

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad Dahleb -Blida-

Faculté des sciences

Département de Chimie

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté pour l'obtention du grade de Magister en chimie

Option : Chimie physique des matériaux
polymères

Par

M^{elle} Chiboub Nawel

Thème:

*Croissance de couches poreuses
de silicium sous éclairnement*

Devant la commission d'examen composée de :

Mr. R. Belal	Maître de Conférences (Université de Blida)	Président
Mr. N. Gabouze	Maître de Recherches (U.D.T.S)	Rapporteur
M ^{me} O. Mohamedi	Maître de Conférences (Université de Blida)	Examineur
Mr D. Ouadjaout	Maître de Recherches (U.D.T.S)	Examineur
Mr M. Boumaour	Maître de Recherches (U.D.T.S)	Examineur
Mr A. Khalifa	Maître de Conférences (Université de Blida)	Invité

Soutenu le: 14/ 03 / 2004

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad Dahleb -Blida-

Faculté des sciences

Département de Chimie

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté pour l'obtention du grade de Magister en chimie

Option : Chimie physique des matériaux
Polymères

Par

M^{elle} Chiboub Nawel

Thème:

*Croissance de couches poreuses
de silicium sous éclairnement*

Devant la commission d'examen composée de :

Mr. R. Belal	Maître de Conférences (Université de Blida)	Président
Mr. N. Gabouze	Maître de Recherches (U.D.T.S)	Rapporteur
M ^{me} O. Mohamedi	Maître de Conférences (Université de Blida)	Examineur
Mr D. Ouadjaout	Maître de Recherches (U.D.T.S)	Examineur
Mr M. Boumaour	Maître de Recherches (U.D.T.S)	Examineur
Mr A. Khalifa	Maître de Conférences (Université de Blida)	Invité

Dédicaces


M  *Aux lumières qui ont toujours éclairées mon chemin*  *Z*
Aux sources de mon énergie
A ce que j'ai de plus cher au monde :
 *Mes chers parents.* 
I

A mes chers sœurs et frères: Rihab et son mari Wahid, Imen, Youcef et sa fiancée Kahina, Merouane, Rafik et mon très cher petit frère Anis

A mes chers oncles et tantes

A mes chers cousins et cousines

A mes chères copines : Fella, Hafidha, Fatima, Sounila, Zakia, Ahlem, Fatouma, Nadjat, Selma et Hyam.

A mes très chers élèves : Sarah, Yacine, Krimo.

*A la mémoire de notre cousin
♠ Mohamed Youceri ♠*

Remerciements

**Je remercie tout d'abord, notre vénéré Allah, Le Tout
Puissant, à qui nous devons le tout.**

Le présent travail a été effectué au laboratoire d'élaboration du silicium poreux (L.E.S) à l'unité de développement de la Technologie du silicium (U.D.T.S) et avant d'exprimer mes remerciements, j'aimerais simplement mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler pendant ces deux années dans un environnement scientifique et humain.

Je tiens à présenter tous mes remerciements à mon directeur de thèse, monsieur N.GABOUZE. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude pour sa gentillesse, sa patience, sa contribution et son aide quant à l'élaboration de ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissante à monsieur R. BELAL, maître de conférence à l'université SAAD DAHLEB de Blida, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait madame O. MOHAMEDI, maître de conférence à l'université SAAD DAHLEB de Blida, en acceptant d'examiner ce travail.

Que messieurs A. KHALIFA, chargé de cours à l'université SAAD DAHLEB de Blida et D. OUADJAOUT maître de recherche à l'U.D.T.S, pour avoir accepté de consacrer leurs temps à juger ce travail, trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

J'adresse mes vifs remerciements à monsieur M. BOUMAOUR, maître de recherche à l'UDTS, pour m'avoir accueillie au sein de l'unité (U.D.T.S) et pour l'attention qu'il a accordée à ce travail.

Que les membres de l'équipe du laboratoire d'élaboration du silicium poreux (L.E.S) à savoir: Madame K. Benrekaa pour le temps qu'elle m'a consacré aux explications, pour les astuces de traitement de textes et de courbes et enfin pour les conseils, sans oublier Mr Benrekaa pour son aide.

Mademoiselle R. Cheggou pour m'avoir aidé dans la compréhension des termes de base sur les semiconducteurs. Mademoiselle K. Beldjilali qui m'a aidé dans la préparation des électrodes, pour son affection et m'avoir accueilli toujours dans ces bras.

M^{eur} H. Cheraga qui avait toujours le mot pour rire ; pour son aide ; prêt à répondre aux questions lorsqu'il s'agit d'un montage de mesure.

M^{elle} A. Slimani, qui m'encourageait à chaque fois que je la rencontrais.

Le fameux duo M^{elle} S. Sam et M^{elle} S. Belhousse pour leur enthousiasme, leur constante bonne humeur, leur bonté. Les analyses de surface par spectrométrie FTIR seraient restées un mystère sans l'aide précieuse de M^{elle} Belhousse et enfin pour leur soutien scientifique et les nombreuses discussions que nous avons eu ensemble.

M^{me} Bellal et M^{elle} Benzekkour à qui je souhaite une bonne fin de thèse, pour les fructueuses discussions.

....trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus sincères.

Je remercie vivement tout le personnel de l'U.D.T.S qui directement ou indirectement a contribué à la réalisation de ce travail à savoir: Mr H. Menari, Mr I. Mahmoudi, Mr A. Dahmani, I. Keffous, Mr A. Saibi, Mr L. Deloum et Mr F. Kezoula.

Je voudrais remercier messieurs D. Sahel du CRNA, S. Hireche et Bouchnefa de l'université de Blida, Britah de l'ENITA ainsi que M^{me} Belaroussi du CDTA pour les analyses des échantillons au microscope électronique à balayage.

Je remercie également Mr L. Guerbouze du CRNA pour les mesures de photoluminescence, M^{me} Mokrani et son équipe, pour avoir mis à ma disposition le microscope optique.

Résumé

L'étude du silicium poreux a connu un regain d'intérêt depuis la découverte de la possibilité pour ce matériau d'émettre efficacement de la lumière visible à température ambiante. Le silicium poreux (PS) est réalisé par anodisation du silicium monocristallin dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. En fait, l'obtention de ce matériau en grande surface sur le silicium amorphe, pourrait permettre la réalisation d'afficheurs bon marché. Malheureusement, une instabilité d'origine électrostatique, limitant ainsi la croissance de la couche émettrice de la lumière après quelques nanomètres et engendre des canaux avec un diamètre de l'ordre de micromètres, ce phénomène est attribué à la forte résistivité du semiconducteur (ρ_s) en comparaison avec celle de l'électrolyte (ρ_e). Pour y remédier nous avons envisagé de diminuer cette différence de résistivité par l'utilisation d'un électrolyte résistif. Il s'agit d'une solution d'acide fluorhydrique avec l'éthylène glycol en proportions variables. La formation d'une couche macroporeuse sur des substrats du silicium de type p de résistivité variant entre $1\Omega\text{cm}$ et $30\text{K}\Omega\text{cm}$, a été observée par le microscope électronique à balayage, les macropores observés ainsi, ont une forme tubulaire. Afin d'éliminer cette instabilité, nous avons éclairé les substrats du silicium résistif. L'apport des paires électrons-trous créées par laser He-Ne ($\lambda = 543, 628\text{ nm}$) ou une lampe à tungstène, a totalement éliminé l'instabilité déjà observée à l'obscurité car une épaisseur de la couche nanoporeuse dépassant les $30\ \mu\text{m}$ a été observée, ce qui est largement suffisant pour avoir une luminescence.

Abstract

In the present work, a photoelectrochemical etching method had been performed on highly resistive p-type Si(100) in order to eliminate the instability attributed to the high resistivity of substrate comparing to that of electrolyte .

The anodization of p-type Si with resistivity ranging from 10 Ωcm to 30 $\text{k}\Omega\text{cm}$ was carried out in HF/ethylene glycol. The resistivity of electrolyte was experimentally determined by high frequency impedance measurements. We found that in the dark, as anodization proceeds structures of increasing characteristic size are formed then a steady state is reached, where macropore grow parallel, the pore diameter of these pores increases with decreasing substrate doping density. Whereas under both laser He-Ne ($\lambda= 543, 628 \text{ nm}$) or tungsten lamp irradiation the formation of nanoporous layer was observed during the anodization. The thickness of this later showed to be vary with the light intensity and the anodization time. The proprieties of porous silicon were investigated by scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR).

LISTE DES FIGURES

Partie théorique:

- Fig. 1: Caractéristique $J(V)$ de l'interface Si/HF (0.2M) du silicium de type p, (p25)
(a) à l'obscurité, b) sous illumination
- Fig. 2: Logarithme du courant anodique en fonction du potentiel appliqué pour des échantillons de silicium de type p^+ , p et n^+ en contact avec la solution de HF 1%. [28] (p26)
- Fig. 3: Caractéristique $J(V)$ de l'interface Si/HF (0.2M) silicium de type n, (a) à l'obscurité, (b, c, d) sous illumination d'intensité croissante (p27)
- Fig. 4: Caractéristiques $I(V)$ pour des électrodes de silicium de type n de différents dopages d'après M.J.J. Theunissen [30] (p28)
- Fig. 5: Caractéristique $I-V$ du silicium de type p^+ , p, n^+ , n, en contact avec une solution HF 49%, à l'obscurité. D'après [31] (p30)
- Fig. 6: Caractéristique $I-V$ du système Si / HF (p32)
- Fig. 7: Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour un substrat de type p faiblement dopé [38] (p36)
- Fig. 8: Evolution de la porosité en fonction de la concentration en HF de couches poreuses formés sur substrat fortement dopé (0.01-1 Ωcm) (p36)
- Fig. 9: Epaisseur de la couche poreuse en fonction de la densité de courant d'après [41] (p36)
- Fig. 10: Observation par microscope électronique à balayage d'une couche formée sur substrat fortement dopé p^+ (p36)
- Fig. 11: Observation au MEB d'une surface clivée du n-Si attaqué par HF [55] (p40)
- Fig. 12: Observation au MEB d'une surface clivée du n-Si attaqué par HF [56] (p40)
- Fig. 13: Observation au MEB d'une surface clivée du n-Si attaqué par HF aqueux [56] (p41)
- Fig. 14: Observation au MEB d'une surface clivée du p-Si attaquée par HF/ACN [58] (p41)
- Fig. 15: Observation au MEB représentant une structure périodique [59] (p42)
- Fig. 17: Photo des capteurs optiques réalisés à partir du silicium poreux (p42)

Partie expérimentale:

- Fig. 1: Variation de la capacité en fonction du potentiel à 1 kHz de l'interface Si (10 Ωcm)/HF (5%) (p61)
- Fig. 2: Variation de C^{-2} en fonction du potentiel à 1 kHz de l'interface Si (10 Ωcm)/HF (5%) (p62)
- Fig. 3: Courbe $J-V$ du Si (1 Ωcm) dans HF 5% (p63)
- Fig. 4: Courbe $J-V$ de Si (100 Ωcm) dans HF 5% (p64)

- Fig. 5: Variation de la résistivité de l'électrolyte en fonction du pourcentage en acide Fluorhydrique (p65)
- Fig. 6: Courbes densité de courant-Potentiel pour p-Si (1 Ω cm) dans HF/ Ethylène Glycol (p66)
- Fig. 7: Courbes densité de courant-Potentiel du p-Si dans HF/ Ethylène Glycol (p67)
- Fig. 8: Courbes densité de courant-Potentiel de p-Si (1÷2 k Ω cm) dans HF/ Ethylène Glycol (p67)
- Fig. 9: Courbe de polarisation V(t) à l'obscurité du substrat du Si (100 Ω cm) dans l'électrolyte HF/Ethylène glycol (p69)
- Fig. 10: Observation au Microscope (MEB) de la surface poreuse réalisée à partir de Si-p (100 Ω cm), conditions de formation : HF/Ethanol (50/50%), J =10 mA/cm², t= 50 min.
a) Vue en surface
b) Vue en section transversale (p70)
- Fig. 11: Observation au MEB de la surface poreuse; Conditions de formation J=10mA/cm², t=50min, HF /Ethylène glycol 30/70%
a) de la couche poreuse sur p-Si(ρ =100 Ω cm)
b) de la couche poreuse sur p-Si (ρ =1÷2 k Ω cm) (p70)
- Fig. 12: Observation au MEB (p71)
a) d'une coupe transversale du silicium poreux,
b) de la surface du silicium poreux avec biseautage d'un angle de 1/8rad,
Conditions de formation : J=10mA/cm², t=50min, HF/éthylène glycol 50/50%.
- Fig. 13: Variation du diamètre des macropores en fonction de la concentration de HF (p71)
a) Si-p de résistivité 1÷2 k Ω cm
b) Si-p de résistivité 2÷3 k Ω cm
- Fig. 14: Variation du diamètre du pore en fonction de la résistivité du substrat (p72)
- Fig. 15: Variation de l'épaisseur des murs et la largeur de la zone de charge d'espace calculée en fonction de la densité du dopage (p73)
- Fig. 16: Spectre FTIR du silicium monocristallin non traité (p74)
- Fig. 17: Spectre FTIR du silicium poreux ; conditions de formation: HF/Ethylène glycol 50/50% , J=10mA/cm² (p75)
- Fig. 18: Spectre FTIR du silicium poreux; conditions de formation: HF/Ethylène glycol 50/50% , J=10mA/cm², t=50min (p76)
- Fig. 19: Spectre EDS du Silicium Poreux; conditions de formation: t=50min, J=10mA/cm², HF/éthylène glycol 50/50% (p76)
- Fig. 20: Variation des maximums d'absorbances en fonction du temps (p77)
- Fig. 21: Les formes que peut prendre les macropores au cours du temps (p79)
- Fig. 22: Caractérisation des filtres optiques par spectrophotométrie U.V visible proche IR (p85)
- Fig. 23: Caractérisation du plexiglas par spectrophotométrie U.V visible proche IR (p85)

Fig. 24: Courbes I-V du Si-n sous éclairement par Laser ($\lambda = 543 \text{ nm}$) (p86)

- a) à l'obscurité
- b) laser + filtre noir
- c) laser + filtre bleu
- d) laser + filtre jaune

Fig. 25: Courbes I-V du Si-n sous éclairement par une lampe halogène ($P = 45 \text{ mW/cm}^2$)

- a) A l'obscurité (p86)
- b) Eclairé à $P_1=2 \text{ mW/cm}^2$
- c) Eclairé à $P_2=4 \text{ mW/cm}^2$
- d) Eclairé à $P_3=13 \text{ mW/cm}^2$
- e) Eclairé à $P_4=45 \text{ mW/cm}^2$

Fig. 26: Courbes I-V du Si-n sous éclairement par une lampe de $P = 45 \text{ mW/cm}^2$

- a) à l'obscurité (p87)
- b) éclairé à $P_1=2 \text{ mW/cm}^2$
- c) éclairé à $P_2=4 \text{ mW/cm}^2$
- d) éclairé à $P_3=13 \text{ mW/cm}^2$
- e) éclairé à $P_4=45 \text{ mW/cm}^2$

Fig. 27: Courbes I-V du Si-n sous éclairement par Laser ($\lambda = 543 \text{ nm}$) (p87)

- a) A l'obscurité
- b) laser + filtre noir
- c) laser + filtre bleu
- d) laser + filtre jaune
- e) laser

Fig. 28: Variation du photocourant en fonction de la puissance de la lampe (p88)

Fig. 29: Observations au MEB des couches poreuses ; conditions de formation : $J=10\text{mA/cm}^2$, éclairé par laser + filtre noir (p90)

- a) Réalisée dans HF/Ethylène glycol 50/50%
- b) Réalisée dans HF/ Ethylène glycol 70/30%

Fig. 30: Observations au MEB d'une couche poreuse conditions de formation: $J= 10 \text{ mA/cm}^2$, HF/Ethylène Glycol 50/50% (p91)

Fig. 31: Variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction du pourcentage de l'atténuation de la lumière (p91)

Fig. 32: Vue en coupe transversale d'une couche poreuse, éclairée par laser, conditions de formation: $J= 10 \text{ mA/cm}^2$, HF/Ethylène Glycol 70/30% (p92)

Fig. 33: a) Vue plane du Si poreux éclairé par lumière blanche + filtre noir (p92)

- b) Vue plane du Si poreux éclairé par lumière blanche + filtre vert
- c) Vue plane du Si poreux éclairé par lumière blanche

Fig. 34: a) Vue en coupe transversale du Si poreux éclairé par une lampe de $P_1= 2 \text{ mW/cm}^2$
b) Vue en coupe transversale du Si poreux éclairé par une lampe de $P_2= 13 \text{ mW/cm}^2$
c) Vue en coupe transversale du Si poreux éclairé par une lampe de $P_3= 41 \text{ mW/cm}^2$
(p93)

Fig. 35: Observation au MEB du Si Poreux, éclairé par une lampe de $P_1= 2 \text{ mW/cm}^2$ (p93)

Fig. 36: a) Vue en surface du Si poreux éclairé par une lampe de $P_1= 2 \text{ mW/cm}^2$ (p94)

- b) Vue en surface du Si poreux éclairé par une lampe de $P_2= 13 \text{ mW/cm}^2$
- c) Vue en surface du Si poreux éclairé par une lampe de $P_1= 2 \text{ mW/cm}^2$

Fig. 37: Variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction de la puissance de la lampe **(p94)**.

