H₂O. Dans le troisième chapitre, nous discutons les résultats issus des techniques spectroscopiques de caractérisation des échantillons de SiP et de son oxyde natif formé par stockage ou vieillissement. Quelques domaines d'application du SiO₂ sont aussi abordés dans ce chapitre. Pour conclure, les résultats obtenus dans ce travail de mémoire de master, ainsi que les perspectives attendues, seront résumés dans une conclusion générale.

Chapitre 1:

Aspect expérimental

**Anodisation électrochimique
du SILICIUM dans la solution HF.**

INTRODUCTION

Il est indéniable que la récente découverte de la photoluminescence intense du silicium poreux a ouvert la voie à une vague d'études sans précédent à travers le monde [9,10]. Ces recherches de pointe ont mené à la conception de dispositifs optiques d'une précision et d'une efficacité remarquables, tels que des lasers, des diodes, des modulateurs et des miroirs, parmi tant d'autres innovations prometteuses.

Dans ce chapitre, nous réalisons une étude bibliographique sur le silicium poreux. Nous commençons par dévoiler les méthodes d'élaboration du silicium poreux et son mécanisme de formation [10]. Nous poursuivons avec les conditions d'anodisation, la chimie de dissolution et les différents types de silicium poreux. Il est montré que des paramètres caractéristiques de la structure en termes de morphologie, d'épaisseur ou de porosité peuvent être contrôlés. Cela permet d'adapter ses propriétés pour son intégration dans diverses applications visées.

1-Le Silicium Poreux:

En 1956, A. Uhlir [11] a découvert le silicium poreux aux laboratoires Bell (Bell Téléphone Laboratoires) au cours d'une étude d'électropolissage du silicium dans des solutions d'acide fluorhydrique (HF). Il a constaté qu'à une concentration donnée en HF, le polissage du silicium nécessitait l'application d'une densité de courant dépassant un certain seuil. En dessous de ce seuil, la surface du matériau se couvrait d'un film coloré. Des observations similaires ont été rapportées par D. R. Turner en 1958 [12].

Ce n'est qu'au début des années 1970 que la structure poreuse du film a été révélée [13,14], et ce n'est qu'après la découverte de l'intense photoluminescence émise par le silicium poreux que l'intérêt de la communauté scientifique pour ce matériau a été suscité. Canham en 1990[15]. Depuis, les scientifiques ont réalisé un grand nombre d'études sur les propriétés physiques du silicium poreux et sur son adaptation à des applications diverses. Ils ont ainsi pu mettre au point une grande variété de dispositifs. La technologie du silicium poreux trouve aussi son application dans le micro-usinage [16] des microsystèmes, les capteurs chimiques ou biochimiques [17,18], et la construction des capteurs de température [19]. Dans le domaine photovoltaïque, il est utilisé comme couche antireflet grâce au contrôle de sa porosité, ou comme couche sacrificielles [20,21].

2-Méthodes d'Elaboration du Silicium Poreux:

Il existe trois grandes méthodes d'élaboration du silicium poreux : la structuration par plasma (voie sèche), la dissolution chimique et l'anodisation électrochimique (voies humides).

- a. **Structuration par plasma (voie sèche) :** La structuration par plasma utilise deux techniques qui ne nécessitent ni solution aqueuse ni anode : l'érosion par plasma (spark processing) qui utilise l'érosion par plasma pour créer la structure poreuse et le dépôt par PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) de nanocristaux de silicium : Cette technique dépose des nanocristaux de silicium pour former la couche poreuse.
- b. **Dissolution chimique (voie humide) :** Cette méthode se distingue par sa simplicité, car elle ne nécessite aucun appareillage spécifique. Elle produit des couches de silicium poreux présentant des propriétés de photoluminescence similaires à celles obtenues par anodisation. Il est important de noter que cette méthode permet d'obtenir des couches de l'ordre de quelques dizaines de microns d'épaisseur, de même que pour d'érosion par plasma.
- c. **Anodisation électrochimique (voie humide) :** C'est la méthodologie qui sera détaillée dans le présent travail de mémoire de master. Elle est décrite dans les paragraphes qui suivent.

2-1-Anodisation Electrochimique :

L'anodisation électrochimique du silicium dans un milieu à base d'acide fluorhydrique (HF) conduit spécifiquement à la formation de silicium poreux. Ce processus permet de fabriquer des échantillons avec une large gamme de tailles de pores, allant d'un nanomètre à quelques micromètres, et des porosités variant de 5% à 95%. La figure 1.1 représente la cellule d'anodisation « simple bain » utilisée.

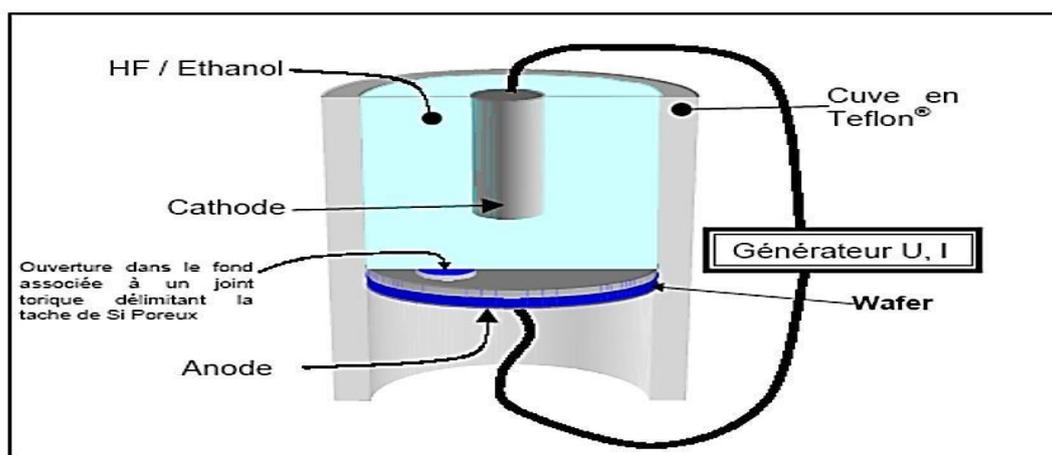


Figure 1.1: schéma représentant une coupe faciale d'une cellule d'anodisation simple, utilisée dans la réalisation de silicium poreux [1,22].

La capacité à générer une structure poreuse plutôt qu'un film d'oxyde dense est une caractéristique distinctive de l'interaction entre le silicium et l'acide fluorhydrique sous polarisation anodique. Cette particularité rend l'étude des paramètres d'anodisation particulièrement pertinente pour la conception et l'ingénierie de matériaux nanostructures aux propriétés sur mesure[1,22].

La cellule « simple bain » est un dispositif dans lequel une face de la plaquette de silicium est en contact avec une anode de cuivre et l'autre face avec un électrolyte dans lequel plonge une électrode de platine ou d'or (cathode). Le processus d'anodisation est déclenché par la création d'un courant entre les deux électrodes, à travers un générateur de courant continu.

La porosité, la taille des pores et des cristallites, ainsi que l'épaisseur de la couche poreuse du silicium poreux sont contrôlées par les paramètres d'anodisation. Les principaux paramètres qui influencent la gravure électrochimique du silicium sont la nature du substrat, le dopage, la densité de courant, la température, le temps d'anodisation et la composition de l'électrolyte ou encore l'illumination.

2-2-Influence des Paramètres d'Anodisation Electrochimique sur le Silicium Poreux

La formation du silicium poreux par anodisation électrochimique est un processus hautement contrôlable, où chaque paramètre expérimental joue un rôle distinct mais souvent interdépendant dans la détermination des propriétés finales du matériau [23].

2-2-1-Nature du Substrat ; Type, Orientation Cristallographique et Dopage

La réaction d'anodisation est sélective par rapport aux faces cristallines, les pores se propagent principalement dans la direction du monocristal [24]. Des études ont démontré que l'alignement cristallographique des pores dépend de l'orientation du substrat (voir Annexe 1). Le type et la concentration du dopage dans la plaquette de silicium sont des facteurs déterminants, car ils régulent la disponibilité des trous de la bande de valence, qui sont les équivalents oxydants clés dans la réaction électrochimique. Pour le silicium dopé de type p, un dopage léger (par exemple, au bore, avec une concentration de dopants comprise entre 10^{14} et 10^{17} cm^{-3}) conduit à la formation de silicium nanoporeux, caractérisé par des pores de taille inférieure à 3 nm. La Figure 1.2 présente l'évolution de la taille des pores en fonction du dopage. Elle montre que la taille des pores augmente avec le niveau de dopage pour le silicium de type p et diminue pour le type n. Cela s'explique par la polarisation du contact Schottky, qui est direct pour le type p et inverse pour le type n. [25]

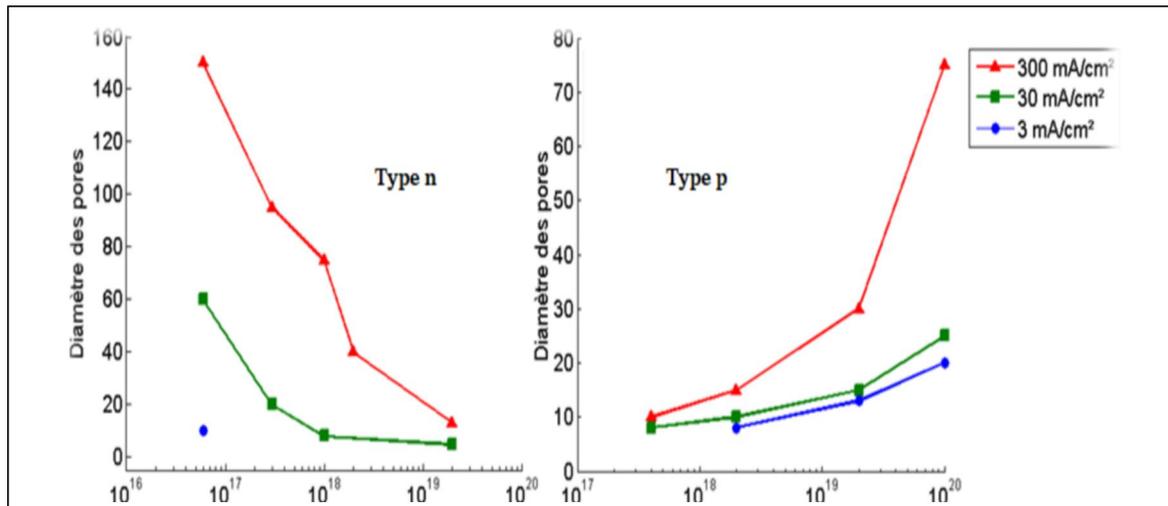


Figure 1.2: Evolution du diamètre des pores en fonction du dopage pour différentes densités de courant dans une solution d'HF et d'éthanol (1:1), cas du type n et du type p, d'après [26].

2-2-2-Densité de courant :

La densité de courant est un paramètre essentiel pour contrôler la morphologie du silicium poreux. Elle a un impact direct sur la porosité et la vitesse de gravure.

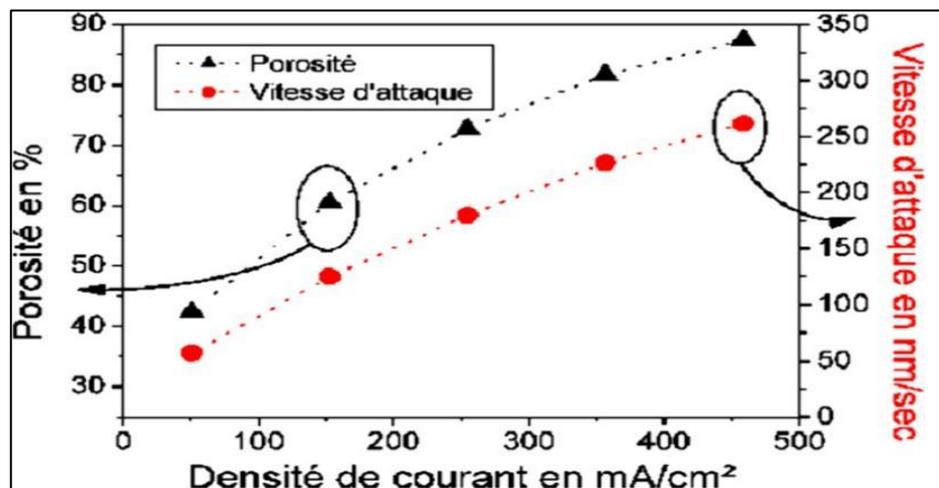


Figure 1.3: L'évolution de la porosité et vitesse d'attaque par rapport à la densité de courant. Le silicium de type p + est anodisé à température ambiante dans 25% HF électrolyte [27].

Une augmentation de la densité de courant entraîne généralement une augmentation de la porosité et de la vitesse de gravure. L'augmentation de la porosité, due à l'augmentation de la densité de courant, est contrôlée entre 40 et 90 % dans le cas présenté sur la Figure 1.3. Au-dessus de 500 mA/cm², le polissage électrolytique de la couche de silicium est observé. Il est

crucial de maintenir la densité de courant entre zéro et le seuil d'électropolissage (J_c) pour que la formation de silicium poreux se produise (Figure 1.4). Si le courant dépasse ce seuil, une élimination complète du silicium se produit, laissant une plaquette à l'aspect miroir.

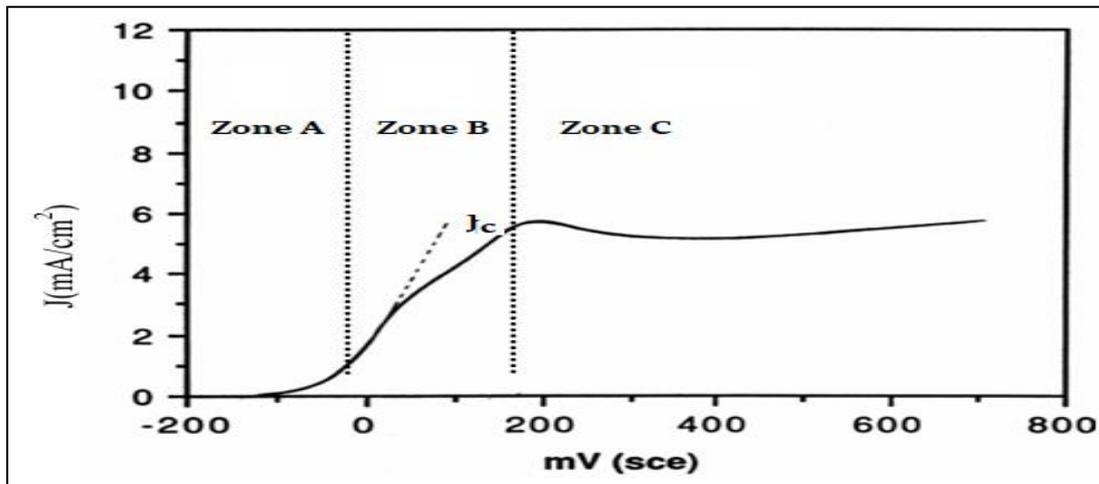


Figure 1.4 : Caractéristique densité de courant - tension réalisée sur un substrat de silicium dopé p+ et avec une concentration d'acide fluorhydrique de 1%. La tension est déterminée par rapport à une électrode de [28]

Nous pouvons distinguer 3 zones (A, B et C) sur la figure 1.4. Aux très faibles tensions, on observe la formation d'une couche de silicium amorphe assez mal définie (zone A). Pour des tensions plus grandes, et une densité de courant inférieures à une valeur critique J_c , il y a la formation d'une couche poreuse issue de la dissolution localisée du silicium cristallin (zone B). Dans le domaine des fortes tensions, on observe la dissolution homogène de la surface du silicium conduisant à ce qu'on appelle l'électropolissage (zone C).

2-2-3-Concentration en Acide Fluorhydrique (HF) et Composition de l'Électrolyte

La réaction électrochimique requiert un électrolyte contenant de l'acide fluorhydrique. Le silicium poreux est généralement obtenu dans une solution d'acide fluorhydrique (HF), souvent diluée avec de l'eau ou un mélange d'eau et d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). La présence d'éthanol est cruciale, car elle augmente la mouillabilité de la solution acide, favorisant ainsi la diffusion des ions fluorure au fond des pores et garantissant une meilleure homogénéité de la couche poreuse. Sans l'ajout d'un agent mouillant tel que l'éthanol, le HF « pur » ne pénètre pas efficacement dans les pores. Une concentration plus élevée en HF entraîne une porosité plus faible. Pour une densité de courant f

ixé, la porosité diminue à mesure que la concentration en HF augmente (voir la Figure 1.5).

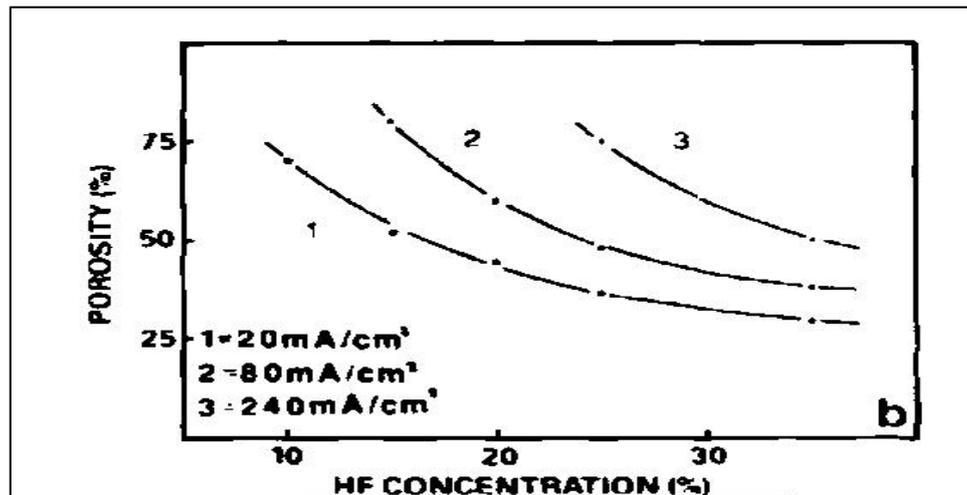


Figure 1.5 : Évolution de la porosité en fonction de la concentration dans le cas de substrat p+ pour différentes densités de courant [29]

La relation inverse entre la concentration en HF et la porosité suggère qu'un environnement de gravure plus agressif (concentration en HF plus élevée) conduit à une élimination plus rapide du silicium, résultant en des structures moins poreuses. Cela peut être attribué à une dissolution plus rapide des parois des pores ou à une tendance accrue à l'électropolissage. La concentration en HF détermine ainsi le seuil d'électropolissage (J_c). Les concentrations plus élevées élargissant la plage de variation de la densité de courant admissible.

2-2-4-Température de l'Electrolyte

La température du bain électrolytique influence la porosité, la vitesse de gravure, la rugosité de l'interface et l'homogénéité en profondeur de la couche de silicium poreux. Une augmentation de la température peut entraîner une diminution de la porosité, car elle augmente le mouvement des ions dû à l'excitation thermique. La vitesse de gravure augmente avec l'augmentation de la température d'anodisation, car la cinétique des réactions électrochimiques est dépendante de la température.

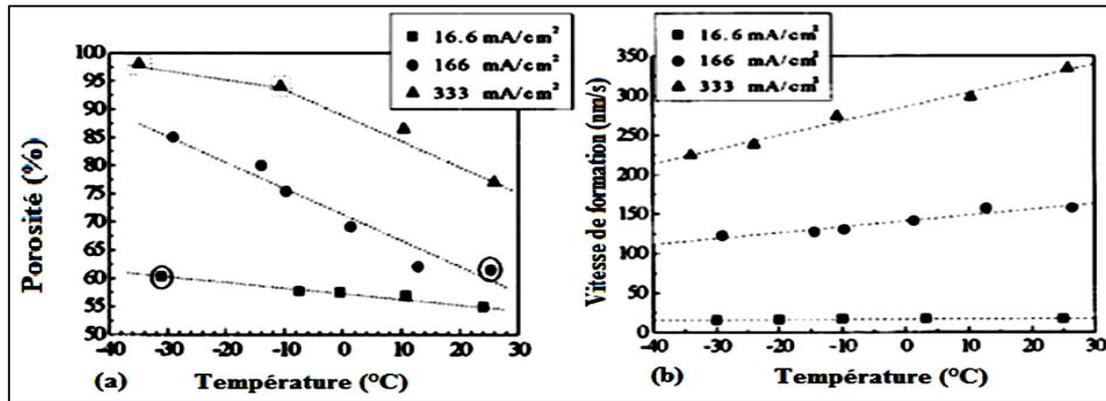


Figure 1.6: Influence de la température sur la porosité et la vitesse de gravure de silicium mésoporeux (type p⁺ sur plaque de silicium) [30].

Figure. 1.6(a) montre que la porosité diminue avec la température. Cette diminution due à la variation de la viscosité de la solution avec la température. On sait que la solution d'électrolyte devient plus visqueuse à basse température, ce qui conduit à un mouillage intérieur du silicium par l'électrolyte. Figure. 1.6(b) montre l'influence de la température sur la vitesse de gravure : la vitesse d'attaque augmente avec la température.

L'influence de la température est complexe, affectant à la fois la cinétique de la réaction (vitesse de gravure, mouvement des ions) et la qualité structurale résultante (rugosité, homogénéité). Le compromis entre une cinétique plus rapide à des températures plus élevées et une qualité structurale améliorée (rugosité réduite, meilleure homogénéité) à des températures plus basses est un aspect crucial.

2-2-5-Durée d'Anodisation (Temps de Gravure)

La durée d'anodisation est le paramètre principal qui détermine l'épaisseur de la couche de silicium poreux. L'épaisseur de la couche croît linéairement avec le temps de gravure pour une densité de courant et une concentration en HF. Cependant, pour des durées de gravure très longues, une anisotropie en profondeur peut être introduite en raison de l'action chimique de l'électrolyte. Cela peut entraîner une gravure chimique des couches déjà formées, ce qui réduit leur indice de réfraction et affecte l'homogénéité de la couche. La variation périodique de la densité de courant pendant la gravure, combinée à une durée contrôlée, permet la production de multicouches avec des épaisseurs optiques différentes.

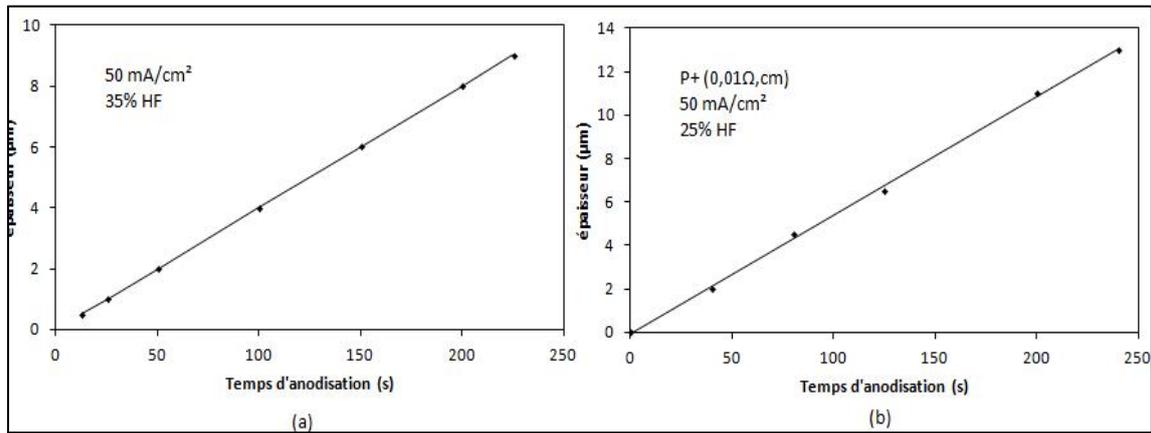


Figure 1.7: Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps l'anodisation pour substrats de type p ($1\Omega\text{cm}$) (a) , et type p⁺(b). Les conditions d'anodisation sont indiquées dans les figures [31].

Bien que la durée contrôle directement l'épaisseur, il est important de noter le risque d'introduire une "anisotropie en profondeur" et une "gravure chimique pure" lors d'expositions prolongées. Cela implique un compromis : l'obtention d'une plus grande épaisseur peut s'accompagner d'une dégradation potentielle des propriétés des couches supérieures déjà formées. Cette observation souligne l'importance d'optimiser la durée non seulement pour l'épaisseur, mais aussi pour maintenir la qualité et l'homogénéité souhaitées sur toute la couche poreuse, en particulier pour les applications nécessitant des propriétés optiques précises ou une intégrité structurelle

3-Caractéristique des Couches Poreuses :

La fabrication du silicium poreux n'est pas un processus dans lequel les paramètres agissent de manière isolée. Au contraire, leurs influences sont profondément imbriquées, créant un système complexe mais contrôlable permettant de personnaliser les propriétés du matériau. Pour atteindre un ensemble spécifique de propriétés souhaitées (porosité, taille de pore, épaisseur, longueur d'onde de PL), une approche d'optimisation multivariée est nécessaire plutôt qu'un ajustement isolé des paramètres.

3-1-L'Épaisseur :

La couche poreuse se caractérise aussi par son épaisseur. La figure 1.7 montre une linéarité entre l'épaisseur de la couche et le temps de dissolution pour un courant et une concentration donnés. La quantité de charge échangée est donc proportionnelle au nombre d'atomes de silicium dissous,

la valence de dissolution étant invariante en temps. On observe des comportements similaires dans le régime de formation du silicium poreux, quels que soient le courant et la concentration en acide fluorhydrique. Les tendances observées sont valables quel que soit le type de substrat. L'épaisseur (e_{poSi}) des échantillons peut être déterminée directement en utilisant la méthode de diffusion de la lumière, puis en corrélant les données expérimentales avec la formule. La détermination de l'épaisseur (e_{poSi}) des échantillons peut être faite directement en utilisant la méthode de la diffusion de la lumière et peut être déterminé en corrélant les données expérimentales avec la formule[32] :

$$e_{\text{poSi}} = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{\text{Si}} \cdot S} \quad (\text{I. 1})$$

avec ρ_{Si} est la densité du Silicium et S est la surface gravée, m_1 la pesé avant anodisation et m_2 après anodisation. L'épaisseur des couches poreuses peut aussi être déterminée directement par microscopie électronique à Balayage comme reporté par les travaux [33].

3-2-La Porosité :

La porosité de la couche de silicium se caractérise par le pourcentage de vide (P), ou fraction de vide. On peut l'obtenir par gravimétrie selon la relation I.2.

$$P(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (\text{I. 2})$$

Les substrats de silicium sont pesés avant anodisation (m_1), après anodisation (m_2) et après décapage (m_3). La différence $m_1 - m_2$ correspond à la masse de Silicium gravé alors que la différence $m_1 - m_3$ correspond à la masse de silicium présent dans la couche poreuse. La connaissance de ces masses permet de remonter à la porosité

4-Technique de Caractérisation du Silicium Poreux

Pour comprendre pleinement l'influence des paramètres d'anodisation sur le silicium poreux, une caractérisation approfondie des propriétés du matériau est indispensable. Des techniques telles que la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR, Annexe 4), la Microscopie à Force Atomique (AFM) et les mesures de Réflectance sont couramment utilisées pour caractériser le silicium poreux. D'autres techniques mentionnées dans la littérature comprennent la FESEM (Microscopie Électronique à Balayage à Émission de Champ) pour des

analyses morphologiques à haute résolution et la Spectroscopie Raman (IR, Annexe 3) pour l'étude des propriétés structurelles et optiques.