Fig. 38: Vue en coup transversale du silicium poreux à différents temps d'anodisation
Conditions de formation : $J= 10 \text{ mA/cm}^2$, HF/Ethylène Glycol 50/50% **(p95)**
a) $t = 10 \text{ min}$, b) $t = 30 \text{ min}$, c) $t = 35 \text{ min}$

Fig. 39: Variation de l'épaisseur de la couche nanoporeuse en fonction du temps **(p95)**

Fig. 40: Vue en coupe transversale du Silicium poreux **(p96)**

- a) Du silicium éclairé par la face avant
- b) Du silicium éclairé par la face arrière

Fig. 41: Vue en coupe transversale du SP ; conditions expérimentales: **(p96)**

- a) Eclairé par laser
- b) Eclairé par laser + filtre noir

Fig. 42: Vue en surface du SP ; conditions expérimentales **(p97)**

- a) Eclairé par laser
- b) Eclairé par laser + filtre vert
- c) Eclairé par laser + filtre noir

Fig. 43: Spectre FTIR du silicium poreux ; conditions de formation: HF/Ethylène glycol 70/30% , $J=10\text{mA/cm}^2$, éclairé par laser ($\lambda=628 \text{ nm}$) **(p98)**

Fig. 44: Spectre EDS de Silicium Poreux ; conditions de formation: $t=40\text{min}$, $J=10\text{mA/cm}^2$, HF/éthylène glycol 50/50%, éclairé par laser **(p99)**.

Fig. 45: Spectre de photoluminescence du silicium poreux à P_1 ; conditions de formation: $J=10\text{mA/cm}^2$, HF/éthylène glycol 70/30%, $t=40 \text{ min}$ éclairé par laser ($\lambda=628 \text{ nm}$) **(p108)**

Fig. 46: Spectre de photoluminescence du silicium poreux; conditions de formation : $J=10\text{mA/cm}^2$, HF/éthylène glycol 50/50%, $t=50 \text{ min}$ **(p108)**

Fig. 47: Réflexion totale des échantillons de la première série **(p110)**

Fig. 48: Réflexion totale des échantillons de la deuxième série **(p110)**

LISTE DES SCHEMAS

Partie théorique:

- Schéma. 1: a) La structure cristalline du silicium
b) La structure diamant du silicium (p4)
- Schéma. 2: Diagramme de bandes d'un métal, d'un semiconducteur, d'un isolant (p5)
- Schéma. 3: Diagramme de bandes pour le silicium de type p (p7)
- Schéma. 4: Diagramme de bandes pour le silicium de type n (p8)
- Schéma. 5: Distribution des niveaux d'énergie d'un couple redox dans l'électrolyte $W(E)$ est la densité d'état plein ou vacant (p9)
- Schéma. 6: Correspondance entre les deux échelles d'énergie (p10)
a) Dans le solide (référence électron immobile dans le vide)
b) Dans l'électrolyte (référence ENH dans l'eau)
- Schéma. 7: Interface Semiconducteur /Electrolyte (p12)
IPH: couche interne d'Helmholtz
OPH: couche externe d'Helmholtz
- Schéma. 8: Diagramme des bandes de la jonction n. Si/ électrolyte à l'équilibre (p13)
- Schéma. 9: Situation d'appauvrissement (p15)
- Schéma. 10: Situation d'inversion (p15)
- Schéma. 11: Situation d'accumulation
- Schéma. 12: Diagramme de bandes de la jonction sous
polarisation 1) $\Phi_{ne} = \Phi_e - \chi - eV$ (p15)
2) $\Phi_{en} = \Phi_e - \chi$
- Schéma. 13: Différents mécanismes de transfert de charge (p17)
- Schéma. 14: Courbes courant-tension de la jonction semiconducteur/ Electrolyte (p18)
- Schéma. 15: Diagramme de bandes de la jonction Sous lumière (p19)
- Schéma. 16: Jonction sous lumière (p19)
- Schéma. 17: Schéma énergétique de l'interface SC/électrolyte en circuit ouvert sous illumination avec transfert de charges à l'interface et oxydation d'une espèce réductrice en solution (p20)
- Schéma. 18: Jonction SC/électrolyte sous illumination avec une contre électrode (p20)
- Schéma. 19: Représentations planes du silicium définissant les étapes de formation de SP (p33)
- Schéma. 20: Schéma du mécanisme approprié à l'électropolissage du silicium (p34)
- Schéma. 21: Schéma représentatif du modèle de Lehmann [55] (p38)
- Schéma. 22: Orientation des liaisons du silicium en fonction de l'orientation Cristallographique de la surface, les schémas sont dessinés selon la représentation de Fischer [57] (p40)

Partie expérimentale:

- Schéma. 1: Montage à trois électrodes (p46)
- Schéma. 2: La cellule photoélectrochimique utilisée pour un éclairage frontal (p47)
- Schéma. 3: La cellule photoélectrochimique pour un éclairage par la face arrière (p48)
- Schéma. 4: Le montage de la mesure de la caractéristique I-V de la jonction Sc/électrolyte à l'obscurité (p49)
- Schéma. 5: Le montage de la caractéristique I-V sous éclairage (p50)
- Schéma. 6: Le montage de mesure de la résistivité de l'électrolyte (p51)
- Schéma. 7: Le montage utilisé pour les mesures de la capacité (p53)
- Schéma. 8: Les accessoires utilisés pour les mesures de réflexion (p57)
- Schéma. 9: Schéma représentant la méthode pour le calcul de $\lambda/2$ (p72)
- Schéma.10: Schéma décrivant le modèle de Lehmann [64] (p78)
- Schéma.11: Mécanisme réactionnel de la dissolution du silicium dans HF (p81)
- Schéma.12: Distribution des différentes zones formées à la surface du silicium attaqué photoélectrochimiquement (p89)
- Schéma.13: Représentation schématique de l'électrophotodissolution du silicium dans HF (p101)
- Schéma.14: Schéma représentant une émission d'un photon (p104)
- Schéma.15: Diagramme de bandes dans un semiconducteur (p105)
- Schéma.16: Représentation schématique du silicium poreux (p106)

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

Partie théorique

CHAPITRE I : *La jonction semiconducteur/Electrolyte*

I. 1. Introduction	3
I. 2. Le semiconducteur	5
I. 3. L'électrolyte	8
I. 4. L'interface Semiconducteur/Electrolyte à l'équilibre thermodynamique	11
CHAPITRE II- <i>Interface Silicium/Electrolyte</i>	
II. 1. Description des processus électrochimiques	24
II. 2. Formation du Silicium poreux	31
II. 3. Caractéristiques du silicium poreux	35
II. 4. Applications	41

Partie expérimentale

CHAPITRE I- *Dispositifs de réalisation et techniques de caractérisation*

I. 1. Confection de l'électrode	45
I. 2. Etude des dispositifs de réalisation	46
I. 2. 2. Le montage à trois électrodes	46
I. 2. 3. Caractéristique courant-tension (I-V)	49
I. 2. 4. Mesure d'impédances	51
I. 3. Techniques de caractérisation.	54
I. 3. 1. Caractérisation par microscope électronique à balayage	54
I. 3. 2. Caractérisation physico-chimique	55
I. 3. 3. Caractérisation optique	56

CHAPITRE II- *Etude de la croissance de couches poreuses à l'obscurité*

II. 1. Introduction	60
II. 2. Préparation des électrodes	60
II. 3. Caractéristiques capacité-tension du Si-p	60
II. 4. Caractéristiques courant-tension du Si-p dans HF(5%)	63

<i>II. 5. Détermination de la résistivité de l'électrolyte</i>	64
<i>II. 6. Caractéristiques courant-tension du Si-p dans HF/Ethylène glycol</i>	66
<i>II. 7. Caractéristique Potentiel-temps</i>	68
<i>II. 8. Etude de la morphologie du silicium poreux par microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	70
<i>II. 9. Analyse de la surface du silicium poreux par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et microanalyse EDS</i>	74
<i>II.10. Discussion</i>	77
<i>II.11. Conclusion</i>	82
CHAPITRE III- <i>Etude de la croissance des couches poreuses sous éclairement</i>	
<i>III. 1. Introduction</i>	84
<i>III. 2. Préparation des échantillons</i>	84
<i>III. 3. Conditions expérimentales</i>	84
<i>III. 4. Caractérisation de l'interface Si/HF sous éclairement</i>	86
<i>III. 5. Etude morphologique du silicium poreux réalisé sous illumination</i>	88
<i>II. 6. Analyse de la surface du silicium poreux par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et par microanalyse EDS</i>	98
<i>III. 7. Discussion</i>	100
<i>III. 8. Conclusion</i>	102
CHAPITRE VI- <i>Etude des propriétés optiques du silicium poreux</i>	
<i>VI. 1. Introduction</i>	104
<i>VI. 2. Photoluminescence</i>	104
<i>VI. 3. La réflexion totale</i>	108
<i>VI. 4. Conclusion</i>	110
CONCLUSION GENERALE	112
BIBLIOGRAPHIE	114

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La science des matériaux comporte un certain nombre de domaines prioritaires, il s'agit des polymères, des matériaux composites et des semiconducteurs.

Un intérêt tout à fait particulier est porté aux semiconducteurs, à cause de leurs utilisations dans certaines industries: micro et optoélectronique, photovoltaïque. Ces matériaux jouent un rôle très important dans cette dernière technologie de pointe et semblent d'une importance capitale pour les industries du futur.

Ces matériaux essentiels sont des solides cristallins. Parmi eux, on cite le silicium.

Le silicium est un élément très présent à la surface de la Terre. Il constitue 28% de l'écorce terrestre. Ses propriétés de semi-conducteur l'ont amené à être très utilisé pour plus de 90% du marché de l'électronique depuis plus d'un demi-siècle. Sur le plan fondamental, le silicium est classé comme matériau modèle par excellence. Sa chimie est beaucoup plus simple que celle des composés binaires ou ternaires. Par ailleurs, il est utilisé comme convertisseur d'énergie solaire en énergie électrique. Cependant, la première observation de luminescence du silicium est datée de 1990 [1]. Depuis cette découverte, il a suscité un grand intérêt et a fait l'objet de plusieurs investigations.

Le silicium poreux a été découvert par Uhlir et Turner [2] en 1958, lors d'une anodisation du silicium monocristallin en présence d'un électrolyte contenant de l'acide fluorhydrique (HF). Contrairement au silicium massif, le poreux émet de la lumière visible soit lorsqu'il est traversé par un courant électrique (électroluminescence), soit sous l'influence d'un éclairage U.V (photoluminescence), ce qui a permis d'étendre ces applications dans le domaine de l'optoélectronique.

Pour ce nouveau matériau prometteur, l'un des problèmes soulevés est la compréhension des mécanismes qui sont à l'origine de la luminescence. Récemment, il a été constaté que le silicium amorphe hydrogéné est également luminescent.

Cependant, ce matériau soulève de nouvelles questions par rapport au silicium cristallin. La similitude des comportements électrochimiques pourrait certainement aider à la compréhension des mécanismes qui sont à l'origine de la formation du silicium poreux, ceci en combinant l'étude du silicium amorphe et le silicium monocristallin résistif.

En fait, l'obtention de ce matériau en grande surface sur le silicium amorphe, pourrait permettre la réalisation d'afficheurs bon marché. Malheureusement, une instabilité d'origine électrostatique [3] limite la croissance de la couche émettrice de lumière après quelques nanomètres et engendre des canaux avec un diamètre de l'ordre du micromètre, cela est dû en effet à la forte résistivité du semiconducteur (ρ_s) comparée avec celle de l'électrolyte (ρ_e).

Afin d'éliminer cette instabilité trois stratégies peuvent être considérées:

- ❖ Varier la résistivité de l'électrolyte [4]
- ❖ Injecter des porteurs par voie optique pour créer les porteurs de charge durant l'anodisation (éclairage du substrat) [5]
- ❖ Utiliser une méthode (photo)chimique [6]

Dans notre étude, nous avons pris en considération les deux premières stratégies.

Pour cela, ce manuscrit est divisé en deux parties dont la première est consacrée à des rappels sur la jonction semiconducteur/électrolyte, ensuite nous nous intéresserons à l'interface silicium/acide fluorhydrique (HF) et les conditions de formation du silicium poreux ainsi que ses caractéristiques. Enfin, nous terminerons cette partie par citer les applications de ce matériau prometteur.

La deuxième partie est divisée en quatre chapitres:

Nous commencerons d'abord par définir les dispositifs de réalisation et les techniques de caractérisation que nous avons utilisé afin d'élaborer ce travail. En second plan, nous présenterons les résultats des couches poreuses réalisées à l'obscurité sur des substrats de silicium cristallin de différentes résistivités par une méthode électrochimique dans des électrolytes contenant un mélange d'acide fluorhydrique et d'éthylène glycol, ceci afin de vérifier les prédictions de la théorie de l'instabilité qui se fera au moyen d'observations par microscopie électronique à balayage. Dans le troisième chapitre, l'effet de l'éclairage lors de la formation des couches poreuses sur le silicium cristallin résistif sera étudié. Pour cela, plusieurs géométries seront testées (illumination frontale et arrière). Nous chercherons, en fonction de l'intensité de l'éclairage, à augmenter l'épaisseur des couches poreuses.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

CHAPITRE I :

La jonction semiconducteur/Electrolyte

I. 1. Introduction :

Lorsqu'on réalise un contact entre un semiconducteur et un électrolyte, il se produit un changement au niveau des propriétés de l'interface. Ces modifications conduisent à un équilibre thermodynamique. Pour la compréhension de cet équilibre et avant d'entamer la notion de la jonction, il est nécessaire de faire un rappel sur les caractéristiques générales des deux phases.

I. 2. Le semiconducteur :

I. 2. 1. Définition

Le semiconducteur est un corps solide dont la conductivité électrique est comprise entre celle des métaux (conducteurs) et celle des isolants. Elle change en modifiant certains paramètres physiques comme la température ou en introduisant au sein de ces corps de petites quantités d'autres matériaux (des impuretés qui leurs confèrent des propriétés extrinsèques) ou en effectuant une irradiation. Les semiconducteurs sont principalement les éléments de la colonne VI du tableau de la classification des éléments (Si,Ge) mais aussi des composés III-V (GaAs) ou II-VI (ZnSe,CdS).

Le silicium ainsi que les autres éléments de la colonne VI du tableau périodique (C, Ge, Sn) forment des cristaux covalents.

Ces éléments génèrent des liaisons covalentes, avec leurs quatre atomes voisins, en mettant en commun leurs quatre e^- de valence (schéma.1a), le réseau cristallin du silicium est celui du diamant, il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrées, imbriqués, décalés l'un de l'autre du quart de la diagonale principale (schéma.1b).

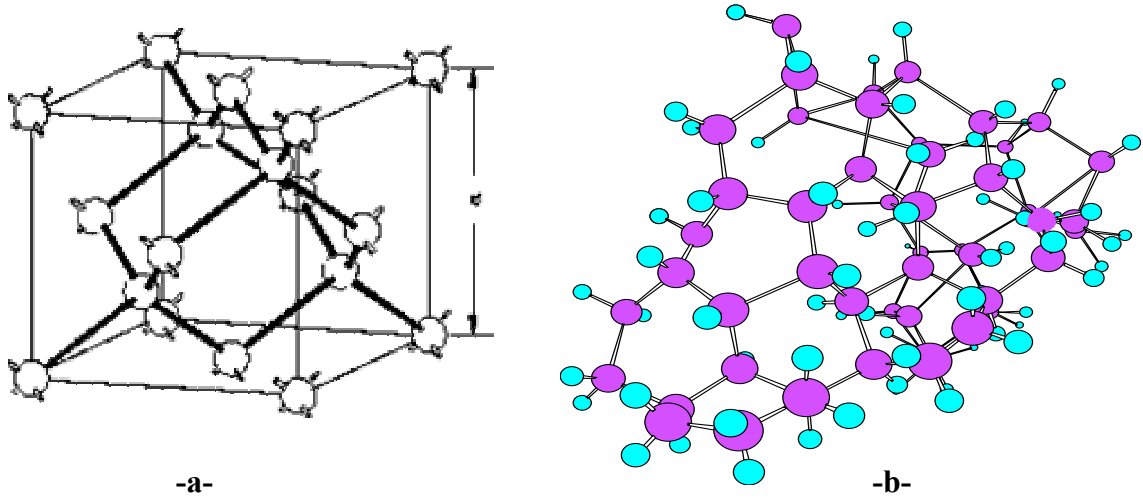


Schéma. 1: a) La structure cristalline du silicium ; b) La structure diamant du silicium

I. 2. 2. Bandes d'énergie dans un semiconducteur :

Les semiconducteurs sont utilisés sous forme de monocristaux composés d'atomes, très proches les uns des autres et régulièrement espacés. Dans ces conditions, les électrons d'un atome auront des propriétés modifiées par la présence des électrons des quatre atomes auxquelles leur atome est lié, car les électrons de valence ne peuvent plus être considérés comme appartenant à un autre atome déterminé. En fait, tout se déroule comme s'ils appartenaient aux couches périphériques des deux atomes qu'ils relient.

Le but de la théorie des bandes est de donner une description du comportement de la population totale des électrons du monocristal, considéré comme parfait et infini dans toutes les directions sans chercher de quel atome est issu. Les valeurs d'énergie que peuvent prendre ces derniers forment des ensembles continus de bandes permises (schéma.2), celles-ci étant séparées les unes des autres par des bandes interdites.