4-1 Microscopie électronique :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode de choix pour visualiser la structure de ce matériau poreux, car le silicium dopé utilisé présente une conductivité électrique suffisante. L'échantillon est observé directement, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer une métallisation préalable. Pour obtenir la résolution nécessaire dans le cas de pores nanométriques, l'utilisation d'un MEB à effet de champ est indispensable. La figure 1.8 illustre la diversité des structures obtenues par cette technique

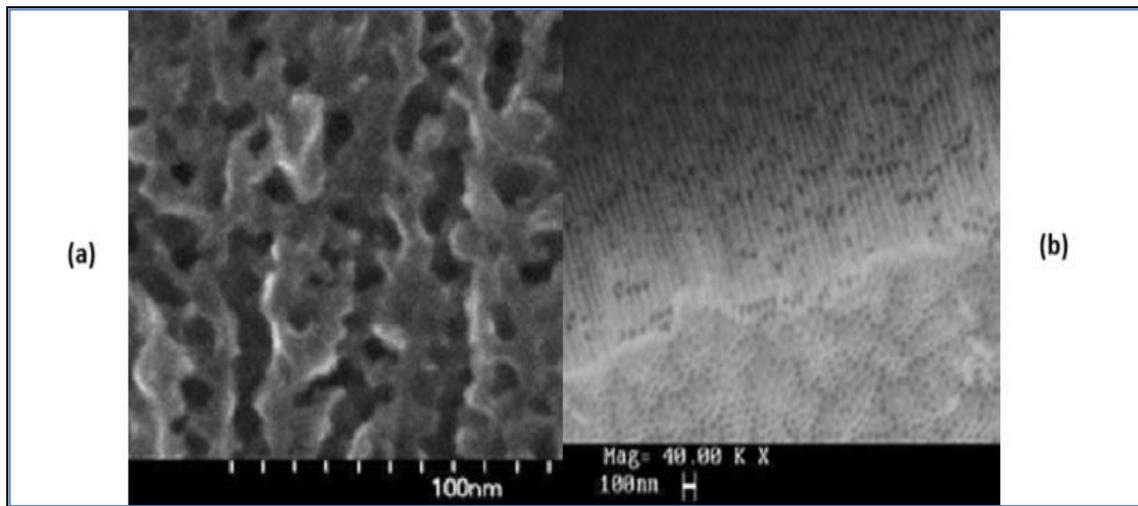


Figure 1.8 : Images MEB: (a) Pores rectilignes. Diamètre : 80 nm. Densité de courant : 250 mA/cm². (b) Pores tortueux. Diamètre : 10 nm. Densité de courant de 50 mA/cm²[34]

Le choix des paramètres de l'anodisation peut conduire à deux résultats. Soit des canaux rectilignes (figure 1.8a). Soit une structure davantage auto similaire (structure invariante par changement d'échelle) (figure 1.8b) [34].

4-1-1. Microporeux :

Le silicium microporeux est un matériau dont le diamètre des pores et l'épaisseur des parois entre les pores sont inférieurs à 2 nm. Ses pores forment un réseau interconnecté et anarchique qui donne au silicium microporeux l'aspect d'une « éponge » de silicium cristallin. Sa caractéristique la plus remarquable est la photoluminescence causée par le confinement quantique dans les parois des pores [6]. Cette propriété a permis d'envisager de nombreuses applications basées sur le silicium microporeux[35].

4-1-2-Mésoporeux :

Les dimensions du silicium mésoporeux varient entre 2 et 50 nm. Les pores ont la particularité de croître dans la direction (100) et de se subdiviser pour former des pores de structure « dendritique ». Le silicium mésoporeux ne présente pas les propriétés de photoluminescence du silicium microporeux, mais il offre une meilleure stabilité mécanique [36]. On l'utilise notamment pour introduire des contraintes internes dans des couches minces [37] ou pour fabriquer des miroirs de Bragg [38].

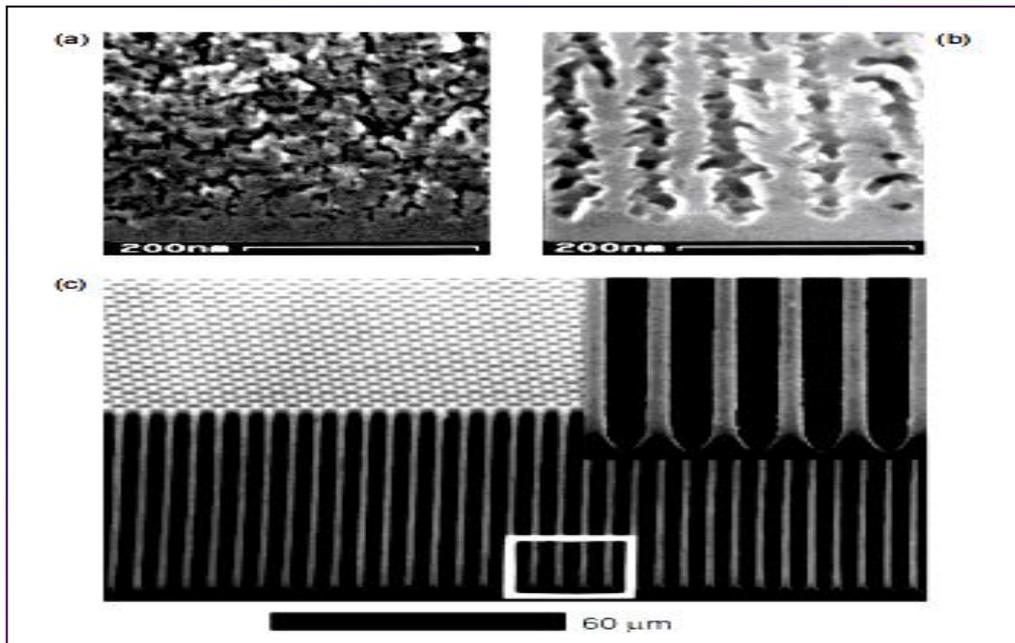


Figure 1.9: Exemples de silicium poreux [39,40] : (a) Silicium mésoporeux, formé dans du n-Si dopé à $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ par anodisation 3 mA/cm^2 dans un mélange 1:1 d'HF et d'éthanol pur. (b) Silicium mésoporeux formé par anodisation à 300 mA/cm^2 dans les mêmes conditions. (c) Silicium macroporeux formé dans du p-Si dopé à 10^{15} cm^{-3} par anodisation à 27 mA/cm^2 dans un mélange 1:2:3 d'HF, d'éthanol pur et d'eau. Arrangement régulier obtenu par lithographie et pré-immersion dans 15% KOH

4-1-3-Macroporeux :

Le silicium macroporeux est un matériau dont les pores mesurent plus de 50 nm de diamètre. Il est possible de créer des réseaux de macropores droits et bien définis pour des rapports hauteur/largeur importants (Figure 1.9). On peut aussi obtenir un arrangement régulier des pores en prédéterminant l'initiation grâce à la gravure d'un motif sur la surface du silicium avant l'anodisation [25]. Le silicium macroporeux est utilisé dans la fabrication de MEMS[41].

CONCLUSION:

Dans ce chapitre, nous avons fait une étude bibliographique sur le matériau que constitue le silicium poreux. Nous avons d'abord effectué un rappel sur sa découverte, puis nous avons abordé les méthodes d'élaboration, les conditions d'anodisation et les caractéristiques de la couche poreuse. Cela comprend l'épaisseur, la porosité, la morphologie des couches poreuses, ainsi que les différents types de silicium poreux : nano-poreux, méso-poreux et macroporeux. Nous avons également traité la distribution et la taille des pores.

Chapitre 2:

**Mécanismes d'anodisation électrochimique du SiO_2 dans
 HF/H_2**

INTRODUCTION:

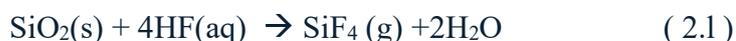
L'interaction de l'acide fluorhydrique (HF) avec les matériaux à base de silicium est un processus fondamental dans l'industrie des semi-conducteurs et de la microfabrication. Ce chapitre explore les différents mécanismes par lesquels l'HF réagit avec le dioxyde de silicium (SiO₂), en mettant en lumière les facteurs clés influençant ces réactions. Il souligne l'importance de comprendre ces processus chimiques complexes pour un contrôle précis et une innovation dans le traitement des matériaux. [42]

1. Chimie de Surface et développement de l'oxyde natif :

Des études montrent que l'oxyde natif se développe immédiatement lors d'un rinçage à l'eau ionisée. Le taux de croissance de cet oxyde natif est significativement affecté par l'environnement ambiant et la concentration d'oxygène dissous dans l'eau ionisée. Un rinçage de 10 minutes à l'eau ionisée oxygénée peut produire un film d'oxyde natif d'environ 1.3 Å (environ une demi monocouche). La diminution de la concentration d'oxygène dissous dans l'eau ionisée conduit à un oxyde natif plus mince, avec moins de 0.1 Å formé lorsque l'oxyde dissous est inférieur à 0.5 ppm (environ 0.5 mg/l). Il est crucial de noter que la croissance de l'oxyde natif nécessite la coexistence de l'O₂ et de H₂O.

2. Réactivité d'HF avec Si et SiO₂:

La réaction du SiO₂ avec le HF est un processus bien caractérisé, essentiel à de nombreuses applications industrielles. L'équation chimique équilibrée la plus couramment citée pour cette réaction est la suivante :



Il est toutefois crucial de noter que le tétrafluorure de silicium (SiF₄) est un gaz qui réagit facilement avec l'humidité. Dans l'air humide, il est facilement hydrolysé pour produire de l'acide hexafluorosilicique (H₂SiF₆) et du dioxyde de silicium (SiO₂). Par conséquent, dans les solutions aqueuses, la réaction globale est :



Cela implique que, H₂SiF₆ est le produit final contenant du silicium le plus probable dans le cas d'une gravure humide puisque l'eau sera activement retirée du système.

3. Mécanisme Global de Gravure de SiO₂ à l'HF :

Le processus global de gravure du dioxyde de silicium requiert une série d'étapes [42], dont nous citons les plus dominantes : les agents réactifs doivent initialement se propager vers la surface du dioxyde de silicium, puis s'adsorber sur celle-ci et enfin, la réaction de gravure se déclenche. La vitesse de réaction initiale est identifiée comme une étape déterminante. Cette étape correspond à la substitution d'un groupe SiOH de surface par un groupe SiF (figure 2.1b), lors de la dissolution des réseaux de SiO₂ dans des solutions aqueuses à base d'HF

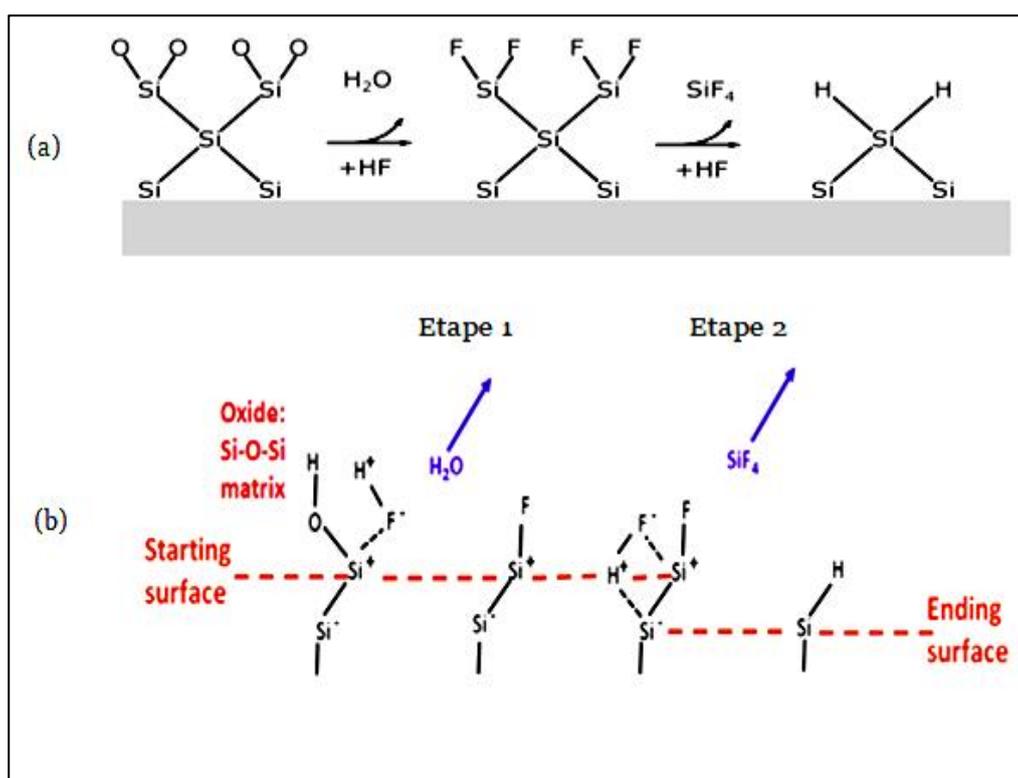


Figure 2.1 : Mécanisme de dissolution de l'oxyde de silicium par attaque HF, conduisant à la formation d'une surface de Si à terminaison H. [42]. (a) Schéma simplifié de la dissolution de SiO₂, (b) schéma explicatif de l'effet de la polarisation dans le processus de dissolution de SiO₂ [42].

Comme illustré dans la Figure 2. 1, le processus de dissolution de l'oxyde natif, induit par l'action de l'acide fluorhydrique HF, se déroule en deux étapes clés, à savoir :

Etape 1 : étape impliquant une attaque HF de la liaison Si-O, avec élimination de groupe O ou OH, Figure 2.1a et 2.1b respectivement, sous forme de H₂O en laissant le fluor F passer les liaisons pendantes de l'atome Si de la surface.

Etape 2 : Le fluor, étant très électronégatif, confère une charge positive importante à l'atome de silicium (Figure 2.2). La liaison polarisée $\text{Si}^{\delta+}-\text{F}^{\delta-}$ subit une attaque supplémentaire par HF, ce qui conduit à une surface Si à terminaison H (Figure 2.1).

De même, après dissolution de SiF_4 , la surface Si(100) est terminée Si-H (Figure 2.1). [42,43]. Cependant, dans le contexte de la gravure sèche du silicium ou son oxyde, le transport du fluor atomique vers la surface est considéré comme l'étape déterminante de la vitesse. La formation de groupe Si-F modifie fondamentalement la structure de la surface.

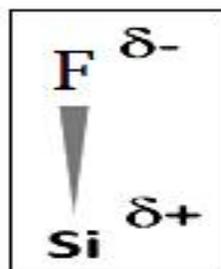


Figure 2.2: Moment dipolaire de Si-F. ; La distribution de la densité de charge est estimée sur la base de l'électronégativité proposée par Pauling. (H = 2.20, F=3.98, Si = 1.90). [44]

4. Mécanismes liés aux différentes espèces fluorées en solution :

Les **espèces fluorées en solution** (HF , HF_2^- , H_2F_2 , F^-) jouent un rôle clé selon leur proportion dépendante du **pH** : elles fournissent les fluorures nécessaires à la formation de liaisons Si-F et contrôlent la morphologie poreuse. Dans le mécanisme de gravure, l'ion bi fluorure (HF_2^-) est très réactif et joue un rôle significatif selon le pH de l'électrolyte.

✓ **à un pH faible (<1.5)** : Un ion HF_2^- fournit un F^- qui se lie à l'atome de silicium (Si) chargé positivement après l'élimination de l'hydrogène (Figure 2.3 a-c).

La figure 2. 3 montre que du fait de la polarisation induite par le groupe Si-F, un autre ion F^- se substitue à l'ion H^+ et vient former une deuxième liaison Si-F (Figure 2.3 c).

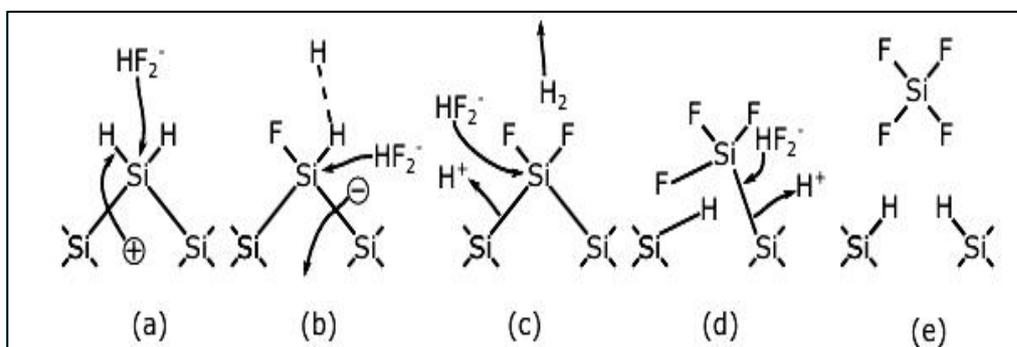


Figure 2.3 : Dissolution électrochimique du silicium divalent (en surface) [39,45]

La figure 2.3 illustre la dissolution électrochimique du silicium divalent, qui s'effectue en plusieurs étapes. En effet, le fluor présente une forte électronégativité par rapport à l'hydrogène, ce qui conduit à la génération puis à la libération du H_2 sous forme gazeuse dans la solution. La réaction est donc divalente, c'est-à-dire qu'elle nécessite deux trous (p) pour former les liaisons Si-F. Voici comment se déroulent les mécanismes de réaction lorsque le pH est inférieur à 1,5 :

Etape (a) : Un porteur de charge à trou, approche de la surface du silicium et attaque la liaison Si par un anion HF_2^-

Etape (b) : Seconde attaque de HF_2^- sur la liaison de surface restante, polarisée par l'injection d'un électron.

Etape (c) - (d) : Les liaisons arrière restantes, polarisées par les liaisons F-Si de surface établies, sont détachées par HF_2^- dans des attaques, sous libération d'hydrogène gazeux.

Etape (e) : Les nouveaux atomes de surface de silicium sont terminés par de l'hydrogène après la dissolution de la molécule SiF_4 . [2,45]

✓ **A des valeurs de pH plus élevé (>1,5) :** l'élimination d'un groupe OH de la surface du SiO_2 devient la voie de réaction principale. Une fois le groupe OH éliminé, une molécule HF_2^- fournit un ion F^- . Les ions F^- peuvent également cliver les ponts siloxane (Si-O-Si) au sein du réseau du SiO_2 (Figure 2.4)

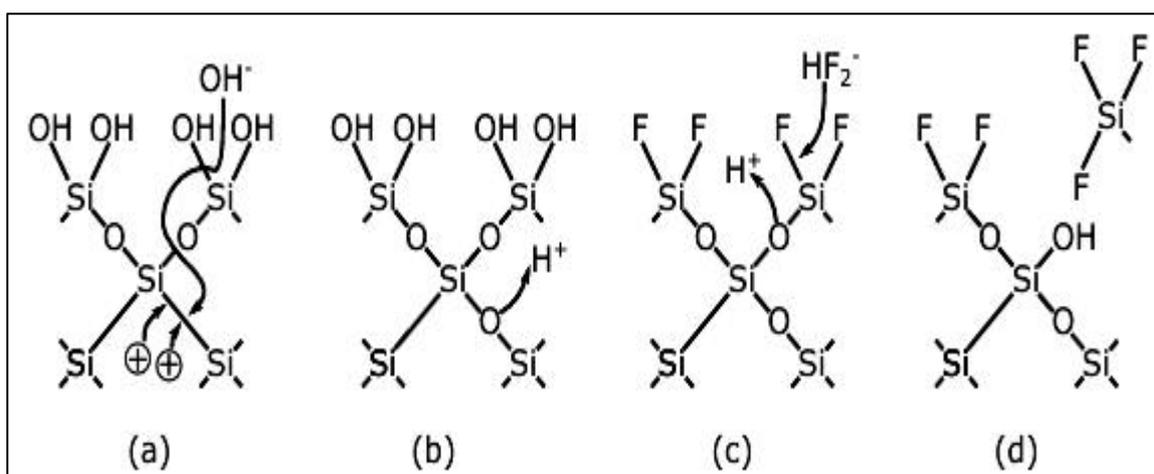


Figure 2. 4 : Etapes de dissolution électrochimique tétravalente du SiO_2 terminée OH dans un milieu HF [2,45]

La dissolution électrochimique du silicium tétravalent, représentée dans la figure 4, se déroule en plusieurs étapes, comme l'indique la liste suivante :

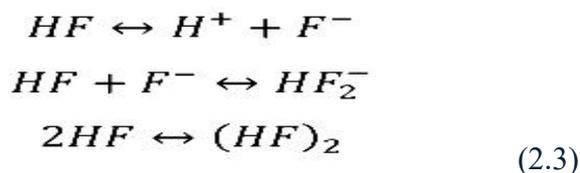
Etape (a) : Formation d'un oxyde anodique et diffusion des ions OH^- à travers l'oxyde.

Etape (b) : Formation d'un pont Si-O-Si sur les liaisons arrières du Si sous l'effet de la consommation de deux trous.

Etape (c) : Attaque de HF_2^- , ou d'un autre agent contenant du fluorure, sur l'atome Si en surface.

Etape (d) : Élimination partielle de l'atome Si de la surface et terminaison de la surface du Si(100) par un groupe hydroxyle (OH) [43, 46]

Les espèces présentes dans la solution sont alors en équilibre et leurs concentrations sont alors régies par les équilibres suivants [47] :



La dimerisation de HF pour former $(\text{HF})_2$ ne peut être négligée, en particulier à certaines concentrations de solution, indiquant une formation d'espèces plus complexe des espèces de fluor actives au-delà de la simple dissociation de l'HF

La concentration totale d'espèce active dans la solution d'acide fluorhydrique est donc la somme des concentrations de chaque espèce active, pondérée par le nombre d'atomes de fluor présents dans l'espèce :

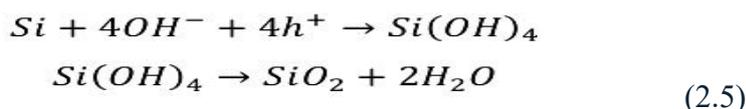
$$C_{HF} = [HF] + 2[(HF)_2] + 2[HF_2^-] + [F^-] \quad (2.4)$$

Les concentrations de ces espèces sont stables lorsque la concentration totale est supérieure à 0.25 mol.L^{-1} . Dans ce cas, les concentrations sont alors de 94% de HF / $(\text{HF})_2$, 4% de HF_2^- et 2% de F^- .

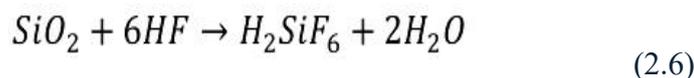
5. Mécanisme impliquant H₂O et OH⁻ lors de la gravure du SiO₂ par HF

L'eau joue un rôle multiple dans la gravure du SiO₂ par l'HF, agissant à la fois comme réactif et comme catalyseur. Il est aussi le produit de la réaction de SiO₂ avec HF .

La réaction d'oxydation du silicium est permise par la migration des ions hydroxydes OH⁻ au niveau de l'interface. Cette migration est possible grâce à l'augmentation du potentiel, induite par l'augmentation de la densité de courant. L'espèce active pour la formation de l'oxyde est ainsi l'ion hydroxyde . La réaction d'oxydation peut s'écrire ainsi :



Une fois cet oxyde formé, sa dissolution par l'acide fluorhydrique est effectuée selon la réaction suivante [48] :



Dans ce couple de réaction, le facteur limitant devient le transport des ions fluorés de l'électrolyte. Ainsi l'oxyde est préférentiellement dissout au sommet des aspérités, ce qui permet leurs disparitions et donc le polissage de l'interface Si/HF.

6. Phénomène de passivation de la surface :

Après l'élimination de la couche de dioxyde de silicium natif par l'HF, les liaisons pendantes de surface sur le silicium sont initialement terminées par des atomes de fluor (F). Cependant cette terminaison F est un état intermédiaire. L'attaque ultérieure par les molécules d'HF sur les liaisons Si-Si arrière conduit à la surface finale terminée par l'hydrogène (Si-H).

Une observation profonde dans la chimie des surfaces, montre que bien que la liaison Si-F soit thermodynamiquement plus forte que la liaison Si-H, le processus de gravure favorise cinétiquement la terminaison par l'hydrogène.

La clé réside dans la forte électronégativité du fluor. Lorsque des liaisons Si-F se forment, le fluor attire la densité électronique de l'atome de silicium, rendant les liaisons arrières adjacentes fortement polarisées et donc plus vulnérables à l'attaque par l'HF. Cela conduit à l'élimination efficace de l'atome de silicium sous forme SiF₄, laissant derrière

l'hydrogène. Ce mécanisme explique pourquoi, malgré la forte liaison Si-F, la surface finit par être terminée par l'hydrogène. Cette passivation par l'hydrogène est cruciale pour les étapes ultérieures de fabrication des dispositifs, car elle fournit une surface stable et à faible défaut pour des processus comme la croissance d'oxyde de grille. Cela met en évidence qu'une compréhension des voies de réaction et des espèces intermédiaires est plus importante que la simple comparaison des énergies de liaison pour prédire les états de surface finaux [48].

CONCLUSION:

La formation rapide et spontanée d'oxyde natif sur la surface de silicium, même dans des environnements comme l'eau ultra pure, met en évidence qu'une surface de silicium, véritablement pur et propre est transitoire et difficile à maintenir sans un contrôle environnemental rigoureux. Cet oxyde, bien que mince, peut entraver des processus critiques ultérieurs comme la formation d'oxyde de grille ou la croissance épitaxiale. La capacité de l'HF à éliminer rapidement et efficacement cet oxyde n'est donc pas seulement une étape de nettoyage mais un processus fondamental pour préparer une surface chimiquement active et propre. La compréhension de ces mécanismes est cruciale pour optimiser la fabrication et atténuer les risques liés aux sous-produits toxiques [48].

Chapitre3:

Synthèse et discussion

INTRODUCTION:

Les propriétés optiques du silicium poreux se distinguent de celles du silicium massif, principalement à cause de sa morphologie différente. Plusieurs propriétés sont observées dans le SiP, qui ne sont pas présentes dans le silicium massif, ce qui a conduit à l'utilisation du SiP dans le domaine du photovoltaïque. Le présent travail examine l'analyse de l'impact du temps de stockage et vieillissement sur ces propriétés, en particulier en photoluminescence (PL). Le SiO₂ natif, une couche ultra-mince essentielle dans la microélectronique, présente des caractéristiques optiques complexes dues à une multitude de défauts intrinsèques et induits. La spectroscopie de photoluminescence est un outil puissant pour sonder ces défauts, révélant des bandes d'émission spécifiques associées à des lacunes d'oxygène, et d'autres configurations atomiques. [49].

1. Analyse des changements de surface de SiP après oxydation:

A) Caractérisation par FTIR :

La technique FTIR peut être utilisée pour étudier les modifications de la surface du SiP après différentes étapes de traitement, comme l'oxydation ou le greffage de molécules organiques (voir Annexe 4). En effet, l'ajout de groupements chimiques tels qu'OH ou CH_x peut être détecté par l'apparition de nouveaux pics ou des modifications des pics existants dans le spectre FTIR. L'étude de l'intensité des pics permet de quantifier la quantité de ces groupements présents à la surface.