Les diagrammes de bandes sont définis par:

- ❖ *La bande de valence* (E_v) dans laquelle se trouvent les électrons de la couche périphérique des atomes (électrons qui participent aux liaisons de valence du solide)
- ❖ *La bande de conduction* (E_c) qui se situe au-dessus de la bande de valence dans laquelle se trouvent les électrons qui participent à la conduction électrique
- ❖ *La bande interdite* (E_g) qui sépare les deux bandes, elle s'appelle aussi la bande vide d'énergie, elle est habituellement de l'ordre de quelques électron-volts (dans le cas du silicium elle vaut $\sim 1.12\text{eV}$ [7])

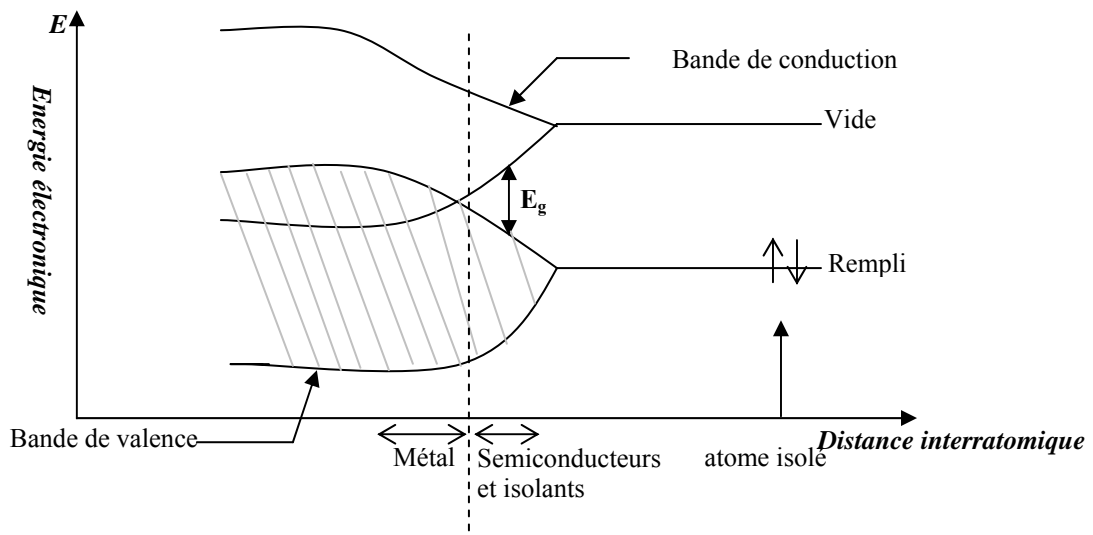


Schéma. 2: Diagramme de bandes d'un métal, d'un semiconducteur, d'un isolant

Pour les métaux, le gap est inexistant et les électrons libres peuvent participer à la conduction. Pour les isolants, le gap est très grand et la conduction est quasiment impossible.

On distingue deux types de semiconducteur selon la disposition de la bande de valence par rapport à celle de conduction:

- Semiconducteur à gap indirect est dans lequel le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k (vecteur de propagation de l'électron), comme le Si, Ge, AlP, AlAs, AlSb .
 - Semiconducteur à gap direct est dans lequel le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point de l'espace, le prototype en est le GaAs.
- ❖ **Niveau de Fermi** : La probabilité avec laquelle un électron peut atteindre une énergie E_g (l'énergie de bande vide) à la température T est donnée par la fonction de Fermi, cette fonction résulte d'une étude statistique (statistique de *Fermi - Dirac*) et s'écrit :

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right)} \dots\dots\dots(1)$$

E_f : le niveau de *Fermi*
 k_B : la constante de *Boltzmann*

I. 2. 3. Semiconducteur intrinsèque :

Lorsque le semiconducteur est pur, il est qualifié d'intrinsèque. C'est un matériau contenant un nombre égal d'électrons libres et de trous mobiles. La position du niveau de Fermi est donnée par :

$$E_f = \frac{E_C + E_V}{2} + k_B T \ln \frac{N_C}{N_V} \dots\dots\dots(2)$$

N_C : densité d'états de la bande de conduction
 N_V : densité d'états de la bande de valence
 E_C : niveau inférieur de la bande de conduction
 E_V : niveau supérieur de la bande de valence
 E_f : niveau de Fermi
 k_B : constante de Boltzmann

I. 2. 4. Semiconducteur extrinsèque :

A l'état pur, un semiconducteur présente une grande résistivité, cette dernière diminue avec le dopage qui consiste à introduire dans le semiconducteur des impuretés (dopage).

a) Dopage de type p : un atome inséré dans le réseau cristallin du semiconducteur et qui possède un électron de moins que celui-ci est une impureté de type accepteur, par exemple le bore. A température nulle, l'accepteur est neutre mais quand la température augmente, un électron de la bande de valence peut facilement ioniser l'impureté (B) laissant un trou h^+ dans la bande de valence qui peut participer à la conduction électrique (conduction par trous). Le niveau d'énergie E_a de l'électron de l'impureté ionisée doit être proche de la bande de valence. Il s'agit alors d'un semiconducteur de type p où les porteurs majoritaires sont des trous (un trou est en fait une lacune équivalente à une charge positive, mobile et qui peut se propager d'un atome à un autre), le niveau de Fermi est proche de la bande de valence dans ce cas (schéma.3)

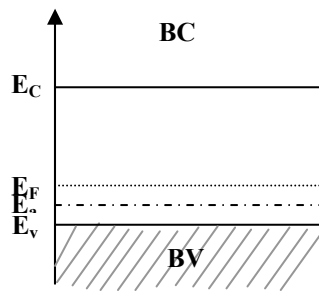


Schéma. 3: Diagramme de bandes pour le silicium de type p

Lorsque la température augmente la concentration des trous croît aussi jusqu'à la saturation du niveau et cette concentration demeure constante, elle est égale à la concentration des atomes accepteurs $p=N_A (cm^{-3})$

Les éléments accepteurs sont : B(Bore), Ga(Gallium), Al(Aluminium), In(Indium), (ils comprennent 3 e^- sur la couche de valence)

b) Dopage de type n: lorsqu'on introduit dans un matériau semiconducteur des impuretés qui lui apportent des électrons libres, le semiconducteur est de type n. L'impureté est de type donneur. Dans le diagramme des bandes (schéma.4), on associe un niveau noté donneur E_d dans la bande interdite près de la bande de conduction, le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction dans ce cas.

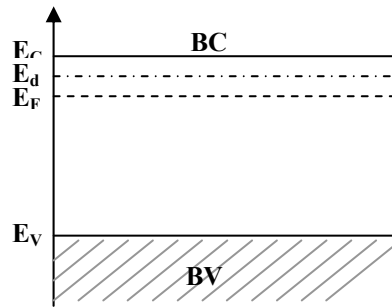


Schéma. 4: Diagramme de bandes pour le silicium de type n

Lorsque le niveau E_d cède tous ces électrons à celui des atomes d'impureté on a alors $n=N_d$ (cm^{-3}), les éléments donneurs sont : P(Phosphore), Sb(Antimoine), As(Arsenic) (ils comprennent 5 e^- sur la couche de valence)

I. 3. L'électrolyte:

Pour représenter la structure énergétique d'une solution électrolytique, Gerischer [8,9] a établi un modèle dans lequel l'électrolyte contenant un couple redox est décrit selon un modèle de niveau d'énergie semblable à celui du semiconducteur.

Dans un couple redox l'espèce oxydée est représentée par un niveau d'énergie vacant E_{ox} qui possède un caractère accepteur d'électron. L'espèce réduite quant à elle, est représentée par un niveau d'énergie plein E_{red} , qui possède un caractère donneur d'électrons. L'écart d'énergie entre ces deux niveaux E_{ox} et E_{red} représente l'énergie moyenne nécessaire au transfert d'un électron d'une espèce vers une autre et cet écart vaut 2λ .

Elle représente l'énergie de solvatation de l'espèce qui dépend de son degré d'oxydation. En fait, cette énergie subit des fluctuations dans le temps; ce qui amène à considérer ces deux niveaux E_{ox} et E_{red} comme des maximums de distributions statistiques gaussiennes W_{ox} et W_{red} qui s'expriment par les relations :

$$W_{ox} = \frac{1}{4\pi\lambda k_B T} \exp\left(-\frac{(E - E_{ox})^2}{4\lambda k_B T}\right) \dots\dots\dots (3)$$

$$W_{red} = \frac{1}{4\pi\lambda k_B T} \exp\left(-\frac{(E - E_{red})^2}{4\lambda k_B T}\right) \dots\dots\dots (4)$$

E_{red} : l'énergie la plus probable associée aux états occupés

E_{ox} : l'énergie la plus probable associée aux états vides

k_B : constante de Boltzmann

T : température

Un couple redox sera donc caractérisé par une énergie standard E_{redox}^0 définie par la relation :

$$E_{redox}^0 = \frac{(E_{ox} + E_{red})}{2} \dots\dots\dots(5)$$

La figure ci-dessous (schéma.5) donne une représentation schématique de toutes ces grandeurs introduites par Gerisher [8]

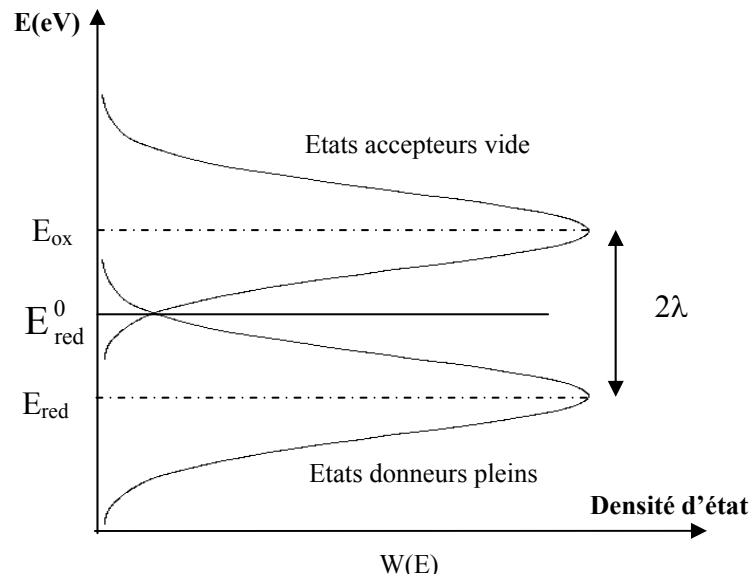


Schéma. 5: Distribution des niveaux d'énergie d'un couple redox dans l'électrolyte $W(E)$ est la densité d'état plein ou vacant

A l'équilibre, E_{redox}^0 est assimilée à l'énergie du niveau de Fermi du couple redox lorsque les concentrations des deux espèces sont égales. De façon plus générale, le niveau E_{redox} d'un couple à l'équilibre, est donné par la relation :

$$E_{redox} = E_{redox}^0 - k_B T \ln \frac{Ox}{Red} \dots\dots\dots (6)$$

E_{redox}^0 est reliée au potentiel standard redox V^0 du couple en solution par la relation :

$$E_{redox}^0 = -eV^0 + E_{f,ref} \dots \dots \dots (7)$$

Avec $E_{f,ref}$ le niveau de Fermi de l'électrode de référence.

Parmi les électrodes de référence les plus utilisées en électrochimie on peut citer:

- L'électrode normale à hydrogène notée ENH dans laquelle le couple redox est H^+/H^2 . L'origine est au niveau zéro de l'échelle du potentiel électrochimique, il est à -4.5 eV par rapport à l'énergie d'un électron dans le vide [10,11].
- L'électrode au calomel saturée notée ECS (utilisée dans ce travail) dont le potentiel est à 0.2412V par rapport à ENH.

Le schéma 6 donne la correspondance entre l'échelle d'énergie utilisée par les physiciens du solide et l'échelle d'énergie utilisée par les électrochimistes.

Citons quelques potentiels standards $E_{redox}^0(F_2/F^-) = +3.053V$ vs. ENH

$$E_{redox}^0(I^-/I_3^-) = +0.536V$$
 vs. ENH

Les valeurs des potentiels redox standards des couples redox cités ci-dessus sont données à des conditions de température de 25°C et de pression de 1atm

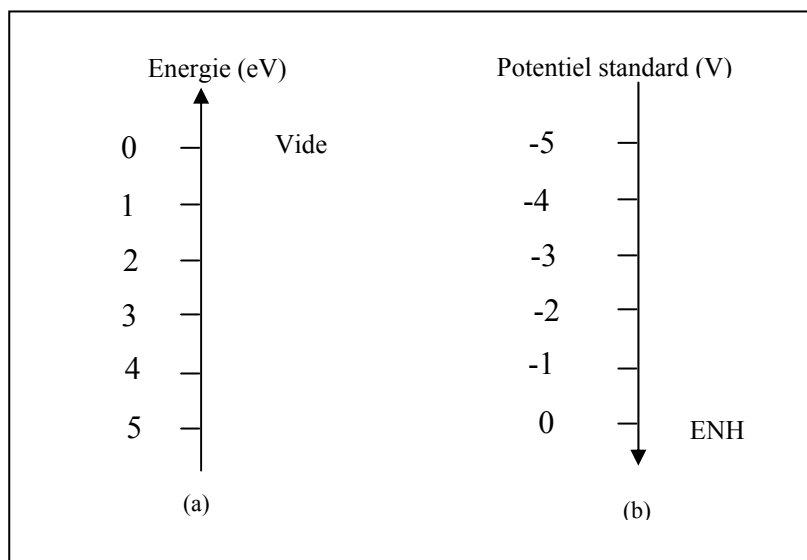


Schéma. 6: Correspondance entre les deux échelles d'énergie
 a) Dans le solide (référence électron immobile dans le vide)
 b) Dans l'électrolyte (référence ENH dans l'eau).

I. 4. L'interface Semiconducteur / Electrolyte à l'équilibre thermodynamique

I. 4. 1. Introduction:

Lorsqu'on réalise un contact entre un semiconducteur et un électrolyte, il se produit un transfert de charge jusqu'à ce qu'un équilibre soit établi et qui se traduit par l'égalisation de E_F et E_{redox} .

I. 4. 2. Du côté de l'électrolyte :

Il se développe une zone de charge d'espace constituée d'une couche d'ions adsorbés de quelques Angströms, appelée couche de Helmholtz et d'une couche de Gouy-Chapman.

La couche de Helmholtz est déterminée par deux plans chargés dont l'un est situé à la surface ou au niveau des ions directement adjacents à la surface du semiconducteur (plan interne d' Helmholtz ou IPH), cette couche peut être assimilée à un condensateur plan de capacité C_h , elle a pour expression :

$$C_h = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{d_h} \dots \dots \dots (8)$$

d_h est l'épaisseur de la couche d' Helmholtz, elle dépend plus particulièrement de la nature du solvant, elle est donnée par [12,13] :

$$d = \left[\frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{8 \pi C Z^2 q^2} \right]^{1/2} \dots \dots \dots (9)$$

ϵ_0 : permittivité de l'espace

ϵ : constante diélectrique du milieu

Z : nombre de charge de l'ion

Q : charge de l'électron

C : concentration de la solution

La couche Gouy-Chapman s'étend dans le volume de la solution sur une épaisseur qui dépend de la concentration des ions dans la solution. A cette couche correspond une capacité C_g dont la valeur dépend de la concentration de l'électrolyte.

Le schéma 7 donne une représentation schématique de la zone de charge d'espace lors de la mise en contact d'un semiconducteur et d'un électrolyte.

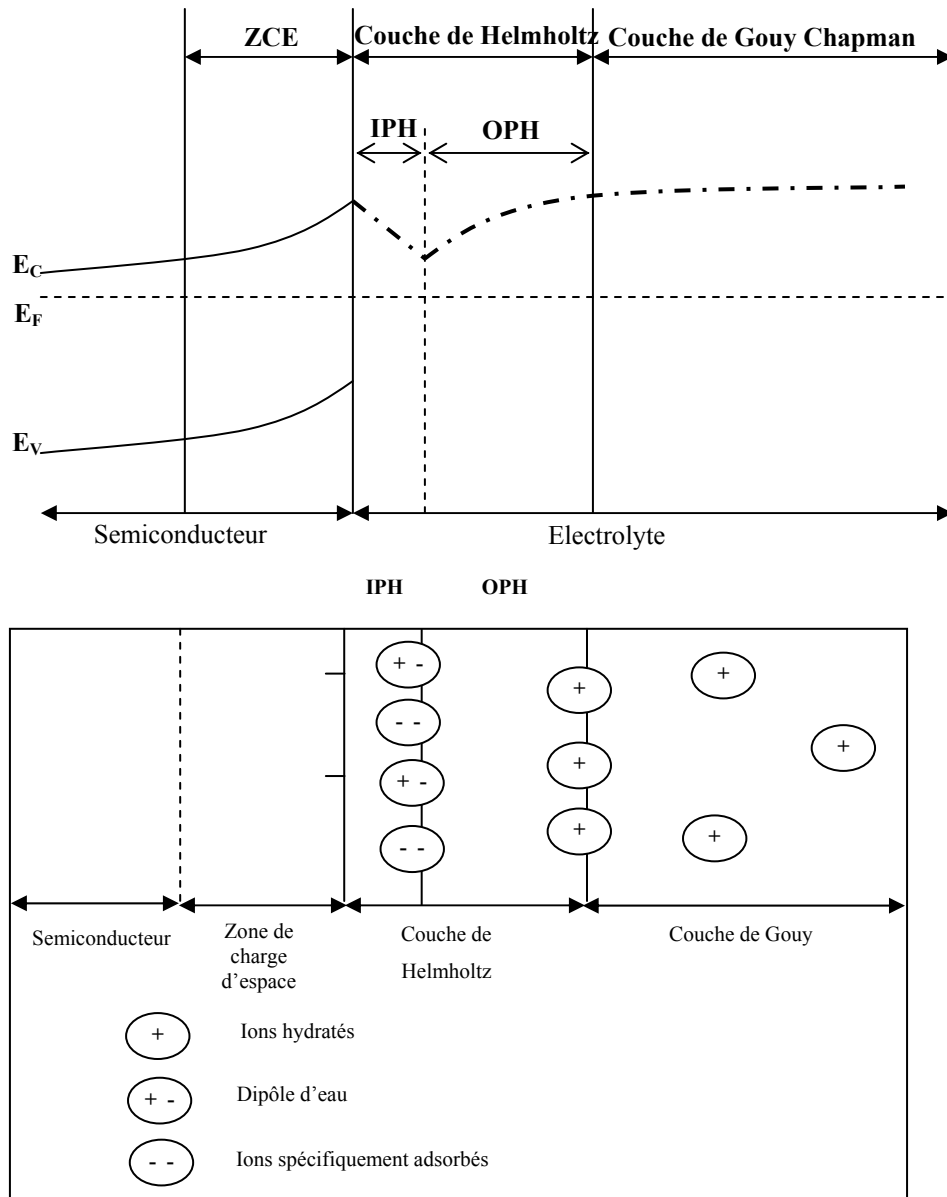


Schéma. 7: Interface Semiconducteur /Electrolyte
 IPH : couche interne d'Helmholtz
 OPH : couche externe d'Helmholtz

A l'équilibre, lorsque le semiconducteur et l'électrolyte sont mis en contact, le niveau de Fermi du semiconducteur s'éloigne de la bande de conduction pour constituer avec E_0 un seul niveau de Fermi à l'équilibre (schéma.8) représentant une distribution statistique des électrons et entraînant par la suite une courbure de bande en surface vers le haut .