B) Transmission Infrarouge :

Des analyses spectroscopiques ont été menées pour déterminer les modes de vibration et caractériser les liaisons chimiques dans les cristallites de silicium poreux (voir Annexe 3). Comme illustré à la Figure 3.1(a), les spectre IR d'un échantillon de SiP de type (p) fraîchement préparé et après stockage, sont présentés. L'analyse de ce spectre révèle la présence de trois bandes d'absorption relativement intenses, pour lesquelles il est possible de distinguer clairement deux types de vibrations de la liaison Si-H. La première centrée en 620 cm⁻¹ et la deuxième centrée en 2100 cm⁻¹. La troisième bande est spécifique à la vibration de liaison Si-H dans le groupement SiH₂, qui se situe à la fréquence de 904 cm⁻¹ (Tableau 1)

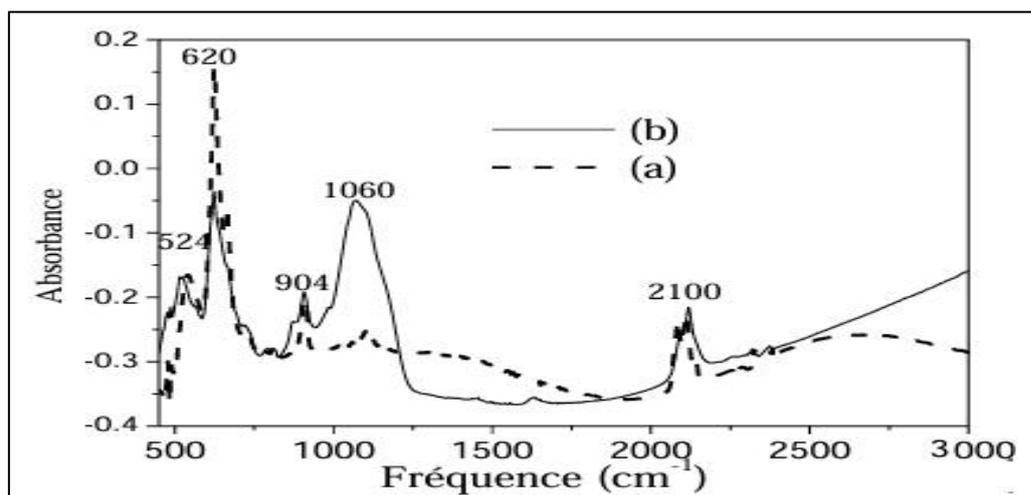


Figure 3. 1 : Spectre d'absorption IR d'un échantillon de SiP (a) frais et (b) oxydé par vieillissement à l'air [49]

Une analyse détaillée de ce spectre met en évidence que l'oxydation par vieillissement en présence d'air a conduit à la formation d'une bande de fréquence centrée à 1060 cm^{-1} (voir la figure 3.1(b)). Cette observation revêt une importance particulière, car elle est représentative de la vibration de valence de la liaison SiO dans le groupement O-SiO. En outre, l'analyse statistique des données, telle que présentée dans le tableau 3.1, valide l'hypothèse d'une oxydation de la couche poreuse.

Fréquence (cm^{-1})	Attribution	Mode de vibration
624	Si-H dans $\text{Si}_3\text{-SiH}$	vibration de déformation sans cisaillement
661	Si-H	vibration de déformation avec cisaillement
799	Si-OH ou SiO-H	vibration de valence ou vibration de déformation sans cisaillement
847	$\text{O}_3\text{Si-H}$	vibration de déformation avec cisaillement
880	Si-O-Si	vibration de déformation sans cisaillement
908	SiH_2	vibration de cisaillement
937	SiH_3	vibration de déformation sans cisaillement
1080	O-SiO	vibration de valence antisymétrique
1170	O-SiO	vibration de valence symétrique
2082	SiH dans $\text{Si}_3\text{-SiH}$	vibration de valence
2112	SiH dans $\text{Si}_2\text{H-SiH}$	vibration de valence
2138	SiH dans $\text{Si}_2\text{O-SiH}$	vibration de valence
2202	SiH dans $\text{SiO}_2\text{-SiH}$	vibration de valence
2257	SiH dans $\text{O}_3\text{Si-H}$	vibration de valence
3610	OH in Si-OH	vibration de valence

Tableau3.1 : Tableau récapitulatif des fréquences et des modes de vibration [49] de principales liaisons hydrogène et oxygène présentes à la surface du silicium poreux.

La Figure 3.2 montre l'évolution des spectres FTIR des échantillons SiP exposés à l'air libre pendant quelques heures, puis oxydés par vieillissement à l'air pendant la durée de l'exposition.

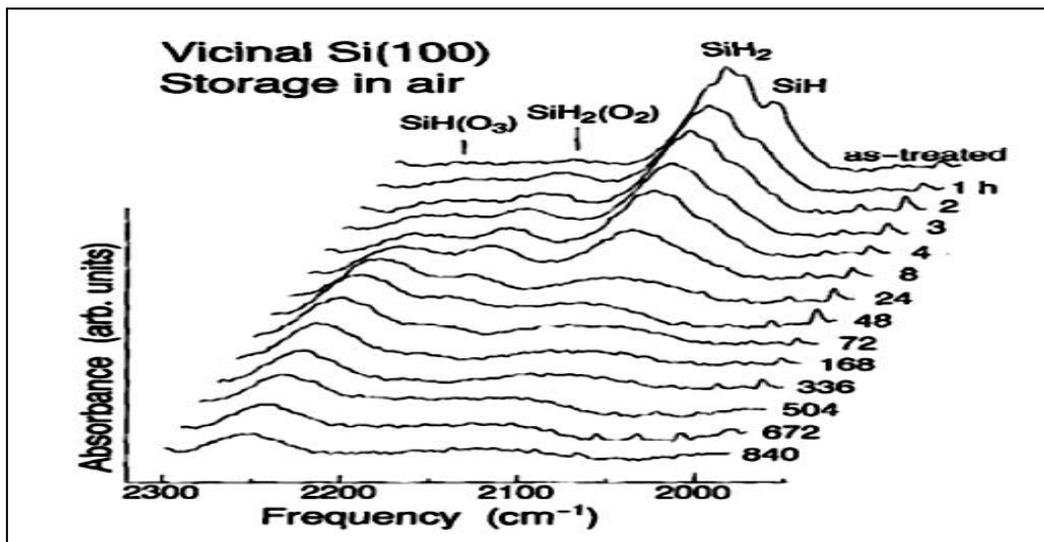


Figure 3.2: Spectres de vibration de surfaces Si(001) exposées à l'air pendant différentes durées. Temps exposition en heures. [49]

C) Emission Photoluminescente (PL) du SiP :

Comme l'ont démontré les recherches de l'équipe de Canham en 1990 [15], il existe deux bandes de PL pour le SiP (Annexe 2). Cette approche s'inscrit dans une méthodologie de type « bleue » (F : fast) en complément d'une approche dite « rouge » (S : slow). L'observation exclusive de la bande bleue F dans les échantillons oxydés permet de conclure à son origine due à des défauts d'oxydes, comme le soulignait certains auteurs [15,49].

L'émission bleue activée par recuit dans la vapeur d'eau suggère un rôle majeur du groupement hydroxyle (OH) adsorbé [50].

La position et l'intensité de la bande S dépendent de la porosité [51]. Sa photoluminescence est peu proportionnelle à la surface interne des couches, mais il faut dépasser un seuil de porosité pour obtenir une luminescence acceptable [52]. C'est la bande la plus étudiée, car elle est la plus intense et peut être excitée électriquement.

2-Effets des défauts de surface sur PL:

Certains défauts spécifiques peuvent provoquer des raies de photoluminescence dans les nanostructures de silicium. Plusieurs types de ces défauts ont été cités, dont le trait

commun est l'implication de l'atome d'oxygène. La liaison Silicium-Oxygène est le type de défaut radiatif dont la configuration est dite « trou d'oxygène non pontant Si-O⁻ » (Non Briding Oxygen Hole Center). Certains de ces trous sont à l'origine de la photoluminescence du SiP oxydé [49].

Ainsi, le déplacement vers le bleu et l'augmentation de l'intensité de la luminescence constatée après vieillissement des échantillons s'explique par la diffusion dans les matrices poreuses de groupes OH de l'atmosphère et l'apparition de liaisons pendantes à défauts Si-O⁻ et Si-OH⁻.

3-Photoluminescence du SiP après oxydation par vieillissement :

Le SiP fraîchement préparé possède une surface à liaison terminale Si - H qui est très réactive à l'air ambiant. Par conséquent sa composition chimique et ses propriétés évoluent continûment avec le temps de stockage. Ainsi, la fraction en oxygène dans le SiP peut atteindre des valeurs importantes [49]. La quantité d'oxyde peut être 50 % dans certains cas . Cependant, le matériel fortement oxydé est encore susceptible du "vieillissement" atmosphérique et de contamination, simplement parce que la matrice d'oxyde est encore poreuse. Sous l'effet d'un stockage en atmosphère à température ambiante, un déplacement vers les hautes énergies est observé dans la **bande S** des échantillons du SiP (Figure 3.3).

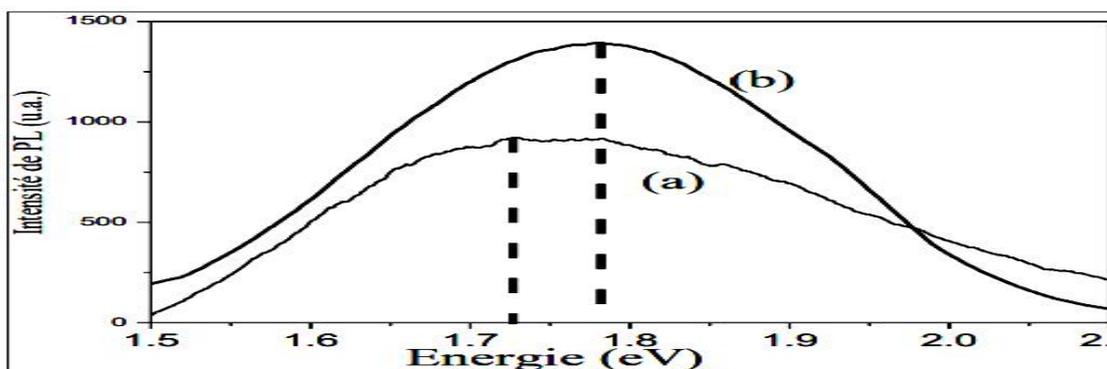


Figure 3.3: Spectre de PL d'un échantillon de SiP (a) frais (b) après oxydation par vieillissement [49]

L'effet du vieillissement sur la photoluminescence du SiP semble être contradictoire en première vue. Si le décalage vers le bleu est, généralement, observé après vieillissement, alors l'intensité de photoluminescence augmente dans des cas et diminue dans des autres .Des tels effets sont expliqués par les phénomènes de passivation de surface et le confinement des porteurs .En effet, le décalage vers le bleu est dû à l'augmentation des effets de confinement des cristallites de Si alors que l'augmentation de l'intensité de PL est attribuée aux spectres de PL de SiO_x connus par leur émission importante.

4-Applications de l'oxyde du SiP:

Le SiP oxydé a de nombreuses applications. Son oxydation rapide a été exploitée pour la microélectronique. L'obtention de couches épaisses, rendues oxydées en quelques minutes, est la principale utilisation dans les techniques d'isolation.

De nombreux résultats sur les propriétés optiques du Si, oxydé ou non, ont été rapportés, et des guides d'ondes optiques ont été fabriqués et mis à l'essai. dans le visible et l'infrarouge .

Les objectifs peuvent être la formation des composés ayant une photoluminescence (PL) plus importante et stable. Or, l'instabilité du SiP dû parfois à l'oxydation , et à la formation des centres de recombinaison non - radiatifs qui diminuent l'efficacité d'émission. Par conséquent, la passivation de la surface poreuse de silicium par les molécules organiques , nanoparticules inorganiques et l'oxydation du SiP ont été employées pour améliorer l'efficacité d'émission et la stabilité du SiP.

5-Fonctionnalisation de la surface du SiP via les sites Si-OH:

Le protocole de fonctionnalisation pour la modification de la surface poreuse oxyde est r le greffage de monocouches moléculaires pouvant conduire à une détection rapide et efficace d'une cible [49]. L'intérêt de cette fonctionnalisation est de créer des groupements fonctionnels pouvant interagir spécifiquement avec d'autres groupements en solution (protéines, cellules,...) (Figure 3.4) .

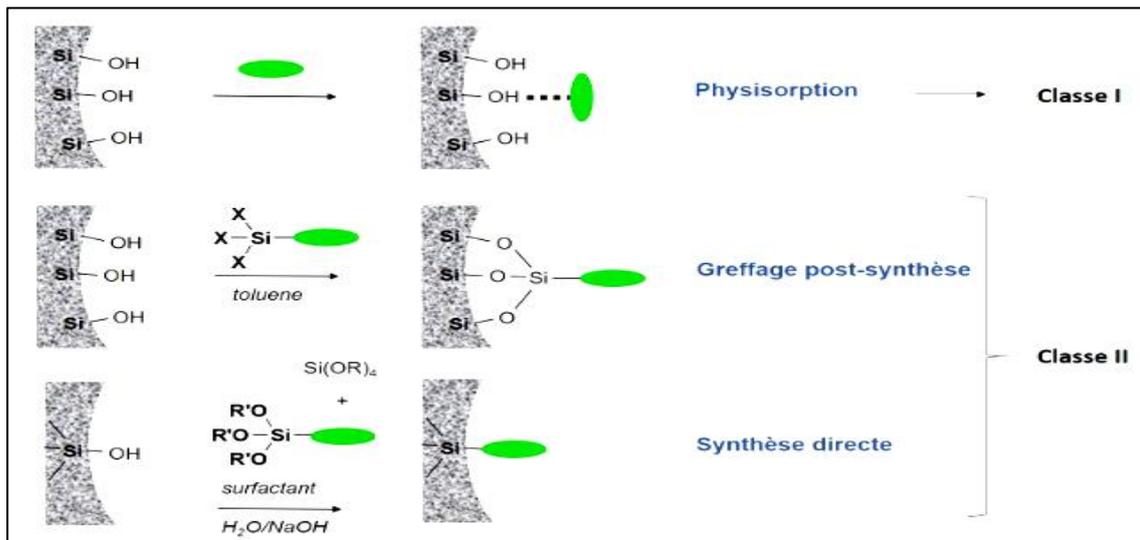


Figure 3.4 : Représentation schématique des différentes voies de préparation de silices. Un accent particulier est porté aux étapes d'oxydation et de silanisation. La silanisation est le processus par lequel on immobilise le premier revêtement organique sur la surface des pores préalablement oxydés par greffage d'alkoxysilanes.[49]

CONCLUSION:

Le silicium poreux, formé par anodisation électrochimique du silicium, présente une morphologie nanostructurée complexe qui lui confère des propriétés optiques uniques. Parallèlement, le dioxyde de silicium, un matériau omniprésent dans l'industrie des semi-conducteurs en tant qu'isolant et couche de passivation, révèle des émissions lumineuses provenant de défauts atomiques au sein de son réseau. Le but de cette analyse est de fournir une comparaison détaillée et experte des propriétés de photoluminescence du silicium poreux et du dioxyde de silicium. Cette approche comparative, entre le SiP et son oxyde, vise à élucider leurs mécanismes fondamentaux, leurs caractéristiques spectrales, leur stabilité sous diverses conditions et leurs applications technologiques, afin de mieux comprendre leurs avantages et limites respectifs.

Conclusion Générale:

Nous avons consacré ce travail de mémoire à l'élaboration des mécanismes atomistiques fondamentaux mis en jeu dans le processus d'anodisation électrochimique du silicium dans un milieu d'acide fluorhydrique HF. Nous avons également étudié la cinétique chimique de la formation du silicium poreux SiP ainsi que son oxyde natif SiO₂ à température ambiante. En effet, la compréhension affinée de ces mécanismes va permettre une optimisation plus intelligente des paramètres de l'anodisation (composition de l'électrolyte, densité de courant, température, dopage du silicium).

L'objectif est de contrôler précisément les propriétés optiques en photoluminescence, des couches d'oxyde anodique (porosité, densité des défauts,) pour des applications spécifiques, telles que les capteurs à haute sensibilité, les guides d'ondes ou les dispositifs microélectronique à rendement amélioré.

Une perspective innovante consiste à intégrer ces modèles atomistiques dans des outils de simulation KMC à l'échelle mésoscopique (Annexe 5) avec un couplage à des modèles pris à des échelles macroscopique (macro-modélisation de l'électrolyte et du transport de masse) ou microscopique (calculs ab initio pour une précision accrue des taux de réaction). Ce couplage multi-échelle permettra d'avoir une vision beaucoup plus réaliste et approfondie du processus d'anodisation, en ouvrant la voie à des avancées majeures dans la science des matériaux et l'ingénierie des dispositifs électroniques.

Annexe 1:

Silicium : Structure cristalline et résistivités

La structure cristallographique du silicium est celle du cubique diamant (Figure A1- 1), avec un paramètre de maille de $a = 5,431 \text{ \AA}$ à température ambiante [39]. La densité atomique est de $5 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$ et la distance interatomique est de $2,35 \text{ \AA}$.

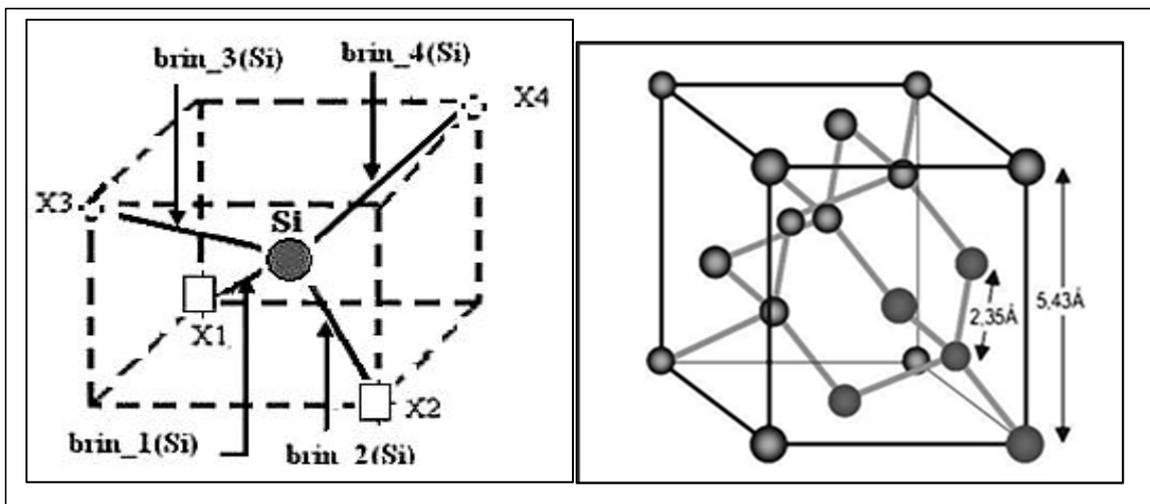


Figure A1-1 : (1) Structure cristallographique du silicium monocristallin (type diamant) (2) La numérisation s'effectue en affectant un nom « Brin » et « numérotation » à chaque liaison pendante de l'atome de silicium ayant la géométrie tétraédrique [53]

Toute succession de couches, groupées de manière à ce que les atomes soient contraints d'occuper un espace minimum, produit un groupement compact. La Figure A1-2 montre la structure du réseau de silicium comme une séquence indéfinie de quadruplets : 1-2-3-4 couches normalement fusionnées dans la direction [100].

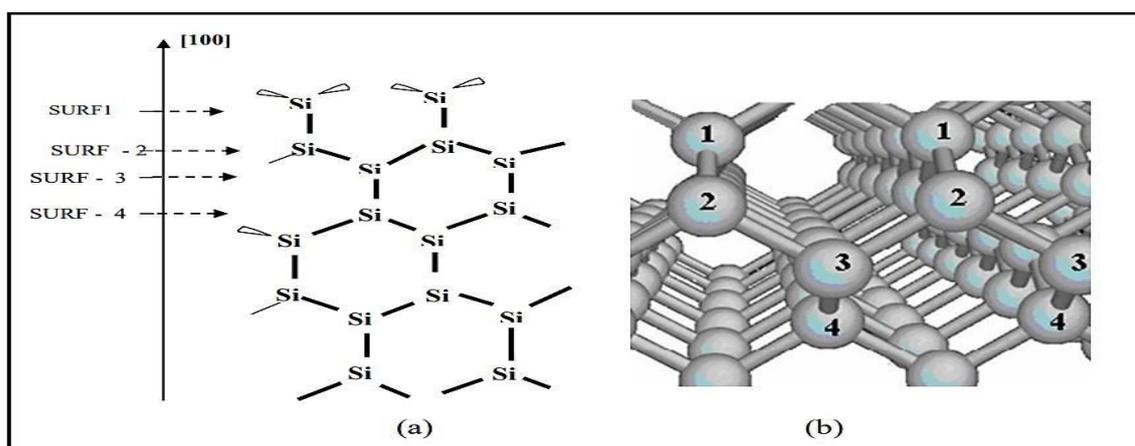


Figure A1-2 : Enchaînement des atomes de silicium dans un assemblage compact de couches de périodicité quatre (a) schéma en 2D (b) Vue en 3D.

Tableau A1-1 : Résistivité du silicium type p par rapport au dopant à 23°C [54].

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

Tableau A1-2 Physical Properties of Silicon at 300 K [54]

Property		Units	Symbol
Atomic number	14		
Atomic weight	28.09	g/g-mol	M
Density	2.328 g/cm ³	g/cm ³	ρ
Atomic density	5.0×10^{22}	Atoms/cm ³	N_0
Crystal structure	Diamond		
Atoms per unit cell	8		
Lattice constant	5.43	Å	a
Distance between two neighboring atoms	2.35	Å	
Radius of silicon atom	1.18	Å	r_0
Breakdown field	-3×10^5	V/cm	E_{bd}
Dielectric constant	11.9		ϵ
Diffusion constant			
Electron	34.6	cm ² s ⁻¹	D_n
Hole	12.3	cm ² s ⁻¹	D_p
Effective density of states			
In conduction band	2.8×10^{19}	cm ⁻³	N_c
In valence band	1.04×10^{19}	cm ⁻³	N_v
Electron affinity	4.05	eV	χ
Energy gap at 300 K	1.12	eV	E_g
Index of refraction	3.44		
Intrinsic carrier density	1.45×10^{10}	cm ⁻³	n_i
Intrinsic Debye length	24	µm	D_L
Intrinsic resistivity	2.3×10^5	Ωcm	
Lattice constant	5.431		a_0
Melting temperature	1412	°C	T_m
Minority carrier lifetime	2.5×10^{-7}	s	
Mobility (drift)			
Electron	1500	cm ² /V-s	μ_e
Hole	450	cm ² /V-s	μ_p

Tableau A1-3 : Pore morphologies and formation mechanisms depend on dopant. [54]

Pore type	Silicon type ^{a)}	Mechanism	Experiment number ^{b)}
Micropores	p	Crystallographic face selectivity, enhanced electric field, tunneling, quantum confinement	2.1
Mesopores	p+, p++, n+	Enhanced electric field, tunneling	2.2
Macropores	n	Space-charge limited	2.3

a) The superscripts "+" and "++" refer to the level of doping. "+" corresponds to resistivity values of 0.1–0.01 Ω cm, "++" corresponds to 0.01–0.001 Ω cm or less.

b) Refers to Experiment number in Chapter 2. Assumes electrochemical etching in HF-containing alcohol/water electrolytes.

Mobility (drift)			
Electron	1500	$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	μ_e
Hole	450	$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	μ_p

Annexe 2:

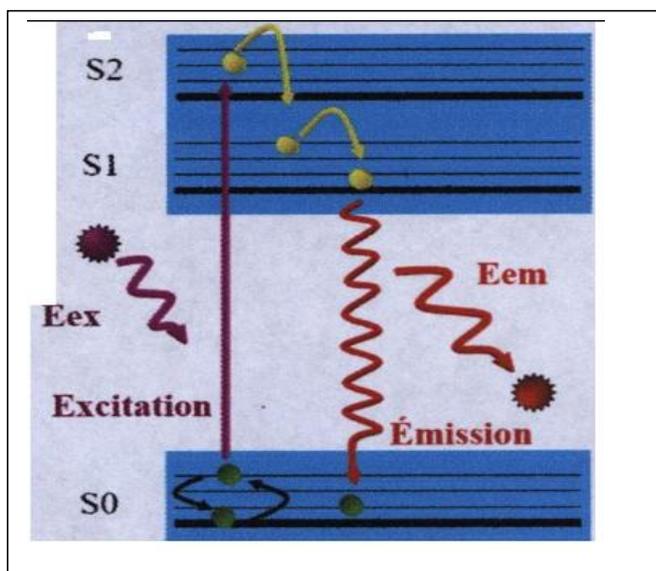
Caractérisations optique des échantillons : Mesures de la photoluminescence (PL)

Une molécule, un atome ou un solide (donc un système) peut absorber de l'énergie à partir de diverses sources : rayonnement électromagnétique, réarrangements électroniques, réaction chimique exothermique, etc. Il est alors dans un état excité instable et son retour à l'état fondamental peut se produire de différentes façons : luminescence, transfert d'énergie intramoléculaire ou intermoléculaire.

La luminescence résulte du retour du système excité vers un état fondamental par émission d'un photon. Il existe de nombreux types de luminescence qui se distinguent par la source d'activation du système.

le phénomène de photoluminescence peut se résumer en trois étapes :

1) Un photon d'énergie E_{ex} , fourni par une source lumineuse externe (un laser dans notre cas) est absorbé par le système, permettant ainsi le passage d'un état énergétique fondamental S_0 à un état excité S_2



2) La durée de vie de cet état excité est généralement très court ($10^{-8} - 10^{-10}$ s). Pendant ce temps le système subit des changements et il est soumis à de multiples interactions avec son environnement. L'énergie de S_2 est alors partiellement dissipée et le système possède l'énergie S_1 ($S_1 < S_2$).

- 3) Le retour à l'état fondamental S_0 se fait par émission d'un photon (et d'un phonon, dans le cas d'un semiconducteur à gap indirect) avec l'énergie E_{em} . Du fait de la dissipation d'énergie pendant l'état excité, l'énergie du photon réémis est plus faible que celle du photon absorbé.

Tableau A2-1: Porous silicon luminescence bands [55, 56]

Spectral range	Peak wavelength (nm)	Luminescence band label	PL	EL
UV	~350	<i>UV band</i>	<i>Yes</i>	<i>No</i>
Blue-green	~470	<i>F band</i>	<i>Yes</i>	<i>No</i>
Blue-red	400-800	<i>S band</i>	<i>Yes</i>	<i>Yes</i>
Near IR	1100-1500	<i>IR band</i>	<i>Yes</i>	<i>No</i>

Annexe 3:

Spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge, ou IR, est une technique d'analyse chimique qui utilise l'interaction entre la lumière infrarouge et la matière[55]. La lumière infrarouge fait partie du spectre électromagnétique entre le Visible et les Micro-ondes, avec des longueurs d'onde allant de 780 nm à 1 mm. Pour des raisons historiques, la lumière infrarouge en spectroscopie est décrite en termes de nombres d'onde plutôt que de longueurs d'onde. Les nombres d'onde nous indiquent le nombre de longueurs d'onde par unité de distance et sont exprimés en cm^{-1} . La lumière infrarouge peut être divisée en trois régions : le proche infrarouge (NIR), le moyen infrarouge (MIR) et l'infrarouge lointain (FIR). Le NIR a la longueur d'onde la plus courte avec des nombres d'onde plus élevés tandis que le FIR a la longueur d'onde la plus longue avec des nombres d'onde plus faibles. En règle générale en spectroscopie IR, la gamme du MIR est le type de lumière IR la plus utilisée. La lumière infrarouge dans cette gamme est utile car elle coïncide avec une propriété importante des composés chimiques : leurs vibrations.