Ce comportement se traduit par un transfert de charges de la bande de conduction du SC vers l'électrolyte .

Dans le Si, la zone de déplétion se crée de l'autre côté, côté HF une zone de charge négative se développe. Il apparaît donc pour des électrons une barrière de potentiel « vue du côté de l'électrolyte » dont la hauteur (s'il n'y a pas des états de surface) est donnée par :

$$\Phi_{en} = \Phi_e - \chi \quad \dots\dots\dots(10)$$

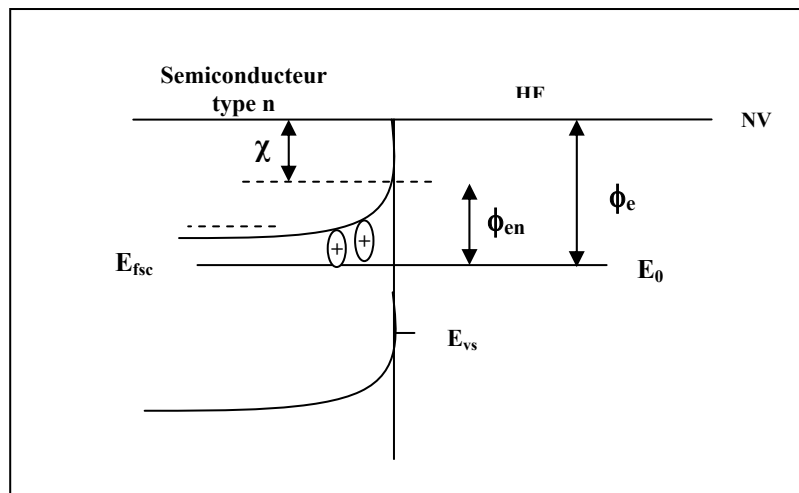


Schéma. 8: Diagramme de bandes de la jonction n.Si/ électrolyte à l'équilibre

I. 4. 3. Du côté du semiconducteur: On obtient une zone de charge d'espace (ZCE) dont l'épaisseur W dépend fortement du nombre de porteurs libres piégés sur des niveaux profonds. Le potentiel dans cette couche suit la loi de Poisson :

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s \epsilon_0} \quad \dots\dots\dots(11)$$

ϵ_0 : permittivité du vide.

$\rho(x)$: charge de la zone de charge d'espace.

ϵ_s : constante diélectrique du semi-conducteur (elle vaut pour le Si 11.7)

On distingue trois situations de la zone de charge d'espace.

➤ ***Couche de déplétion ou d'appauvrissement :***

La zone de charge d'espace est déficitaire en porteurs majoritaires (schéma.9).

➤ ***Couche d'inversion :***

Cette situation apparaît lors d'une polarisation inverse (cathodique pour le type p, anodique pour le type n) où le nombre de porteurs minoritaires est supérieur à celui des porteurs majoritaires. Le comportement du semiconducteur s'inverse, ce qui veut dire que le type p se transforme en type n et le type n devient type p (schéma.10)

➤ ***Couche d'accumulation :***

Lors d'une polarisation directe (anodique pour le type p, cathodique pour le type n), la surface du semiconducteur est composée essentiellement de charges majoritaires libres. La courbure de bandes est vers le haut pour un semiconducteur de type p, vers le bas pour un semiconducteur de type n (schéma.11).

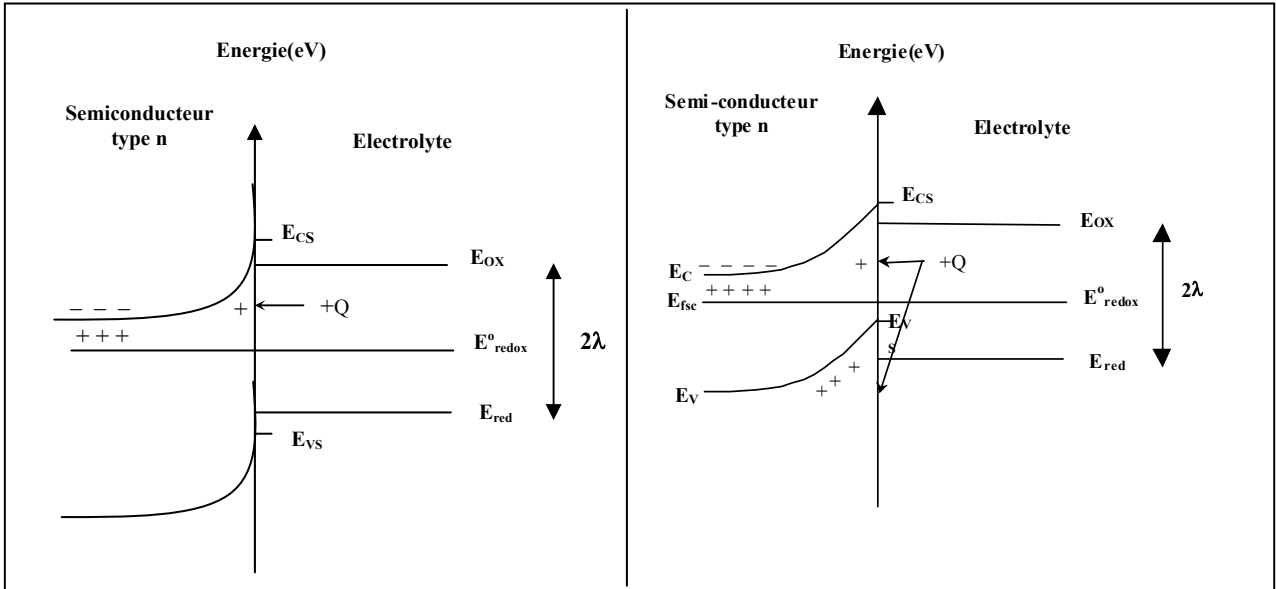


Schéma. 9: Situation d'appauvrissement

Schéma. 10: Situation d'inversion

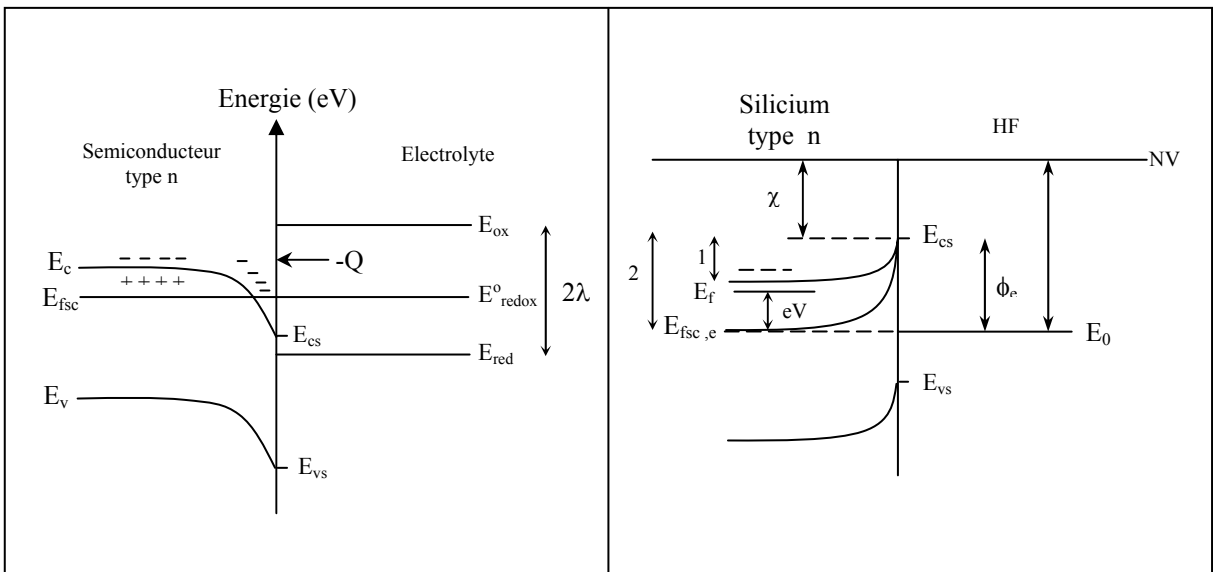


Schéma. 11: Situation d'accumulation

Schéma. 12: Diagramme de bandes de la jonction sous polarisation

- 1) $\Phi_{ne} = \Phi_e - \chi - eV$
- 2) $\Phi_{en} = \Phi_e - \chi$

I. 4. 4. Transfert de charge à l'interface semiconducteur/électrolyte à l'obscurité:

I. 4. 4. 1. Transport de charge en solution:

Trois phénomènes contribuent au transport de matière en solution: convection, migration et diffusion

1) **Convection** : la convection est assurée par l'agitation de la solution. Cette convection ne transporte globalement pas de charge électrique puisqu'elle transporte autant de charge positive que négative. Elle ne contribue pas au passage du courant en solution et son rôle est uniquement d'homogénéiser la solution en maintenant les concentrations constantes dans l'espace. On évite ainsi l'apparition des gradients de concentrations et donc de phénomènes de diffusion au cœur de la solution.

2) **Migration** : sous l'action du champ électrique, un ion de charge $z_i e$ acquiert une vitesse limite :

$$v_i = u_i E \text{ avec } u_i = z_i e / 6\pi\eta a_i \dots\dots\dots(12)$$

ou a_i est le rayon hydrodynamique de sa couche de solvation.

3) **Diffusion** : au voisinage de l'électrode, se produit un appauvrissement ou une accumulation en certaines espèces. Ceci est dû aux réactions électrochimiques qui forment ou consomment des espèces et à la migration qui emporte ou apporte des ions.

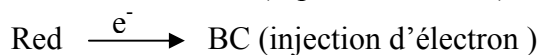
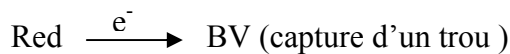
Selon le modèle de Gerischer, le transfert de charge se fait par un déplacement énergétique d'un électron se trouvant à un niveau occupé vers un niveau vide à travers l'interface .

Le semiconducteur et l'électrolyte échangent entre eux des électrons et des trous, cet échange d'électron et de trous nous met en présence de deux sortes de courant :

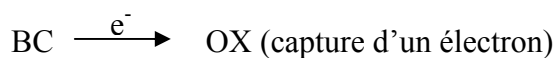
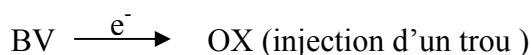
un courant anodique et un courant cathodique [14] .

En général, on distingue quatre types de transfert faisant intervenir soit la bande de valence (BV), soit la bande de conduction (BC).

a- transfert donnant lieu à un courant anodique J_A :



b- transfert donnant lieu à un courant cathodique J_C :



Ces mécanismes sont schématisés ci-dessous:

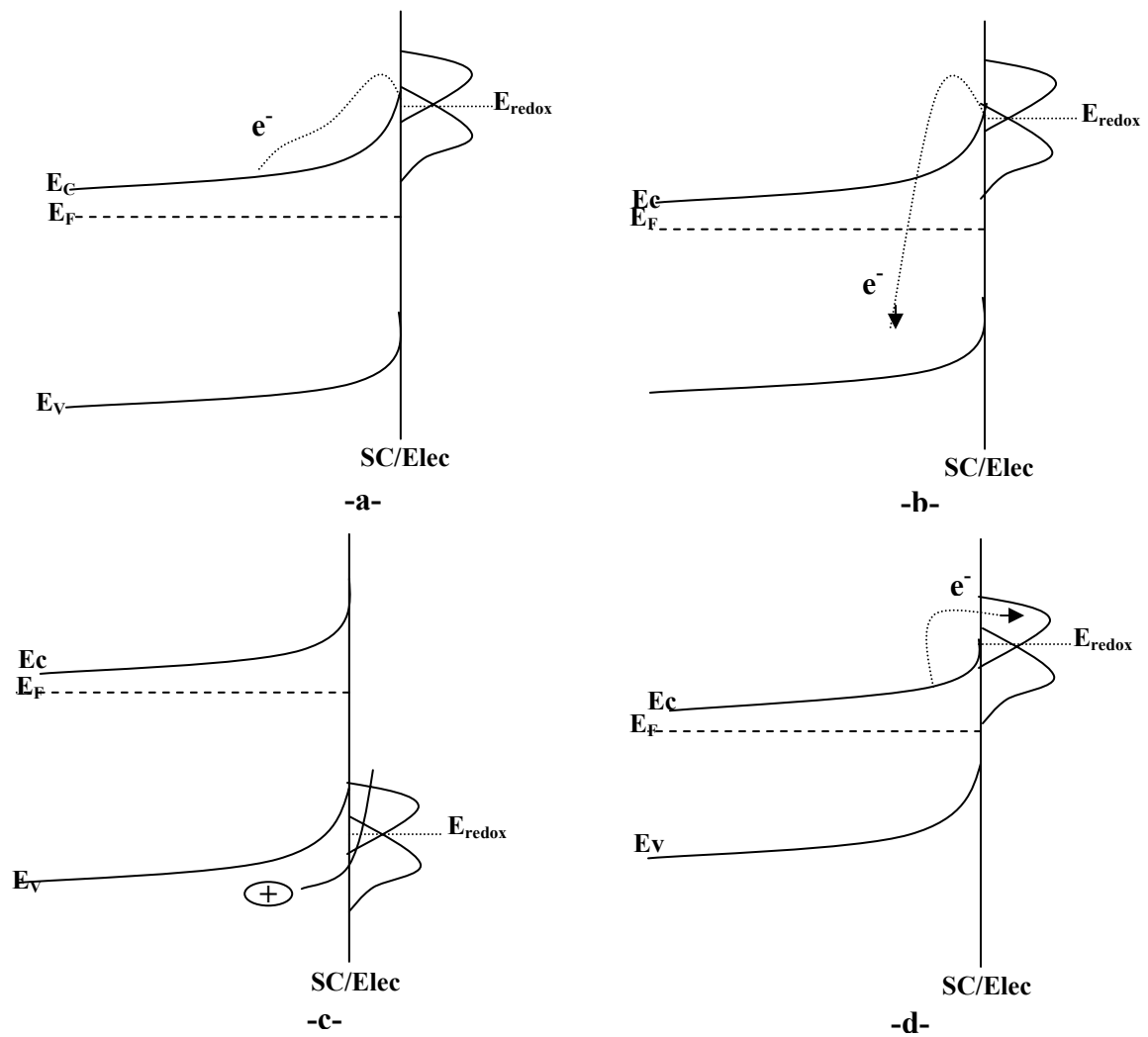


Schéma. 13: Différents mécanismes de transfert de charge

- a- Injection d'un électron
- b- Capture d'un trou
- c- Injection d'un trou
- d- Capture d'un électron

I. 4. 4. 2. Courant d'échange :

Lorsque le semiconducteur est mis en contact avec la solution, un équilibre s'établit de manière à ce que le courant cathodique soit compensé par le courant anodique.

$$|J_A^0| = |J_C^0| = J_0 \quad \text{Courant d'échange} \dots\dots\dots (13)$$

□ Courant sous polarisation :

Lorsqu'on applique une tension extérieure, l'équilibre est rompu et le flux net n'est plus nul, on a :

$$J = -|J_C| + |J_A| \dots\dots\dots (14)$$

Le courant total s'exprime par [12,13]

$$J = J_0 \left[\exp \frac{e\eta_{sc}}{kT} - 1 \right] \dots\dots\dots (15)$$

Avec $\eta_{sc} = V_{sc}^0 - V_{sc}$ la surtension imposée à l'électrode (semiconducteur)

V_{sc}^0 : courbure de bande à l'équilibre.

V_{sc} : courbure de bande sous polarisation.

En appliquant au semiconducteur type p une surtension positive (polarisation anodique), le courant augmente exponentiellement.

Lorsque η_{sc} est négative (polarisation cathodique), le courant tend vers une valeur constante J^0 , la jonction semiconducteur/électrolyte se comporte comme une diode Schottky (schéma.14).

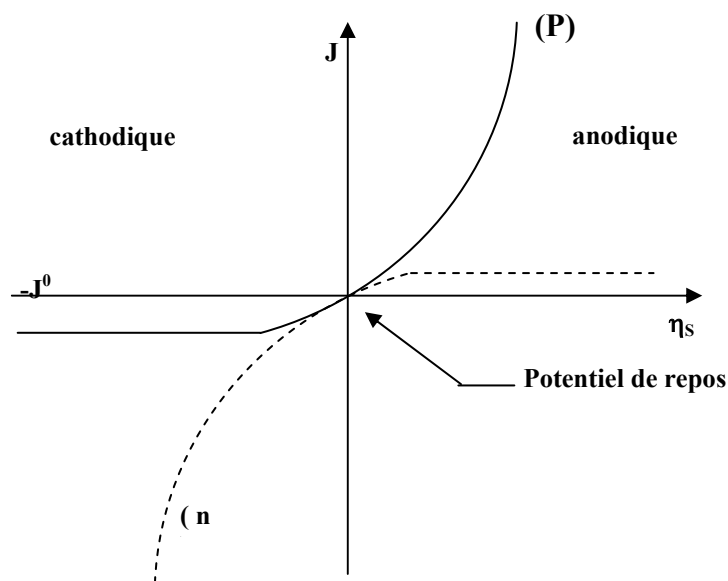


Schéma. 14: Courbes courant –tension de la jonction semiconducteur – Electrolyte

I. 4. 5. Transfert de charge à l'interface semiconducteur/Electrolyte sous Eclairage

La photoélectrochimie est l'étude des réactions sous illumination à l'interface semiconducteur/électrolyte, on peut aussi l'utiliser comme une technique de modification de surface d'une électrode semiconductrice [15,16].

I. 4. 5. 1. Création de paires électrons – trous:

Si on excite un matériau semiconducteur par des photons dont l'énergie $E = h\nu$ est supérieure à l'énergie du gap du semiconducteur E_g , on induit des transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction, ce qui amène à la création de paires électrons-trous. Les paires sont créées principalement, dans la zone de charge d'espace ou dans le volume. Les porteurs de charges créés dans la ZCE sont immédiatement séparés par le champ électrique régnant dans la ZCE. Les charges négatives (électrons) sont entraînées vers l'intérieur du semiconducteur et les charges positives (trous) vers la surface de l'électrode semiconductrice ou vers l'électrolyte (schéma.15).

Chaque paire créée se traduit par la circulation dans le circuit extérieur d'une charge élémentaire q . Le sens de cette circulation est celui du courant inverse « courant des porteurs minoritaires »; qui sont les trous dans notre cas. On appellera par la suite ce courant le photocourant. Sous lumière, on constate l'augmentation du courant des porteurs minoritaires (schéma.16)

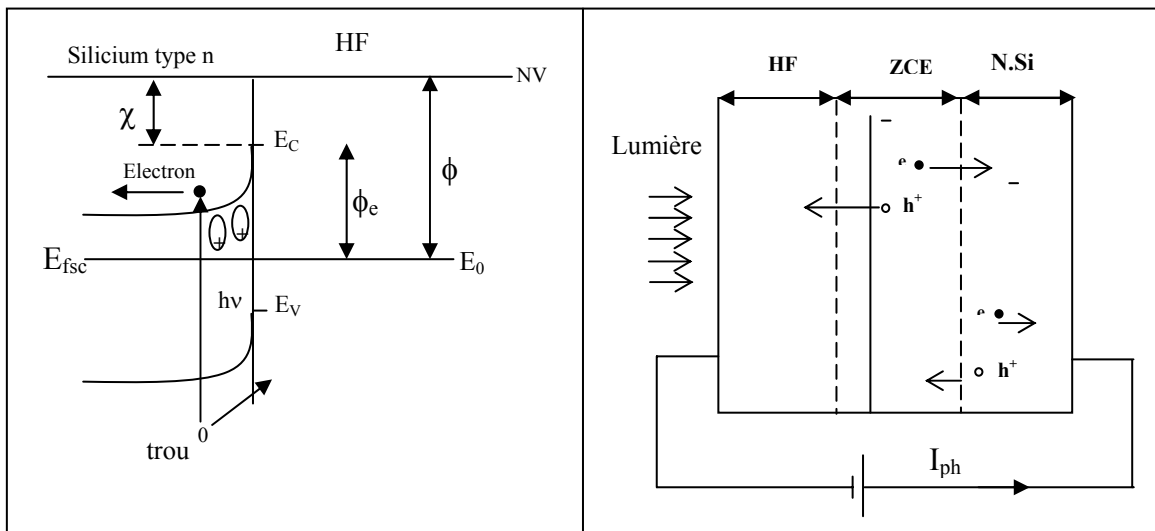


Schéma. 15: Diagramme de bandes de la jonction
Sous lumière

Schéma. 16: Jonction sous lumière

L'illumination du semiconducteur conduit donc à une perturbation des charges à l'interface et un nouvel équilibre s'installe sous l'effet de la lumière. En présence d'espèces redox en solution ayant des niveaux d'énergie E_{ox} et E_{red} permettant un transfert de charge entre le semiconducteur et l'électrolyte.

Deux cas se présentent :

1) **En circuit ouvert (schéma.17)** : La séparation des paires électrons - trous provoque l'apparition d'un photopotential V_{ph} qui diminue la courbure de bande dans le semiconducteur. L'expression de ce photopotential est donnée par :

$$V_{ph} \leq \left| \frac{E_{f(lum)} - E_{redox(obs)}}{e} \right| \dots\dots\dots (16)$$

2) **En circuit fermé (schéma.18)** : Chaque paire photocréée se traduit par la circulation dans le circuit extérieur d'une charge élémentaire. Les électrons d'un semiconducteur de type n qui atteignent la contre électrode métallique où ils réduisent les espèces oxydantes du couple redox en solution. Simultanément, les porteurs minoritaires (les trous) arrivent à l'interface semiconducteur/électrolyte où ils oxydent les espèces réductrices.

Dans le cas de la jonction n-Si/HF sous illumination, les porteurs de charges positives oxydent la surface du silicium entraînant sa décomposition car il n'y a pas de couple redox dans l'électrolyte HF.

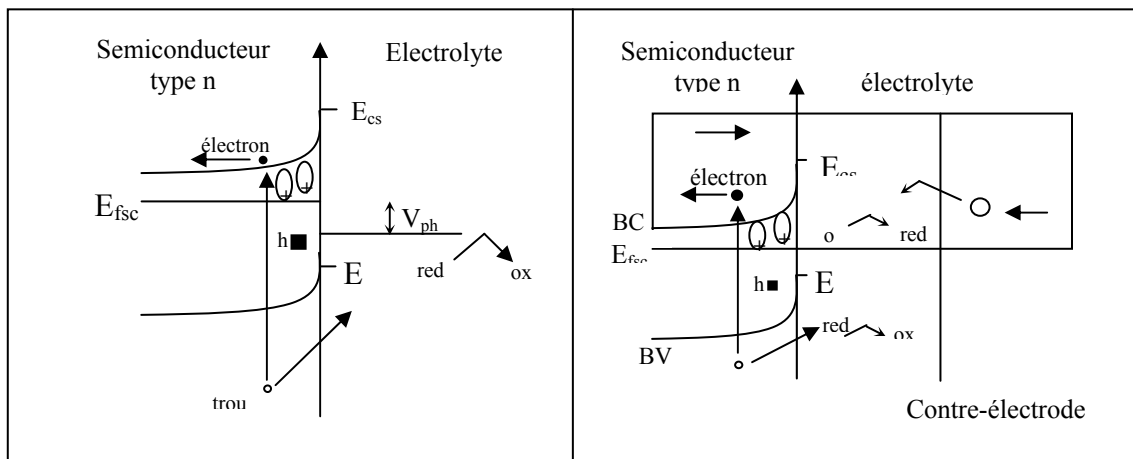


Schéma. 17: Schéma énergétique de l'interface SC/électrolyte en circuit ouvert sous illumination avec transfert de charges à l'interface et oxydation d'une espèce réductrice en solution

Schéma. 18: Jonction SC/électrolyte sous illumination avec une contre électrode

I. 4. 5. 2. Coefficient d'absorption et longueur de diffusion :

L'absorption de la lumière dans un matériau semiconducteur est régie par la loi de Beer-Lambert qui donne le flux lumineux transmis à une profondeur x en fonction du flux incident ϕ_0 (exprimé en nombre de photons par cm^2 et par seconde) $\phi(x) = \phi_0 \exp(-\alpha x)$.

Par absorption de la lumière, il y a génération de paires électron-trou dans une zone du SC correspondant à la profondeur de pénétration des photons. Cette distance est fonction de l'énergie des photons et est directement liée au coefficient d'absorption α_λ du matériau défini par :

$$\alpha_\lambda = \frac{4\pi k}{\lambda} \dots\dots\dots(17)$$

Où k est le coefficient d'excitation du semiconducteur et λ est la longueur d'onde des photons incidents.

La profondeur de pénétration α_λ^{-1} des photons traduit l'évolution de l'intensité du flux lumineux incident ϕ de la surface vers le matériau massif.

Le coefficient d'absorption α_λ est relié à la valeur d'énergie du gap E_g par la relation :

$$\alpha_\lambda = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{à } 0 \text{ K} \dots\dots\dots(18)$$

où A est une constante .

Dans le cas du semiconducteur Si à transition indirecte :

- $n = 1/2$ pour une transition permise
- $n = 3/2$ pour une transition interdite

Lorsque $\frac{1}{\alpha_\lambda} \gg W$ (W étant la largeur de la zone de charge d'espace), des porteurs sont photogénérés dans une zone où le champ E est nul. Le transport de ces charges vers la zone de charge d'espace peut néanmoins, se faire par diffusion.

On définit alors la longueur de diffusion des charges L_p , reliée à la durée de vie τ_p des trous par l'équation:

$$L_p = (D_p \tau_p)^{1/2} \dots\dots\dots(19)$$

D_p : le coefficient de diffusion des porteurs minoritaires exprimé en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

τ_p : la durée de vie des porteurs minoritaires en secondes.

I. 4. 5. 3. Expression du photocourant :

Le modèle de Gärtner [17] élaboré initialement pour les jonctions p-n ou semiconducteur /métal a été adapté aux jonctions semiconducteur/électrolyte par Tygai [18], puis par Ginley et Butler [19,20] et par Lemasson et Gautron [21,22].

Ce modèle ne tient compte que du courant lié à la génération des porteurs minoritaires pour un semiconducteur suffisamment dopé .

Il repose sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices qui permettent d'aboutir à une expression du photocourant très simple. Il présente un certain avantage pour la détermination des différentes caractéristiques du semiconducteur :

- La longueur de diffusion des porteurs minoritaires
- Le potentiel de diffusion des porteurs minoritaires
- Le potentiel de bandes plates
- L'énergie de la bande interdite
- La nature de la transition optique

D'après ce modèle simplifié le photocourant est dû à deux contributions :

- 1) Aux porteurs minoritaires créées dans la zone de charge d'espace est associé à une densité de courant notée J_{ZCE} .
- 2) A la diffusion des porteurs minoritaires est associé à une densité de courant de diffusion notée J_{diff}

La somme de ces deux contributions donne la densité du photocourant

$$J_{ph} = J_{ZCE} + J_{diff} \dots\dots\dots (20)$$

Pour un semiconducteur de type n, en négligeant les processus de recombinaison, on obtient une équation simplifiée du photocourant:

$$J_{ph} = -e\phi_0 \left[1 - \exp\left(\frac{-\alpha_\lambda W}{1 + (\alpha_\lambda L_p)}\right) \right] \dots\dots\dots (21)$$

La relation (21) montre implicitement, que J_{ph} dépend de trois paramètres majeurs :

- Les caractéristiques du semiconducteur (par l'intermédiaire de α_λ et ϕ_0)
- Les propriétés de transport des porteurs minoritaires (L_p)
- La densité en porteurs majoritaires et le potentiel de l'électrode (W).

De nombreuses améliorations ont été apportées à ce modèle, tenant compte des différents paramètres non considérés par Gärtner. Citons, entre autres les travaux de Wilson [23], Riess [24], Tomchick [25] et enfin Guibaldy [26] qui développèrent un modèle plus général dans lequel sont incluses les cinétiques de transfert de charge et les recombinaisons dans la région neutre ainsi que dans la zone de charge d'espace.

I. 4. 5. 4. Rendement quantique : Le rendement quantique η est défini comme le rapport du nombre de charges élémentaires collectées par la jonction au nombre de photons incidents.

$$\eta = \frac{J_{ph}}{\phi_0 q} = \left(1 - \exp\left(\frac{-\alpha_l W}{1 + L_p \alpha_l}\right) \right) \dots \dots \dots (22)$$

CHAPITRE I :

Dispositifs de réalisation et techniques de caractérisation

En premier lieu, nous décrivons les différents systèmes d'électrolyse utilisés pour la réalisation de couches poreuses.

Les caractérisations de ces couches ont été faites grâce à des appareils dont nous détaillerons les principes.

I.1 Confection de l'électrode

I. 1. 1. Introduction :

La qualité et la reproductibilité des mesures de caractérisation effectuées sur une électrode de silicium dépendent fortement de l'état de surface. Il est donc fondamental de disposer d'une surface chimiquement propre, les propriétés électriques et la stabilité des matériaux semiconducteurs sont considérablement affectées par les contaminants introduits lors de multiples étapes intervenant dans le processus de fabrication des substrats .

Les couches de silicium poreux ont été réalisées à partir de plaquettes de silicium monocristallin de type p, dopées au bore, d'orientation (100), de différentes résistivités, découpées dans des lingots obtenus par tirage Czochralski. Ces plaquettes ont une épaisseur voisine de 400 μm .

I. 1. 2. Préparation des échantillons :

a) Nettoyage des échantillons :

Les échantillons de silicium sont découpés sous forme carrée de $1 \times 1 \text{cm}^2$ mais avant leurs utilisations, nous avons procédé à des opérations de nettoyage afin d'éliminer certaines couches d'oxydes et d'impuretés. Cette étape consiste en un dégraissage dont le processus est décrit ci-dessous et l'ordre dans lequel sont énumérés les solvants est très important :

- Trichloroéthylène chauffé pendant 15 min.
- Acétone chauffé pendant 5min.
- Rinçage abondant à l'eau désionisée H_2O (DI)
- Séchage à l'air comprimé.

b) Montage des électrodes:

On terminera la préparation par monter ces échantillons sur des tiges métalliques (en cuivre) à l'aide de la pâte d'argent. Un contact arrière doit être réalisé au préalable, en déposant un mélange eutectique Indium-Gallium (In-Ga), l'ensemble est ensuite enrobé d'une résine (époxy) résistante aux acides.

Enfin, juste avant chaque expérience, l'électrode est plongée dans une solution de HF, 10 à 20%, pendant une minute, afin d'éliminer l'oxyde natif en surface.

Une bonne préparation de l'électrode est nécessaire pour obtenir une surface dépourvue de couches indésirables, qui peuvent perturber la face active de l'électrode, ceci permet aussi d'obtenir une bonne jonction semiconducteur/électrolyte.

I. 2. Etude des dispositifs de réalisation

I. 2. 2. Le montage à trois électrodes :

I.2. 2. 1. Description de la cellule électrochimique :

La cellule d'électrolyse est une cuve rectangulaire représentée schématiquement par le schéma 1.

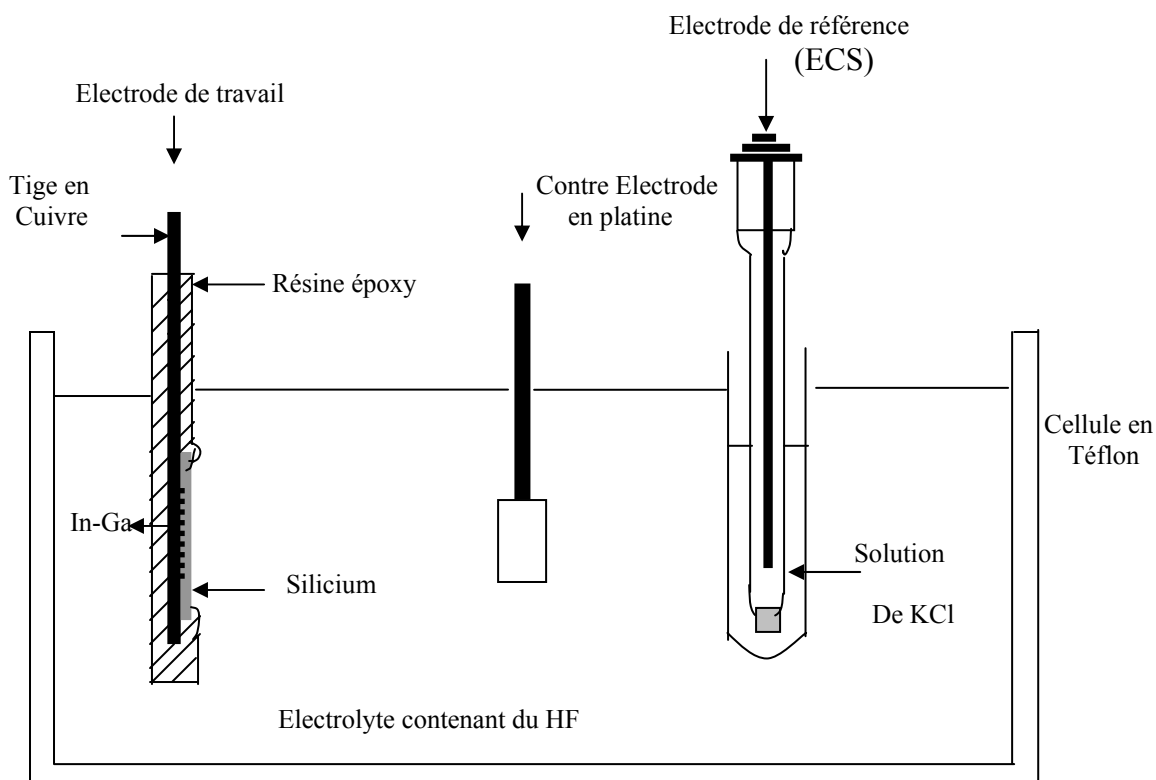


Schéma. 1: Montage à trois électrodes

I.2. 2. 2. Description de la cellule photoélectrochimique :

Pour nos études sous éclairement, nous avons utilisé une cellule photoélectrochimique. Elle est constituée d'une enceinte rectangulaire en téflon, dans le fond de cette enceinte, un trou circulaire de diamètre 0.8 cm a été réalisé, sur le bord de ce trou à l'extérieur de la cellule repose un joint torique. La face avant de la cellule contient une fenêtre en plexiglas qui résiste à l'acide fluorhydrique.

Le silicium qui est l'électrode de travail présente deux surfaces; la surface polie miroir, dite avant, est plaquée contre le joint, c'est la surface qui réagit avec l'électrolyte. Sur l'autre surface non polie, dite aussi surface arrière, est étalée une couche d'alliage indium gallium (InGa) qui forme avec le silicium un contact ohmique. Un système de pression assuré par l'intermédiaire d'un ressort tient la plaque de cuivre et par conséquent l'électrode de travail contre le joint pour assurer une bonne étanchéité. A côté de l'électrode de travail plonge un pont rempli d'une solution saturée de KCl qui est un conducteur ionique. Ce pont relie l'électrolyte à l'électrode de référence (électrode au calomel saturé).

De l'autre côté, une électrode de platine est immergée dans l'électrolyte, c'est une électrode inerte pour assurer uniquement l'échange électronique.