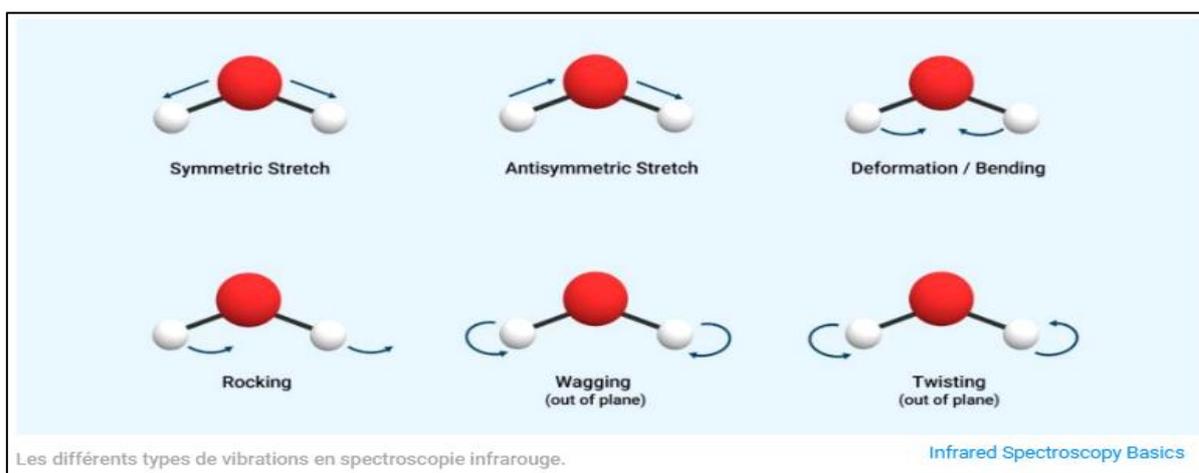


Figure A3-1 : Différents types de vibrations détectées en spectroscopie Infrarouges [55,56]

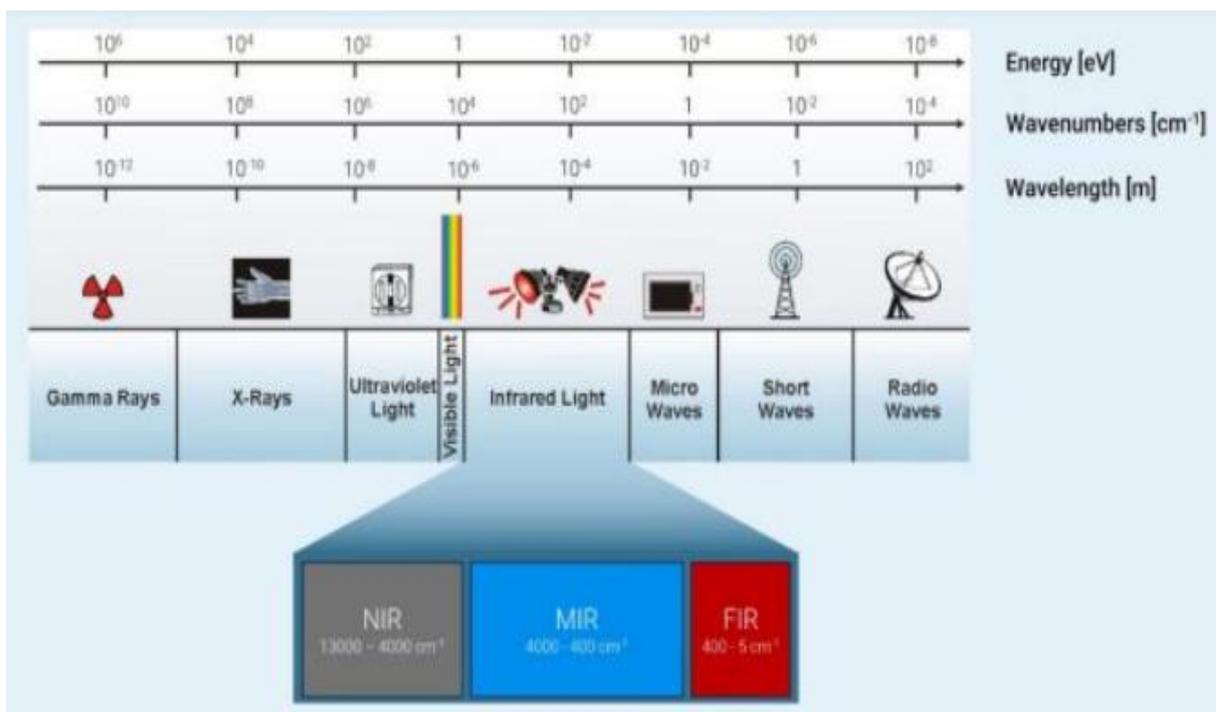


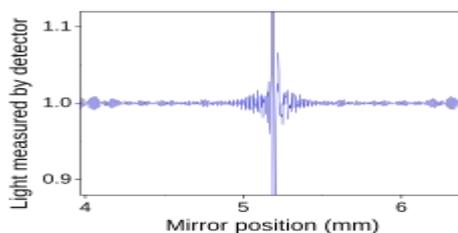
Figure A3-2 : Longueurs d'Ondes des différents gammes de rayonnement [55,56]

Annexe 4:

FTIR

FTIR est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux [57]. Un spectromètre FTIR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné. Le terme « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » vient du fait qu'il est nécessaire de passer par une transformation de Fourier pour convertir les données brutes en réel résultat spectral. Pour d'autres usages de ce genre de technique, voir spectroscopie par transformée de Fourier.

Principe



Interférogramme IRTF. Le pic central est la position « ZPD » (*Zero Path Difference* — différence de marche nulle ou « retard zéro ») où le maximum de lumière passe à travers l'interféromètre vers le détecteur.[57]

Le but de toute spectroscopie d'absorption (FTIR, ultraviolet-visible (UV-Vis)...) est de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon, en fonction de la longueur d'onde. La technique la plus simple pour le faire est la « spectroscopie dispersive », c'est-à-dire illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde donnée, mesurer combien de lumière est absorbée, puis répéter l'opération pour différentes longueurs d'onde. C'est, par exemple, le principe de fonctionnement des spectromètres UV-Vis.

Annexe 5:

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

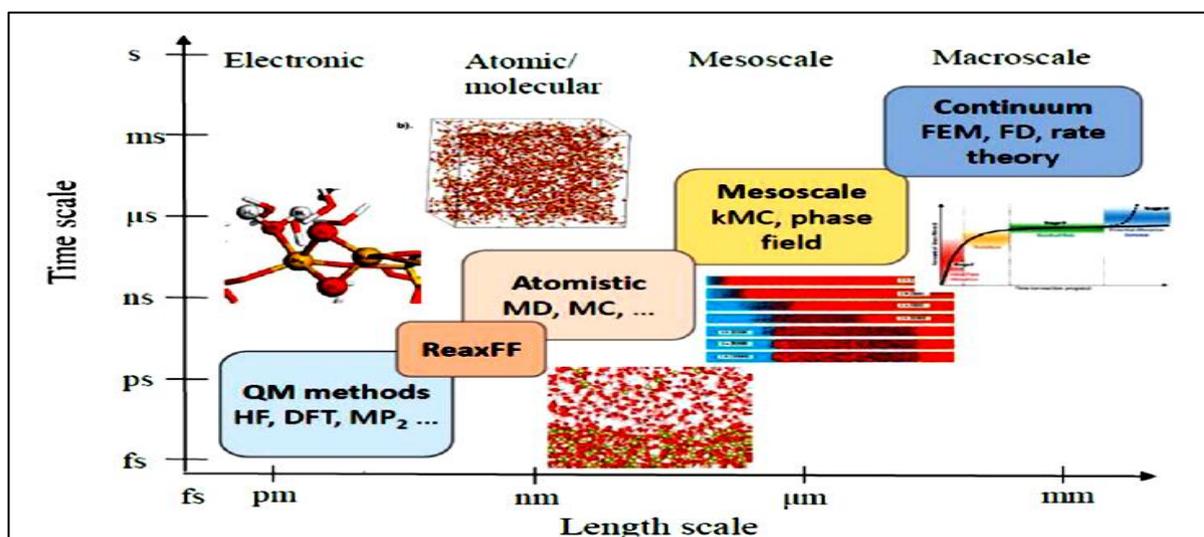


Figure A4-1 : Diagramme de positionnement des différentes méthodes de modélisation et simulations multi échelles utilisées en physique des matériaux [58]

1-Introduction :

On appelle méthode de Monte-Carlo toute méthode visant à calculer une valeur numérique, en utilisant des procédés aléatoires, c'est-à-dire des techniques probabilistes. Le nom de ces méthodes fait allusion aux jeux de hasard pratiqués à Monte-Carlo.

La méthode de simulation Monte Carlo doit son nom à Métropolis et Ulam dans les années 1940 , ces auteurs sont les premiers à avoir décrit cette méthode pour des applications militaires concernant les premières bombes atomiques.

Ces techniques sont aujourd'hui introduites dans de nombreux champs d'applications, qui peuvent avoir peu en commun. Elles impliquent la génération de nombres pseudo-aléatoires

qui sont mis en forme selon certaines fonctions de densité de probabilité que l'on associe à un modèle. Ce dernier est souvent un système physique réel, mais peut être par exemple un système mathématique, ou un monde imaginaire quelconque gouverné par des lois qu'il est possible d'exprimer en des termes discrets utilisables sur une machine de calcul. Il faut différencier ces méthodes de simulation statistiques des méthodes conventionnelles de

discrétisation numérique qui sont dans la plupart des cas appliquées aux équations différentielles partielles décrivant le système.

Dans beaucoup d'applications Monte Carlo, le système est simulé directement et donc n'a pas besoin de telles équations. La seule véritable contrainte est que ce système puisse être décrit en terme de fonctions de densité de probabilité.

Le grand avantage de la méthode est sa simplicité. Elle permet entre autres de visualiser l'effet de différents paramètres et de donner ainsi des orientations qui auraient été à priori écartées et de trouver facilement des structures que l'on n'aurait pas pu aussi bien optimiser par les méthodes analytiques .

Cette partie présente les principes de la méthode de Monte Carlo d'une façon générale, ainsi que les caractéristiques du code MCNP5 utilisé dans ce travail.

2-Méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC) :

-La méthode de Monte Carlo Cinétique (MCC), Kinetic Monte Carlo (KMC) en anglais, est une méthode de Monte-Carlo permettant de simuler l'évolution d'un système qui est le siège de processus se produisant à des vitesses connues. Elle permet de gérer un temps KMC qui peut être relié au temps expérimental, permettant ainsi une comparaison avec les cinétiques expérimentales [58].

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

Monte Carlo a été utilisé pour l'étude des processus cinétiques depuis plus 35 ans, mais l'évolution de programmes de croissance cinétique par base de cet algorithme a été développée en 1994. Ces simulations, appelées KMC l'évolution de programmes de croissance cinétique, tiennent compte de tous les ingrédients physiques essentiels à la croissance. Chacun de ces processus i est associé à une énergie d'activation E_i et une vitesse v_i donnée par la relation :

$$v_i = v_0 \exp\left(\frac{-E_i}{K_B T}\right)$$

2-1-Les algorithmes usuels de la KMC:

La simulation Monte Carlo Cinétique comporte plusieurs variantes basées sur l'algorithme de sélection des processus élémentaires. Ces algorithmes sont des outils essentiels dans la modélisation de systèmes complexes. Parmi les algorithmes les plus utilisés récemment, on retrouve les Algorithmes Primaire ou simple, l'Algorithme Bortz-Kalos-Liebowitz (BKL), et l'Algorithme Bortz-Kalos-Liebowitz (BKL) par méthode des classes.

Chacun de ces algorithmes repose sur le calcul des probabilités de transition et du temps, mais se distingue par la manière dont le processus élémentaire est choisi à chaque étape. Par exemple, l'Algorithme Primaire est souvent utilisé pour des systèmes simples où les transitions sont directes, tandis que l'Algorithme BKL est plus adapté aux systèmes complexes avec des interactions multiples.

Une approche alternative développée par la méthode KMC se concentre sur les configurations locales et les modèles de réactivité de surface. En prenant en compte des hypothèses telles que la stabilité du substrat d'orientation (100) et l'absence de dimères sur la surface, cette approche offre une perspective plus détaillée à l'échelle atomique. Par exemple, en étudiant la position des nœuds sur différentes couches, on peut mieux comprendre les mécanismes de réaction à l'œuvre.

En conclusion, la diversité des algorithmes de simulation Monte Carlo Cinétique permet d'aborder des problèmes variés avec des approches adaptées. Chaque algorithme apporte sa propre contribution à la compréhension des phénomènes étudiés, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives de recherche dans le domaine de la modélisation des systèmes dynamiques

- Présentation de la forme de numérotation de la surface Si (100) de notre simulateur avec exemple de dimension 20x20 sites.

3-Simulation à l'échelle atomique par KMC :

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

- 1-La théorie de la cinétique chimique est valable seulement à faibles concentrations de HF correspondant à de faibles taux de recouvrement du silicium en surface par le fluor
- 2-L'hypothèse de la migration des atomes vers les couches intérieures.

-Tenant en considération ces points, nous avons mis en œuvre une approche qui se base sur la simulation à l'échelle atomique de la gravure de silicium dope avec le O₂ utilisant la méthode de Monte Carlo.