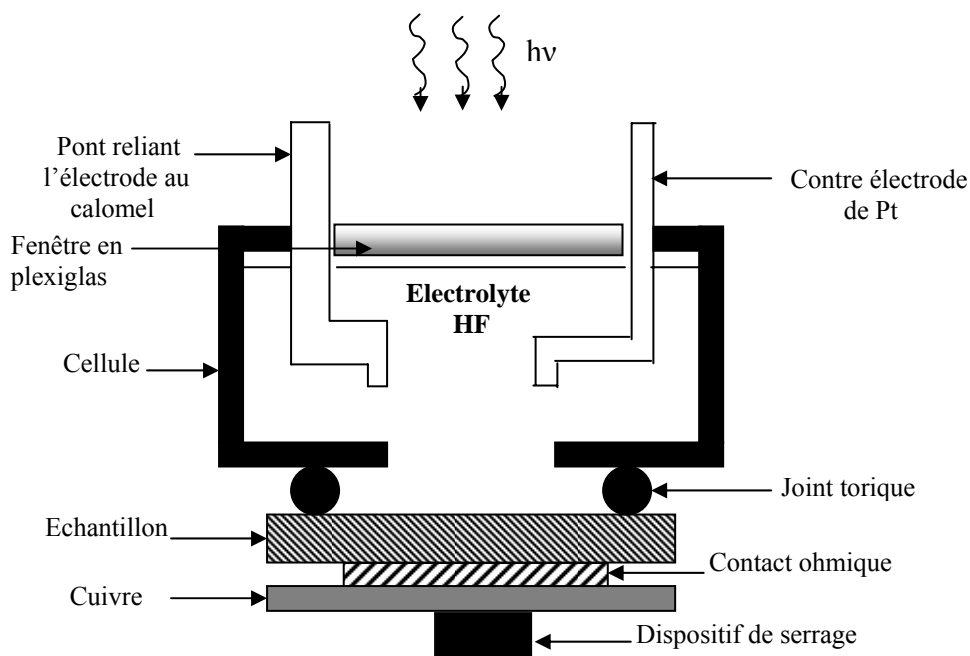


Schéma. 2: La cellule photoélectrochimique utilisée pour un éclairage frontal

D'autre part pour effectuer l'éclairage sur la face arrière nous avons utilisé une autre cellule photoélectrochimique schématisée ci-dessous :

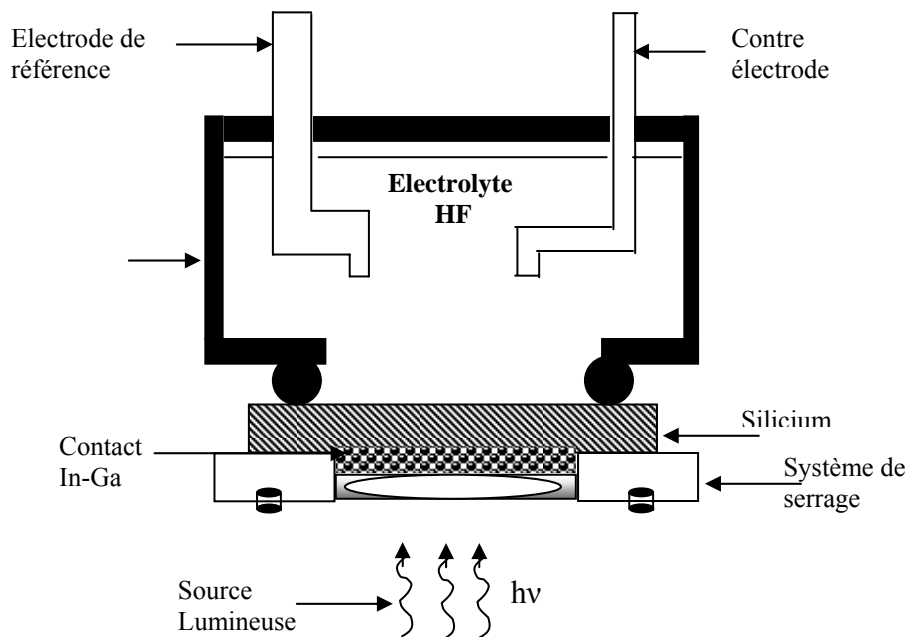


Schéma. 3: La cellule photoélectrochimique utilisée pour un éclairage par la face arrière

Les trois différentes cellules électrochimique sont constituées de :

★ L'électrode de travail (W) :

Elle est définie par l'échantillon étudié. Dans notre cas, c'est du silicium monocristallin de type p.

★ l'électrode de référence

Elle permet de déterminer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrolyte. Son rôle est de maintenir le potentiel de référence constant. Pour cela, elle ne doit pas être traversée par un courant, en conséquence, elle doit avoir une résistance très élevée. La référence que nous avons employée est celle dite au calomel saturé (ECS).

★ La contre-électrode

Afin que l'électrode de référence garde un potentiel constant par rapport à l'électrolyte, il est donc nécessaire d'utiliser une contre-électrode qui doit être inerte afin que le passage d'un courant ne modifie pas la composition de l'électrolyte. Dans notre cas, nous avons utilisé une électrode en platine.

I. 2. 3. Caractéristique courant-tension (I-V) :

Le système de mesure de la caractéristique courant-tension (schéma.4) est constitué d'un potentiostat, qui permet :

- ❖ D'impulser ou de faire varier la tension aux bornes de l'électrode de travail.
- ❖ De mesurer le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode.
- ❖ De mesurer la tension entre l'électrode étudiée et l'électrolyte dans lequel elle est immergée .

Le potentiostat est relié à un système d'acquisition qui contient un logiciel (LAB VIEW), qui permet de tracer les caractéristiques I(V), I(t), V(t).

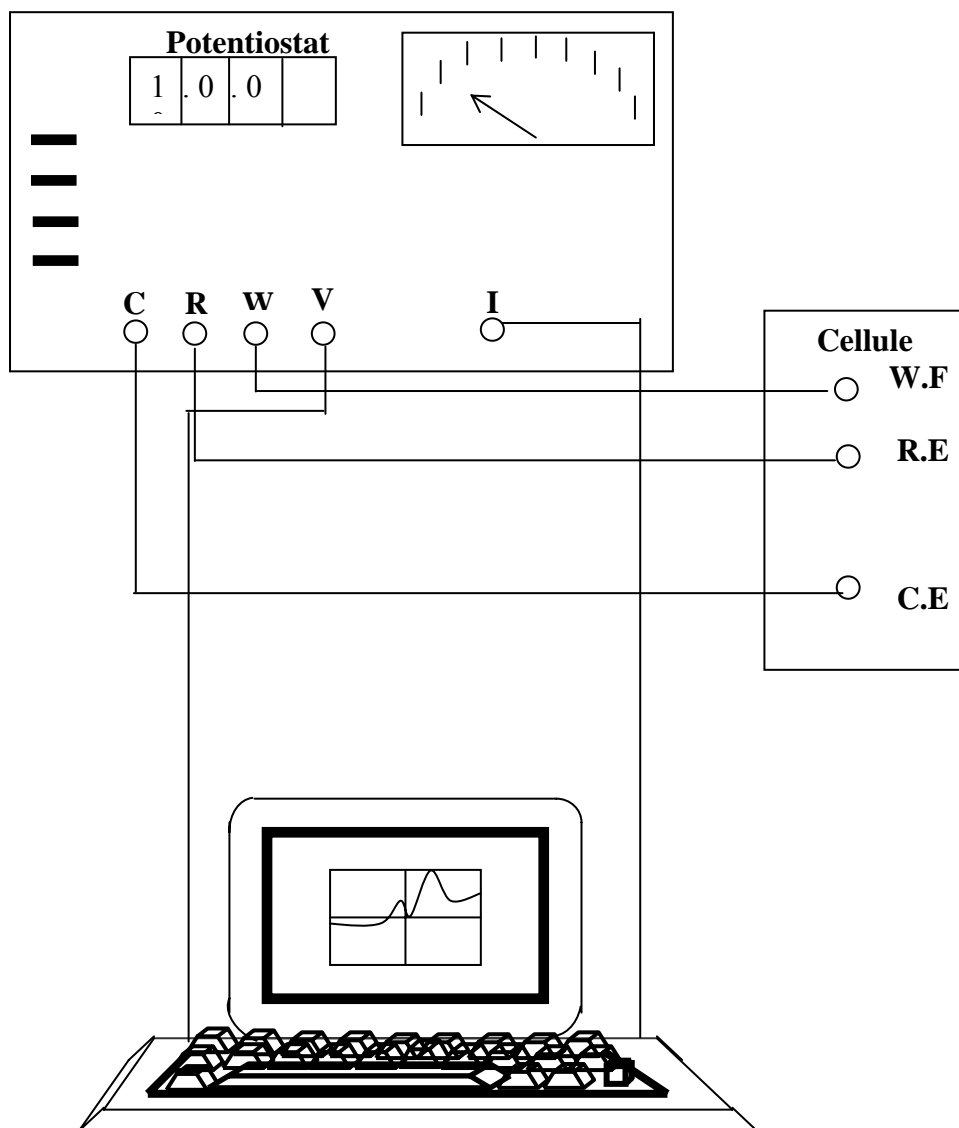


Schéma. 4: Le montage de la mesure de la caractéristique I-V de la jonction SC/électrolyte à l'obscurité

Les caractéristiques I-V réalisées sous éclairage ont été effectuées grâce au montage illustré sur le schéma 5.

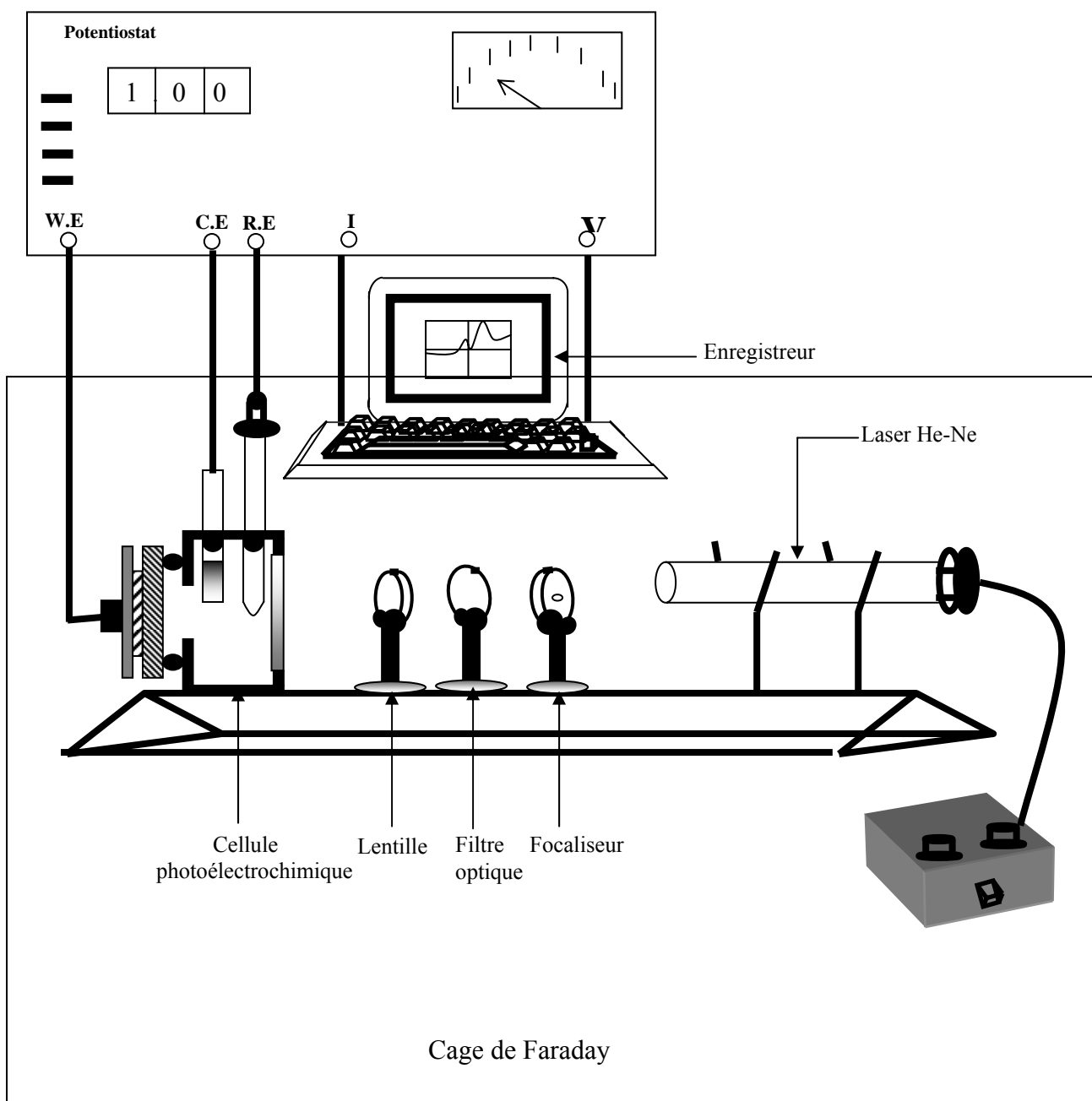


Schéma. 5: Le montage de la caractéristique I-V sous éclairage

Nous avons utilisé une lentille afin de focaliser le faisceau lumineux sur l'échantillon pendant l'anodisation.

I. 2. 4. Mesures d'impédances

I. 2. 4. 1. Mesure de la résistivité de l'électrolyte :

Le système de mesure est constitué d'une détection synchrone qui permet d'appliquer une tension et la faire varier entre les deux électrodes de platine de surface 1 cm^2 , séparées par l'électrolyte, d'un ampèremètre qui permet de mesurer le courant circulant entre les deux électrodes de platine. En appliquant la relation de la résistance on obtient la résistivité.

$$R = \rho \frac{L}{S} \dots\dots\dots (1)$$

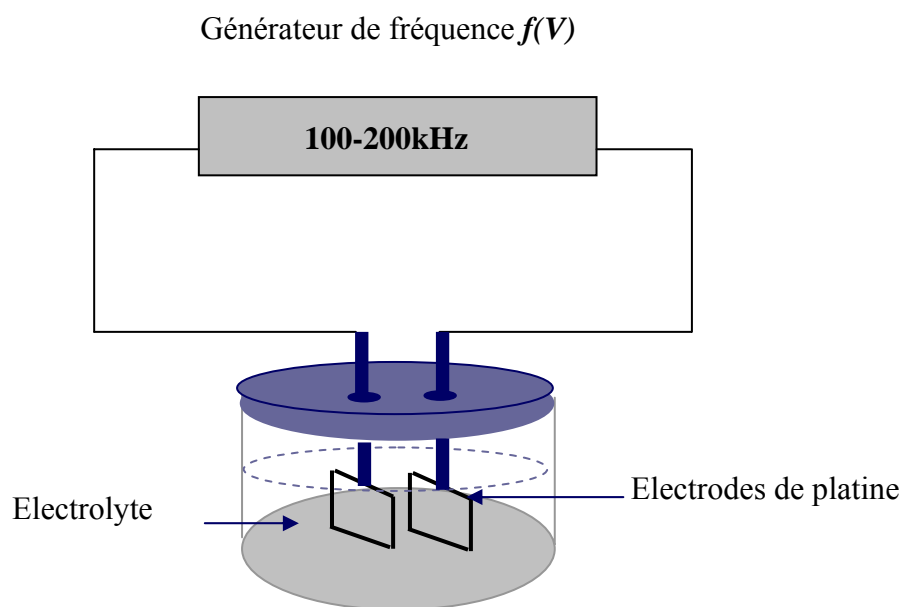


Schéma. 6: Le montage de mesure de la résistivité de l'électrolyte

I. 2. 4. 2. Mesure de capacité de la jonction

La valeur du potentiel de bandes plates peut être obtenue à partir de la capacité différentielle de la jonction .

La capacité de la jonction électrochimique varie avec le potentiel appliqué V selon la relation de Mott-schottky :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_s e N_A} \left(V + V_{bp} - \frac{KT}{e} \right) \dots\dots (2)$$

ϵ_0 : $8,6 \cdot 10^{-14}$ Fcm⁻¹ est la permittivité du vide

ϵ_s : 11,8 est la constante diélectrique du silicium

$e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ est la charge de l'électron

N_A est la concentration d'impuretés accepteurs

V_{bp} est le potentiel de bandes plates obtenu par extrapolation de la droite $C^{-2} = f(V)$ à $C^{-2} = 0$

N_A est déterminé à partir de la pente de la droite $C^{-2} = f(V)$.

a) Principe de la mesure:

L'exploitation de la relation de Mott-schottky pour une jonction semiconducteur/électrolyte, permet de déterminer le potentiel de bandes plates et la concentration des porteurs des échantillons de silicium. Il nous a paru intéressant de suivre l'évolution de ces deux valeurs lorsque l'échantillon subit différents traitements car cela nous apporte des renseignements importants sur l'interface silicium-électrolyte ainsi que sur la situation des bandes d'énergie (bande de valence, bande de conduction).

La méthode consiste à mesurer la capacité de la zone de charge d'espace en fonction de la polarisation imposée au semiconducteur.

On impose une tension continue V à l'aide d'un potentiostat et une tension \tilde{V} alternative de fréquence $\omega = 2\pi f$ et de tension efficace de l'ordre de 15 mV au moyen d'un générateur de signaux alternatifs.

Le potentiostat superpose les deux tensions et applique $V + \tilde{V}$ à l'électrode de travail. Une détection synchrone détermine la composante alternative du courant \tilde{I} en quadrature de phase avec le signal alternatif \tilde{V} . Cette composante \tilde{I} est reliée à \tilde{V} par la relation suivante:

$$\tilde{V} = \frac{\tilde{I}}{C\omega} \dots\dots\dots (3)$$

Cette relation permet de déduire la capacité C à différents potentiels et donc $1/C^2$. La courbe $1/C^2$ en fonction de la polarisation continue V permet de déduire la concentration des porteurs et le potentiel de bandes plates.

b) Appareillage :

Au montage potentiostatique s'ajoute une détection synchrone, un générateur de tension alternatif à fréquence variable, une table traçante pour tracer $I(V)$ et par conséquent $C(V)$. Le schéma de montage global utilisé pour cette mesure est représenté sur le schéma 7

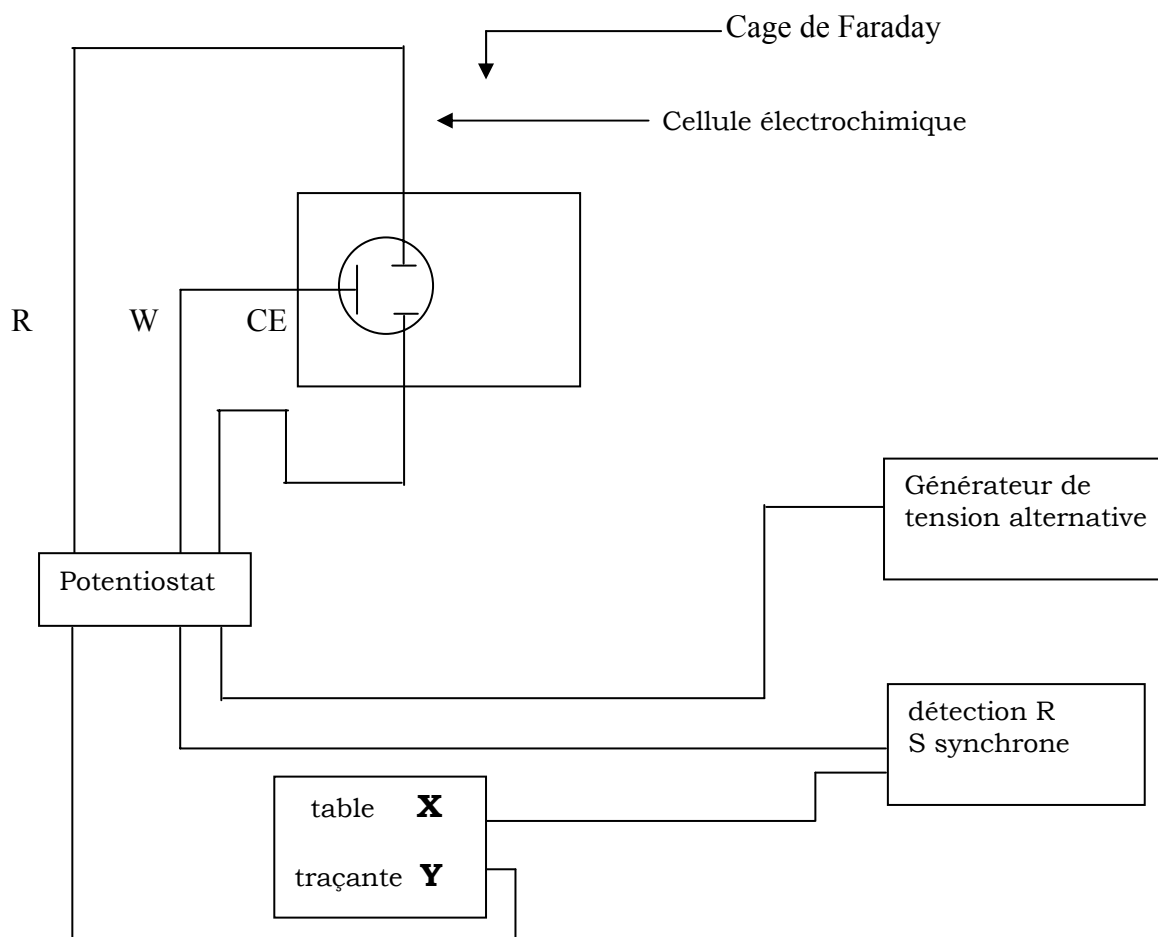


Schéma.7: Le montage utilisé pour les mesures de la capacité différentielle

I. 3. Techniques de caractérisation:

Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser la surface du silicium après l'attaque par l'acide fluorhydrique.

On peut ranger ces techniques en trois catégories :

I. 3. 1. Caractérisation par microscope électronique à balayage(MEB) :

a) Principe :

Le faisceau primaire est un faisceau d'électrons. Les électrons primaires ont une énergie E_p et une intensité I_p . En pénétrant dans la matière cible, les électrons produisent des ionisations et libèrent des électrons. Ces électrons appelés électrons secondaires peuvent à leur tour produire de nouvelles ionisations.

Ces électrons de faible énergie peuvent être utilisés pour former une image servant à visualiser la surface de l'échantillon. Ce sont ces électrons que l'on utilise pour l'observation en microscopie électronique à balayage de la surface de nos échantillons.

Dans le bâti du MEB règne un vide secondaire, le faisceau d'électrons primaires est produit par un canon à électrons mis en forme par des lentilles puis focalisé sur la surface de l'échantillon. Les informations détectées lors de l'interaction se présentent sous forme d'émission électronique, elle apporte une connaissance sur la topographie de la surface de l'échantillon.

Le MEB permet aussi de déplacer le point d'impact de la sonde sur la surface de l'échantillon et d'afficher sur l'écran d'un tube cathodique l'intensité détectée sous forme d'une image électronique, représentant avec un agrandissement réglable la cartographie de l'intensité détectée.

b) Appareillage:

Dans notre travail, nous avons utilisé deux sortes de microscopes électronique à balayage le premier est le microscope Philips XL 30 ESEM situé au niveau du CRNA (centre de recherche nucléaire d'Alger) et l'autre le microscope JEOL JSM-6360LV situé au niveau du CDTA (centre de développement des technologies avancées)

Ils comprennent:

- Une enceinte étanche dans laquelle on peut obtenir un vide secondaire (10^{-5} à 10^{-6} torr).
- Les pompes à vide primaire et une pompe à diffusion pour le vide secondaire.
- Un canon à électrons contenant le filament.
- Des lentilles (objectifs) et des diaphragmes.
- Un port échantillon et des détecteurs

I. 3. 2. Caractérisation physico-chimique :

I. 3. 2. 1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier:

Afin de suivre l'évolution de la surface du silicium avant et durant les différentes phases de l'attaque chimique, nous avons utilisé le spectromètre THERMO NICOLET NEXUS.

a) Définition: la spectroscopie à transformée de Fourier est une technique initiée par Michelson à la fin du XIX siècle.

L'intérêt de cette technique est l'utilisation de toute l'énergie délivrée par la source lumineuse. De plus, il n'existe qu'une partie mécanique en mouvement et le spectre peut être obtenu en quelques secondes contre quelques minutes .

En spectroscopie dispersive où les différents éléments spectraux sont analysés séquentiellement, l'échantillon est placé en travers de la trajectoire du faisceau infrarouge. Par suite, les fréquences de la radiation infrarouge absorbée et l'intensité de l'absorption est fonction de la composition chimique de l'échantillon.

Donc le faisceau IR (combiné) interagit avec l'échantillon. Certaines fréquences peuvent être absorbées ou partiellement absorbées et comme résultat le faisceau qui sort de l'échantillon est différent du faisceau incident.

b) Préparation de l'échantillon:

Dans notre cas l'échantillon ne nécessite pas une préparation. On le place après l'attaque, sur le port échantillon.

I. 3. 2. 2. La microanalyse EDS (Energy Dispersion spectrometry) :

a) Principe:

Cette technique présentée par CASTING en 1951 permet de déterminer la concentration des éléments présents, dans un volume de matière très réduit. Son principe est fondé sur l'exploitation du rayonnement X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons localisé à la surface. La plupart des MEB sont équipés de détecteurs de rayons X qui permettent de faire l'analyse qualitative et quantitative ponctuelle des échantillons. Pour recueillir les rayons X émis par le faisceau lors de son impact sur l'échantillon, on utilise deux sortes de détecteurs : soit le détecteur à monocristaux qui est utilisé en sélection de longueur d'onde (Wave Length Dispersion Spectrometry WDS), soit le détecteur à diode Si-Li à dispersion en énergie (Energy Dispersion Spectrometry EDS).

Les spectromètres à dispersion en énergie utilisent une diode Li-Si qui permet de faire l'acquisition instantanée et immédiate de l'ensemble du spectre sur un analyseur multicanal d'où un gain de temps pour la reconnaissance qualitative des éléments présents. La précision peut être améliorée par des temps d'acquisition longs qui permettent d'optimiser les résultats suivant la précision escomptée. Dès que l'on a le spectre, il est facile d'effectuer l'analyse qualitative de l'échantillon en repérant la position en énergie des raies caractéristiques d'émission correspondant à des niveaux d'énergie dont les tables donnent la nature de l'élément chimique concerné.

b) Appareillage :

Les analyses qualitatives et quantitatives de contrôles sont effectuées par la sonde électronique du microscope qui utilise l'émission de rayons X de l'échantillon.

Les rayons X sont captés par un détecteur Li-Si disposé dans le microscope, l'acquisition des spectres des rayons X et le calcul des concentrations est faite par traitement informatique qui se base sur l'analyse X en dispersion d'énergie. Les deux microscopes utilisés pour l'analyse des échantillons sont le microscope Philips XL 30 ESEM et le microscope JEOL JSM-6360LV.

I. 3. 3. Caractérisation optique:

I. 3. 3. 1. Mesure de réflexion totale :

a) Principe :

Pour accéder à la réflexion totale, nous avons utilisé le spectromètre CARY 500 VARIAN UV-VIS-proche IR de modèle U-4001 qui permet des mesures d'absorption, de transmission et de réflexion totale dont la longueur d'onde λ est comprise entre 175 et 3300 nm.

Il est doté de deux détecteurs l'un est un photomultiplicateur PMT R298, et l'autre au sulfure de plomb PbS.

Ce spectrophotomètre est équipé de deux sources lumineuses la première est une lampe à arc au deutérium (U.V), la deuxième est une lampe à halogène de tungstène (visible-proche infrarouge).

b) Appareillage :

La sphère d'intégration est l'accessoire indispensable aux mesures des propriétés optiques des matériaux. Il permet en effet de prendre en compte la totalité de la lumière transmise (ou réfléchi) de façon spéculaire ou de façon diffuse, les deux sont souvent présentés lorsqu'on a affaire à des matériaux semi transparents ou opaques.

Cet accessoire se place au niveau du compartiment échantillon. Il est constitué de deux demi sphères jointes recouvertes intérieurement d'une couche très réfléchissante (excellente) (Ex : sulfate de Ba). Les détecteurs sont positionnés à l'intérieur de deux sphères de façon à ne jamais recevoir de lumière de façon directe.

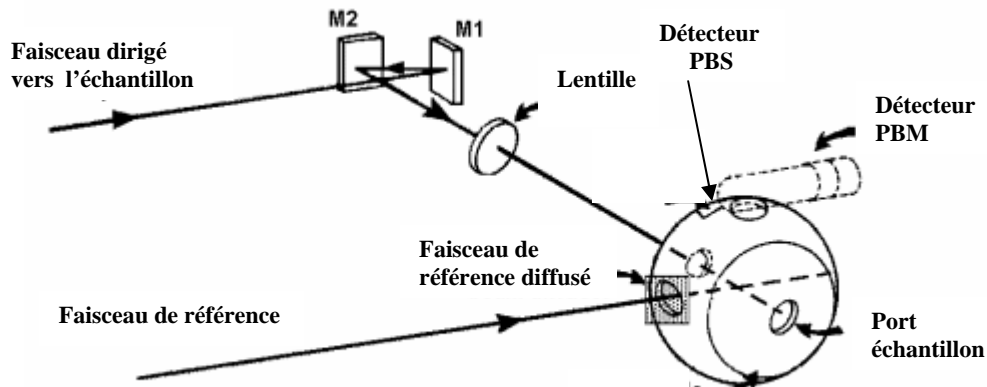


Schéma. 8: Les accessoires utilisés pour les mesures de réflexion

I. 3. 3. 2. Photoluminescence :

a) Principe : La photoluminescence consiste à analyser la radiation optique émise par un semiconducteur en réponse à une excitation lumineuse qui met le système hors équilibre. La luminescence est donc un processus de recombinaison. L'intensité de la lumière émise est proportionnelle au taux de recombinaisons radiatives $U(x)$. A une distance x de la surface, $U(x)$ est de la forme :

$$U(x) \propto N_d(x) \delta_p(x) \dots \dots \dots (4)$$

Où $N_d(x)$ est la concentration en électrons à l'équilibre et $\delta_p(x)$ la concentration excédentaire en trous. $\delta_p(x)$ résulte de la différence entre les porteurs excédentaires photogénérés et ceux perdus par recombinaison simple dans le semiconducteur et à la surface.

La photoluminescence est un outil efficace pour étudier les différentes transitions optiques du matériau (bande à bande mais aussi avec les centres de recombinaison situés dans la bande interdite).

b) Appareillage :

Les spectres de photoluminescence ont été réalisés grâce au spectromètre de photoluminescence PERKIN-ELMER, ce dernier existe au niveau du laboratoire de photoluminescence situé au niveau du CRNA.

L'excitation est effectuée par une lampe à Xe (20 Kw/ 8 μ s) qui permet de travailler dans la région de longueurs d'onde de 200 à 800 nm.

CHAPITRE II :

Interface Silicium/Electrolyte

II. 1. Description des processus électrochimiques :

On peut distinguer deux types de phénomènes dans les réactions électrochimiques:

- Transport des espèces entre solution et électrode
- Processus se déroulant sur ou au voisinage immédiat de l'électrode qui se décomposent en :
 - ◆ Transferts de charge (souvent en plusieurs étapes quand il y a plusieurs électrons échangés)
 - ◆ Réactions chimiques associées (complexation, transfert de protons, etc..)
 - ◆ Phénomènes de surface (adsorption, croissance de couche cristalline, etc..)

Il est aujourd'hui établi que la jonction Si/électrolyte est analogue à la jonction Si/métal, c'est à dire qu'elle se comporte comme une diode Schottky.

II. 1. 1. Caractéristiques courant-tension du silicium en milieu aqueux:

De nombreux travaux sur le comportement voltampérométrique du silicium en milieu aqueux acide fluorhydrique (HF), à l'obscurité pour le type p et le type n⁺, et sous éclaircissement pour le type n ont été entrepris.

a) A l'obscurité pour le type p et n⁺ : la dissolution anodique exige la présence des trous (h⁺) à la surface du semiconducteur. Pour le silicium de type p, la conduction s'effectue par les trous et donc à l'obscurité.

La figure 1 représente l'allure des caractéristiques courant-tension (J-V) des jonctions Si-p/HF et Si-n/HF, à l'obscurité et sous éclaircissement, obtenues par Chazalviel et al [27], où le potentiel de l'électrode est exprimé par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS).

Sous polarisation cathodique, la densité du courant d'obscurité est faible, pSi(a). Sous illumination, il apparaît un photocourant pSi(b) correspondant au flux d'électrons photogénérés et collectés par la jonction.

Sous polarisation anodique, il se produit une dissolution qui est due à une réaction électrochimique.

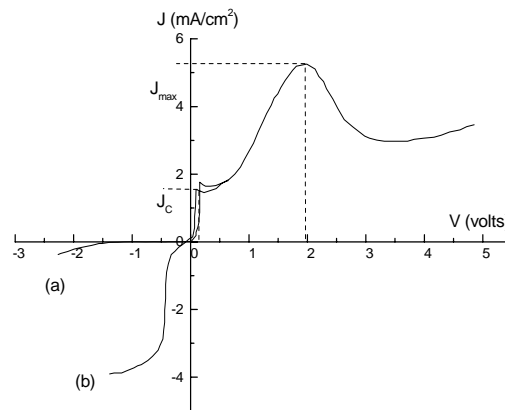


Fig. 1: Caractéristique $J(V)$ de l'interface Si/HF (0.2M) du silicium de type p, (a) à l'obscurité, (b) sous illumination

D'après la courbe, il existe trois régimes distincts :

Pour des faibles valeurs du potentiels $V_{app} < 0.2V$ /ECS ou ($J < J_c$), la densité du courant augmente très rapidement avec le potentiel.

Dans cette zone, il y a la dissolution du silicium, donnant lieu à la formation du silicium poreux.

Dans le cas d'un semiconducteur comme le silicium, le courant est proportionnel à $\exp(qV/kT)$, ce qui se traduit par l'expression de *Tafel* :

$$V_{appl} = a + b \log(I) \dots \dots \dots (23)$$

C'est à dire par une pente linéaire de la caractéristique $V = f(\log(I))$ égale à 60mV par décade .

La figure 2 présente les résultats obtenus par Zhang et al qui ont montré que le comportement du silicium de type p, p⁺ et n⁺ suit l'expression de Tafel dans ce domaine de potentiels [28].

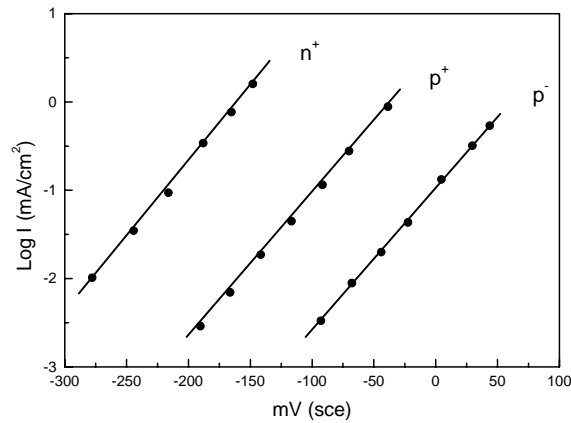


Fig. 2: Logarithme du courant anodique en fonction du potentiel appliqué pour des échantillons de silicium de type p⁺, p et n⁺ en contact avec la solution de HF1%. [28]

A des potentiels appliqués plus importants ($0.2V < V_{\text{appl}} < 2V / \text{ECS}$ ou ($J_c < J < J_{\text{max}}$) le courant augmente moins rapidement avec le potentiel. La réaction est limitée soit par le transport des réactifs de la solution vers la surface de l'électrode, soit par la cinétique des réactions. Il en résulte une pente plus faible de la caractéristique J(V); les conditions à la surface de l'électrode sont les suivantes: Les trous s'accumulent et la solution est appauvrie en HF.

On observe alors un changement du mode de dissolution qui se traduit par la croissance d'une couche d'oxyde passivante. La morphologie créée par la dissolution change totalement. La surface devient plane, car la dissolution se produit préférentiellement au niveau des protubérances de la surface, la concentration en HF y étant plus élevée que dans les dépressions. On appelle ce processus l'électropolissage .