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

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

3-1-Choix des paramètres de simulation :

-Nous avons effectué notre simulation dans les conditions suivantes[58] :

-Le substrat que nous avons choisi est sous forme d'un carré comportant 21x21 sites et ceci afin de minimiser les fluctuations statistiques et rester dans les limites d'un temps de calcul raisonnable.

-La température du substrat est de 25 °C.

-Le flux des atomes provenant de la phase liquide (faible pression) a été introduit dans notre calcul à travers un paramètre λ , qui est en fonction de la température et de la pression . Ce paramètre désigne la fréquence moyen d'arrivée d'atomes de phase liquide (faible pression) sur un site du substrat et est défini par l'expression :

$$\lambda = \frac{2PA_{site}\sigma}{Z\sqrt{2\pi mK_B T}}$$

Avec :

P : la pression partielle de l'espèce d'adsorption.

A_{site} : la surface d'un seul site tensioactif.

σ : le coefficient d'adhérence.

Z : le nombre de coordination.

m : la masse de l'espèce d'adsorption.

K_B : la constante de Boltzmann.

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

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

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

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

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

4-Gestion du calendrier "temps de réalisation" des événements :

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

$$t_i = -\frac{1}{\lambda} \text{Log}z_i$$

Avec :

λ : La probabilité de réalisation de l'événement par unité de temps.

z_i : Un nombre aléatoire uniformément réparti entre 0 et 1.

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

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

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

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

Avec :

S : la surface d'un site,

P : la pression en Torr.

M : la masse molaire de l'espèce.

T : la température supposée être la même pour la phase liquide et la surface de réaction.

-Pour les "événements de surface", les probabilités de transition sont

exprimées à partir de la loi d'Arrhenius :

$$\lambda = \nu \exp \frac{-\Delta E}{KT}$$

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

Avec :

ν : la fréquence de vibration des atomes prise égale à 10^9 s.

ΔE : l'énergie d'activation associée à chaque événement.

K : la constante de Boltzmann.

T : la température du substrat.

Nous disposons ainsi de deux calendriers relatifs :

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

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

-La désorption thermique est un processus lent. On peut déduire de là qu'une molécule SiF_4 a besoin d'au moins 0,4 eV pour se détacher d'une surface $\text{Si}(s)$ à 300 K, ce qui est environ 20 fois plus élevé que l'énergie cinétique de la molécule à 300K.

Références:

- [1] Y. Belaroussi, A A Saadi, A. Taibi, D. Maafri, B. Zatout, N. Corrao, « High Performance Porous Silicon Substrate for the Integration of Millimeter-Wave Passive Devices”, PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, ISSN 0033-2097, R. 100 NR 7/2024
- [2] P. Thissen, O. Seitz, Y. J. Chabal, “Wet chemical surface functionalization of oxide-free silicon”, *Progress in Surface Science* 87 (2012) 272–290
- [3] S. A. Gavrilov, and all, “A Mechanism of Oxygen-Induced Passivation of Porous Silicon in the HF:HCl : C₂H₅OH Solutions”, *SEMICONDUCTORS* Vol. 36 No. 1 2002
- [4] S. Verhaverbeke, I. Teerlinck, C. Vinckier, G. Stevens, R. Cartuyvels, M. M. Heyns, “The Etching Mechanisms of SiO₂ in Hydrofluoric Acid”, *Journal of The Electrochemical Society*, Volume 141, Number 10, 1994
- [5] Anja Rietig and Jörg Acker , “Kinetic studies on acidic wet chemical etching of silicon in binary and ternary mixtures of HF, HNO₃ and H₂SiF₆”, 2023, *Physical Chemistry Chemical Physics*, № 38, p. 26245-26257
- [6] S. Bouchendouka, H. Lachenani, Y. Belaroussi, A. Ali-Messaoud, D. Maafri, B. Zatout, N. Gabouze, “Mechanical behavior of porous silicon: Ab initio and nanoindentation study”, *Materials Science and Technology*, 02670836251316450, 2025
- [7] Dautov A, Gagarina A, Kulagin M, et al. “Modeling the mechanical parameters of porous silicon on the ansys virtual design environment”. *International conference on electrical engineering and photonics (EExPolytech)*, St. Petersburg, Russian Federation, 2022, pp. 250–252.
- [8] Helaly, Amirah A. Farag, M. A. Youssef, G. M., “Implications of the HF/H₂O₂ effect on the electrochemical etching formation of macroporous silicon at various etching times”, *Applied Physics A*, Volume 131, Issue 1, id.72, 2025
- [9] X. Zhang, “Electrochemistry of Silicon and its Oxide”, Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [10] V. Lehmann, “Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications”, Wiley-VCH, 2002.
- [11] A. Uhler. “Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon”. *Bell Syst. Tech. J.* 35, 333, (1956),
- [12] D. R. Turner. “Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions”. *J. Electrochem. Soc.*, 105, (1958), 402.
- [13] Y. Watanabe and T. Sakai. “Application of a Thick Anode Film to Semiconductor Devices”. *Rev. Elec. Commun. Lab.*, 19, (1971), 899.

- [14] M. J. J. Theunissen. "Etch Channel Formation During Anodic Dissolution of n-Type Silicon in Aqueous Hydrofluoric Acid". *J. Electrochem. Soc.*, 119, (1972), 351.
- [15] L.T. Canham, « Fabrication d'un réseau de fils quantiques en silicium par dissolution électro- chimique et chimique des wafers », *Appl. Phys. Lett.* Vol. 57, N°10, p. 1046, 1990.
- [16] C. S. Solanki, R. R. Bilyalov, J. Poortmans, and J. Nijis, "Free-Standing Thin-Film Monocrystalline Silicon (FMS) Solar Cells". 18th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Rome, Italy, (2002).
- [17] R. Brendel, D. Scholten, M. Schulz, S. Oelting, H. Artmann, "Waffle Cell Fabrication by the Perforated Silicon (Ψ) Process". In the Proceedings of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaics Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, (1998), 1242-1247.
- [18] Bergmann R. B, Rinke T. J, Wagner T. A. "Thin Film Solar on Glass by Transfer of Quasi-Monocrystalline Si Films". Technical Digest of the International PVSEC_11, Sapporo, Hokkaido, Japan, 1999, pp. 541-542.40
- [19] T. Yonehara, K. Sakaguchi, N. Sato, "Epitaxial Layer Transfer by Bond and Etch Back of Porous Si". *Appl. Phys. Lett.*, 64(16), (1994), 2108-2110.
- [20] T. Yonehara, K. Sakaguchi, "Eltran, Novel SOI Wafer Technology", *JSAP International*, (4), (2001), 10-16.
- [21] Ribeyron P. J, Beaumont A, Lagahe A. et al. « Thin Films of Monocrystalline Silicon on Economical Substrates: An Innovative Approach Based on Ion Implantation, Silicon Epitaxy, and Back Contact Design". 18th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Rome, Italy, (2002).
- [22] N. Gabouze, A. Keffouza ,T. Kerdjab,Y. Belaroussi, "Chemical etching investigation of polycrystalline p-type 6H-SiC in HF/Na₂O₂ solutions", *Applied Surface Science*, Volume 255, Issue 15, 15 May 2009, Pages 6751-6756
- [23] Belaroussi, Y., Rack, M., Saadi, A.A., Scheen, G., Belaroussi, M.T., Trabelsi, M., Raskin, J.P., "High Quality Silicon-Based Substrates for Microwave and Millimeter wave Passive circuits", *Solid-State Electronics*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sse.2017.06.028>
- [24] **M Guendouz, P Joubert, M Sarret "Effect of crystallographic directions on porous silicon formation on patterned substrates", *Materials Science and Engineering: B*, 2000 - Elsevier**
- [25] V. Lehmann, « The physics of macropore formation in low doped n-type silicon", *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993) 2836.
- [26] X. Zhang, "Electrochemistry of Silicon and its Oxide", Kluwer Academic Publishers, 2001.

- [27] E. Guillermain, « Dispositifs Nano-Photonique à Ondes de Surface en Silicium Poreux: Techno- -logie et Application à la Bio-Détection ». Thèse de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon, (2007).
- [28] G. Zhang, S. D. Collins, R. L. Smith, *Journal of Electrochemical Society* 136 (5), 1561 (1989)
- [29] G. Bomchil, A. Halimaoui, and R. Herino, "Porous silicon: The material and its applications to SOI technologies," *Microelectronic Engineering*, vol. 8, no. 3–4, pp. 293–310, Dec. 1988
- [30] Setzu, S., G. Lerondel, and R. Romestain , "Temperature effects on the roughness of the formation interface of p-type porous silicon," *Journal of Applied Physics*, 84(6), (1998), 3129-3133.
- [31] A. Halimaoui, "Porous silicon science and technology," *Les Editions de Physique - Springer*, lecture 3, (1994), 33-50
- [32] G. X, Bustillo J, Blanc L, et al. « FEM Simulation on elastic parameters of porous silicon with different pore shapes". *Int J Solids Struct* 2020; 190: 238–243.
- [33] K. Rahmoun, "Propriétés mécaniques du silicium poreux," Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen, (2007).
- [34] Bernard G.-Manuel, "Électrochimie et nanosciences et matériaux. Le silicium poreux. Nouvelles applications de ce matériau aux propriétés remarquables," Thèse 2009, n° 327-328.41
- [35] V. Torres-Costa, R. Martín-Palma, "Application of nanostructured porous silicon in the field of optics: A review," *Journal of Materials Science* 45, 2823– 2838.
- [36] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, "Formation and application of porous silicon," *Materials Science and Engineering R* 39 (2002) 93–141.
- [37] A. Boucherif, N. Blanchard, P. Regreny, O. Marty, G. Guillot, G. Grenet, V. Lysenko, "Tensile strain engineering of Si thin films utilizing porous Si substrates," *Thin Solid Films* 518 (2010) 2466–2469.
- [38] I. Kuzma-Filipek, F. Duerinckx, E. Van Kerschaver, K. Van Nieuwenhuysen, G. Beaucarne, J. Poortmans, "Chirped porous silicon reflectors for thin-film epitaxial silicon solar cells," *Journal of Applied Physics* 104 (2008) 073529.
- [39] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart, "On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon," *Materials Science and Engineering: B* 69-70 (2000) 11–22.
- [40] K. Chao, S. Kao, C. Yang, M. Hseu, T. Tsai, Formation of high aspect ratio macropore

array on p-type silicon, *Electrochemical and Solid-State Letters* 3 (2000) 489–492.

- [41] M. Bassu, L. Strambini, G. Giuseppe Barillaro, “Advances in electrochemical micromachining of silicon: towards MEMS fabrication”, *Procedia Engineering* 25 (2011) 1653 – 1656.
- [42] H. Ubara, T. Imura and A. Hiraki, “Formation of Si-H bonds on the surface of microcrystalline silicon covered with SiO_x by HF treatment”, *Solid State Communications* 50, 673–675 (1984).
- [43] P. O’Keeffe, Y. Aoyagi, S. Komuro, T. Kato and T. Morikawa, “Room-temperature backbond oxidation of the porous silicon surface by oxygen radical irradiation”, *Applied Physics Letters* 66, 836–838 (1995).
- [44] P. Thissen et al., « Wet chemical surface functionalization of oxide-free silicon », *Progress in Surface Science* 87 (2012) 272–290
- [45] J. Brinker, « Electrochemical Actuation of Porous Silicon in Aqueous Electrolytes », Manuel Johannes Brinker 2023
- [46] D. J. Monk, D. S. Soane and R. T. Howe, “A review of the chemical reaction mechanism and kinetics for hydrofluoric acid etching of silicon dioxide for surface micromachining applications”, *Thin Solid Films* 232, 1–12 (1993).
- [47] C. Serre, S. Barret, and R. Hérino, “Influence of the electrolyte composition and pH on the anodic dissolution of p-type Si in aqueous HF solutions,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 370, no. 1–2, pp. 145–149, Jun. 1994.42
- [48] T. Oku, R. Hattori, and K. Sato, “Mechanism for Breakage of Si-O Networks of SiO₂ Films in HF Solutions,” *MRS Proceedings*, vol. 492, p. 213, 2011.
- [49] Chaouket, *Élaboration et étude optique des nanocomposites à base de silicium poreux et de colorants lasers : Mise en évidence du transfert d’excitation par mémoire de polarisation ; Thèse de doctorat 2009, U. Tunis*
- [50] **D. Labilloy, H. Benisty, C. Weusbuch, and all,” Quantitative measurement of transmission, reflection, and diffraction of two-dimensional photonic band gap structures at near-infrared wavelengths”, *Phys. Rev. Lett.* 79 4147, 1994**
- [51] M. Takahashi, M. Araki and N. Koshida: "Buried Optical Waveguide of Porous Silicon" *Jpn. J. Appl. Phys* 37 (1998) L1017-L1019.
- [52] K Kordás, J Remes, S Beke, T Hu, S Leppävuori, “Manufacturing of porous silicon; porosity and thickness dependence on electrolyte composition” , *Applied surface science*, 2001•Elsevier
- [53] S. Zabardjade, « Élaboration Et Caractérisations Du Silicium Polycristallin Par Cristallisation En Phase Liquide Du Silicium Amorphe », Université Paris-Sud, Thèse De

Doctorat, 2012.

- [54] M. Trad -Khodja, « Micro usinage du Silicium », USTO, Faculté de physique, thèse de magister, 2014.
- [55] Soraya GOUDER, « Nanostructures SiGe : Applications en microélectronique », Thèse 2014, Tlemcen
- [56] H. Hamadeh, M. Naddaf, A. Jazmati, “Near infrared photoluminescence properties of porous silicon prepared under the influence of light illumination”, Jour. Phys. D: Applied Physics, 41 (2008) 245108-245112
- [57] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge_%C3%A0_transform%C3%A9_de_Fourier
- [58] A. Ali Messaoud, « Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces des hétéro- structures par simulation de la croissance hétéro épitaxiale » Thèse 2012 U Blida1