La transition entre les deux premiers régimes de dissolution se traduit par une densité de courant critique (J_{crit}) qui est observable par un pic et un changement de pente de la caractéristique J-V; p-Si, à $V_{appl} = 0.2V / ECS$; (Fig.1); c'est une phase dite « pitting ». Pour des potentiels appliqués très anodiques ($V_{appl} > 2V / ECS$), la densité de courant diminue puis augmente à nouveau avec le potentiel, ce qui correspond au claquage diélectrique de la couche d'oxyde. Au niveau du second pic, la valeur de la densité du courant est maximum (J_{max}).

Les résultats obtenus par Etman et al [29] montrent que dans ce domaine de potentiel, la densité du courant décrit des oscillations stables .

L'existence du second pic a été attribuée par certains auteurs à différents types d'oxydes créés à la surface, qui seraient fonction du potentiel ou de la densité de courant.

b) Sous lumière pour le type n :

La dissolution anodique dans l'obscurité du silicium de type n est impossible, la densité du courant (dit d'obscurité) mesurée étant quasi nulle (Fig.3a). Cependant, la dissolution du silicium de type n nécessite un apport de trous à travers l'éclairement. La caractéristique J-V pour le silicium de type n dépend fortement de l'intensité de l'illumination qu'on peut lui imposer (Fig.3).

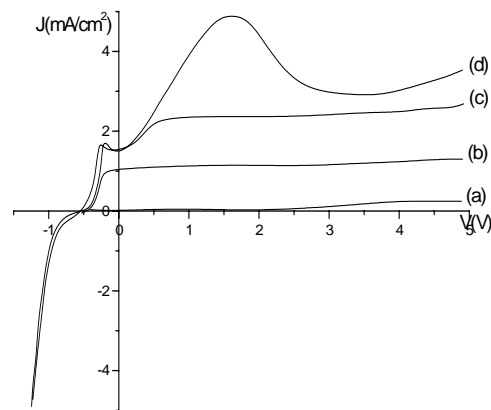


Fig. 3: Caractéristique $J(V)$ de l'interface Si/HF (0.2M) silicium de type n, (a) à l'obscurité, (b, c, d) sous illumination d'intensité croissante (électrode de référence au calomel saturé).

Plus précisément, comme le montre la figure 4 sur laquelle sont représentées des caractéristiques J-V typiques, obtenues dans l'obscurité sur des électrodes de silicium de type n de différents dopages. Le potentiel de seuil (à partir duquel le courant d'obscurité croît brutalement marquant ainsi le début de formation du silicium poreux) se déplace d'une manière significative (plusieurs volts) vers les fortes valeurs positives à mesure que le niveau de dopage diminue.

Une telle sélectivité avec le niveau de dopage n'est pas rencontrée avec les matériaux de type p; tout au plus observe-t-on un déplacement de l'ordre de la centaine de millivolt par ailleurs.

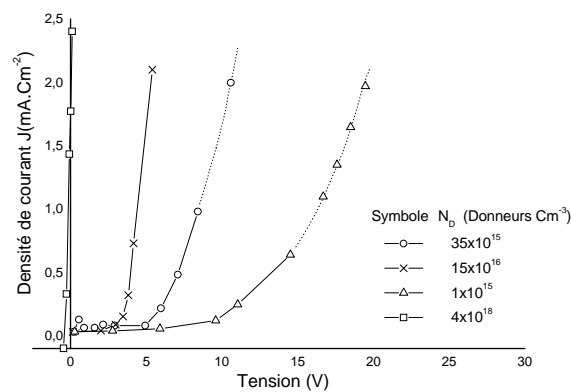


Fig. 4: Caractéristiques $I(V)$ pour des électrodes de silicium de type n de différents dopages d'après M.J.J. Theunissen [30]

Pour des intensités lumineuses relativement faibles, l'intensité du photocourant ne dépend pratiquement pas du potentiel de sorte que le régime d'électropolissage n'est toujours pas atteint alors que la formation du poreux peut être déjà rendue possible. Aux très fortes intensités lumineuses (quelques dizaines de mW/cm^2) l'allure de la courbe $J(V)$ est totalement similaire à celles obtenues pour des substrats p, p⁺ ou n⁺ et l'on retrouve une description identique des différents régimes.

Ces résultats suggèrent que l'un des aspects fondamentaux de la formation des couches poreuses dans le silicium est lié au mécanisme de transfert de charge, en l'occurrence les trous (h^+), à l'interface Si/ électrolyte durant le processus électrochimique.

Ainsi, la présence des trous apparaît indispensable dans l'étape d'oxydation des atomes de Si de surface, étape au cours de laquelle ils agissent comme des agents oxydants pour les liaisons de surface (ils viennent briser les liaisons Si-Si de la surface).

En ce qui concerne le silicium de type n, la polarisation « inverse » tend à créer une zone désertée (zone de charge d'espace, ZCE) par les porteurs majoritaires (les électrons) au niveau de l'interface Si/électrolyte constituant ainsi une barrière au flux de courant. En développant l'analogie avec les contacts solides type de jonction p/n ou Schottky (métal/SC) (voir l'annexe), Theunissen [30] fut le premier à envisager que le transfert de charges à l'interface n-Si/électrolyte n'est possible que si le champ électrique maximum à la surface est supérieur au champ électrique nécessaire pour obtenir le claquage de la jonction (inversion des populations e^- et h^+).

Ainsi, dans le cas du matériau dégénéré, n^+ , la largeur W de la ZCE (qui est inversement proportionnelle à la racine carrée de la concentration de dopants) est relativement petite (de l'ordre de la centaine d'angströms) et la hauteur de barrière y est importante, de sorte qu'il y règne un très fort champ électrique qui s'oppose à tout flux de courant. Cependant, pour des surtensions « inverses » suffisantes, le champ électrique dans la ZCE devient si grand qu'il provoque le « claquage » de la jonction pour lequel on voit apparaître à la surface du semiconducteur déplétée une zone dite d'inversion (forte concentration de h^+ minoritaire).

Le champ électrique devient en effet capable de briser des liaisons de valence entre atomes de silicium libérant ainsi un e^- et un h^+ qui sont immédiatement balayés par le champ électrique ce qui provoque une augmentation du courant « inverse ».

Dans le cas du matériau n faiblement dopé, non-dégénéré, la zone est beaucoup plus large (environ 100 fois plus grande que celle des matériaux dégénérés) et le champ plus faible. Pour atteindre le régime de claquage et injecter des trous vers l'électrolyte, il faut alors imposer une surtension beaucoup plus grande (supérieure à 10volts).

Précisons qu'alors la circulation d'un courant est due à un effet d'avalanche. Une autre méthode consiste à éclairer le matériau.

Chaque photons incident d'énergie au moins égale au gap de la bande interdite ($\sim 1.12\text{eV}$), crée une paire (e^-h^+) qui, si elle est générée dans la zone désertée sera balayée par le champ électrique. Cependant, l'application d'une surtension sera indispensable pour assurer un champ électrique suffisant afin de réduire la probabilité de recombinaison des porteurs entre eux ou éventuellement avec les états électroniques introduits dans la bande interdite par des défauts de surface.

Ainsi, pour une intensité lumineuse donnée, à mesure que la surtension appliquée est augmentée, cette probabilité décroît de sorte que le photocourant augmente .

Au delà d'une valeur critique de la surtension (V_{crit}) le champ électrique est tel que tous les porteurs photogénérés sont effectivement collectés de sorte que le photocourant obtenu, devenu indépendant de la surtension (pour $V > V_{crit}$, plateau de J), est alors proportionnel à l'intensité lumineuse.

II. 1. 2. Influence du dopage sur les caractéristiques J-V :

Plusieurs études ont montré que les caractéristiques I-V sont déplacées vers les potentiels les plus positifs quand le dopage change selon : $n^+ \rightarrow p^+ \rightarrow p \rightarrow n$, comme le montre la figure 5.

Selon ces auteurs [31,32], les conditions d'anodisations ne changent pas cet ordre, de manière significative.

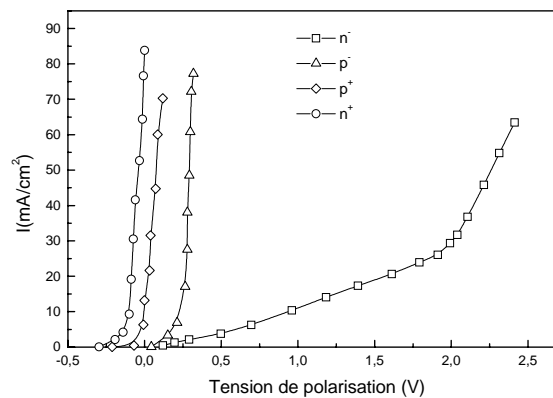


Fig. 5: Caractéristique I-V du silicium de type p^+ , p , n^+ , n , en contact avec une solution HF 49%, à l'obscurité. D'après[31]

II. 2. Formation du Silicium poreux:

II. 2. 1. Historique :

Le silicium est le matériau semiconducteur de base qui intervient dans plus de 95% des applications de la microélectronique. On a pu étendre ces applications dans le domaine de l'optoélectronique sous une forme particulière « le silicium poreux SP » étant donné qu'il émet efficacement de la lumière visible à température ambiante. Au milieu du XX^{ème} siècle, deux scientifiques américains [2] ont noté la présence d'un film qui couvrait le silicium monocristallin après le processus électrochimique de lissage (électropolissage) en milieu fluorhydrique. Cependant, ils constatèrent que pour des conditions opératoires données: température, concentration de l'acide fluorhydrique HF et une certaine densité de courant critique (J_c) qui doit être atteinte pour que l'électropolissage puisse avoir lieu.

En dessous de cette valeur, ils observèrent la formation d'un film anodique épais de couleur brune dont Turner [2] fut le premier à émettre l'hypothèse de son caractère poreux et ce n'est qu'en 1965 qu'on a su que ce film était effectivement poreux grâce aux travaux de R.Memming et G.Schwandt des laboratoires de physique de Hambourg [33]. Il faut cependant attendre 1972 et les études de Teunissen [30] pour connaître la véritable nature de cette couche. La couleur de la couche de silicium poreux résulte, quant à elle, de la différence d'indice entre la partie poreuse et le substrat. Cependant et malgré cet intérêt, les mécanismes de formation et les principales propriétés du silicium poreux sont encore discutés. De par sa nature, le silicium poreux présente une grande surface spécifique, ce qui le rend plus réactif que le silicium massif.

II. 2. 2. Mécanismes réactionnels :

II. 2. 2. 1. Domaine de formation du silicium poreux :

La caractéristique I-V présente en général trois différentes régions (Fig.6)

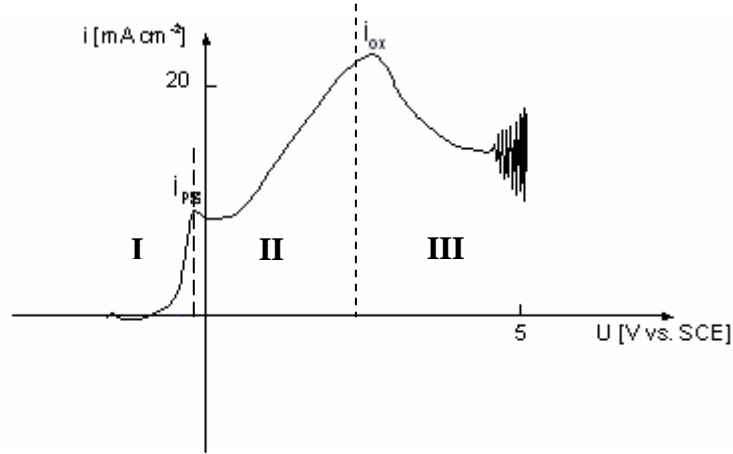
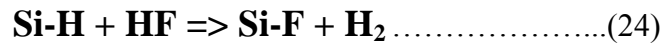


Fig. 6: Caractéristique I-V du système Si / HF

La première région $I < I_{PS}$ est associée à la formation du poreux dont les étapes sont les suivants:

Avant l'électrolyse le cristal de silicium présente des liaisons pendantes qui à l'état naturel sont saturées par de l'oxygène (oxyde natif). Dans une solution de HF cet oxyde est attaqué et les liaisons pendantes sont saturées par les ions H^+ de la solution. En effet, comme l'étape de fixation du fluor est très lente, et l'étape de dissolution avec réhydrogénation de la surface très rapide, si on fait une analyse de la surface à un instant donné, on trouve que la quasi totalité des atomes de surface sont dans l'état hydrogéné (Fig.26a). Lors de l'électrolyse, on observe la substitution en certains endroits (sites préférentiels) d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor (schéma.20b).



Puis, une fois cette étape est franchie, les liaisons arrières de l'atome de silicium fluoré vont se trouver polarisées, et pourront être attaquées rapidement par HF. Comme on le voit, à cause de la polarisation de la liaison, le groupement positif fixe le fluor (il se forme du tétrafluorosilane (schéma.20c) qui en présence de HF, forme le complexe $H_2SiF_6^{-2}$ et la partie restant solidaire du cristal (négative) fixe l'hydrogène.



En parallèle avec les phénomènes de corrosion, cette réaction va continuer au niveau des piquêtes qui viennent de se former. Des pores vont donc s'allonger.

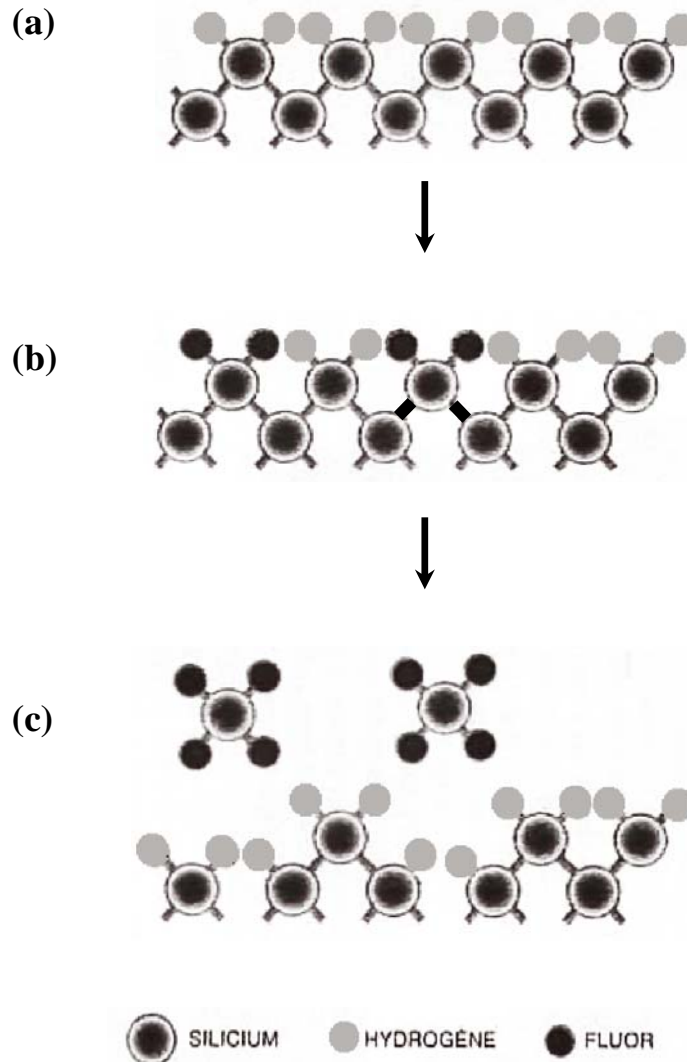
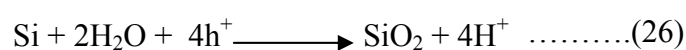


Schéma. 19: Représentations planes du silicium définissant les étapes de formation du Silicium Poreux

II. 2. 2. 2. Domaine d'oxydation du silicium:

La deuxième région correspond à une zone de transition, on peut avoir une porosité très intense et un début de polissage de la surface du substrat. L'oxydation du silicium est attribuée au deuxième pic à $I = I_{ox}$,

La réaction appropriée fait intervenir quatre trous selon cette réaction:



Föll et al [37] explique plutôt ces oscillations par le modèle de CBM (current burst model), cependant l'augmentation et la diminution du courant traduit les processus chimiques qui se font à la surface de l'électrode, c'est à dire, la dissolution et la formation de l'oxyde au cours du temps.

II. 3. Caractéristiques du silicium poreux :

Une description complète du silicium poreux demande une connaissance de certaines caractéristiques telles que la porosité, la texture ou bien la taille des pores. Ces dernières sont principalement liées à plusieurs paramètres :

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

II. 3. 1. Porosité et épaisseur de la couche:

a) Porosité: On définit la porosité par le pourcentage du vide dans un volume unitaire du silicium poreux. Sa détermination peut être effectuée de manière simple par mesures gravimétriques. On pèse l'échantillon avant anodisation (masse m_1) et juste après la formation de la couche (m_2), et après dissolution complète de celle ci dans la soude (masse m_3). La porosité notée η , est alors donnée par la relation :

$$\eta = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_3)} \times 100 \dots\dots\dots (30)$$

La figure 28 montre que pour une concentration en acide fluorhydrique donnée, la porosité augmente avec la densité du courant d'oxydation [38]. Pour des échantillons fortement dopés (type p^+) dans 25% HF, le taux de vide augmente de manière régulière entre 20% et 70% pour des densités de courant allant de 10 mA/cm² à 250mA/cm². Pour des densités de courant supérieures, la porosité devient très élevée et le matériau perd sa cohésion mécanique [39], on atteint le régime d'électropolissage. Dans le cas d'un substrat faiblement dopé la variation de la porosité est fonction de la densité du courant d'oxydation et présente une particularité [40].

La concentration en HF a également une influence sur la variation de la porosité comme il est montré dans la figure 8.

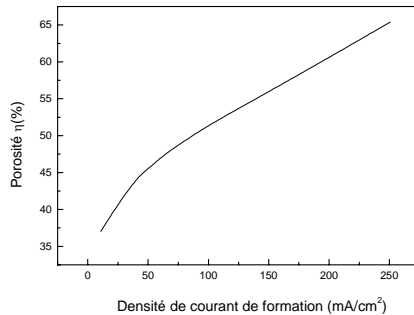


Fig. 7: Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour un substrat de type p faiblement dopé anodisé dans HF/EtOH 50/50% [38]

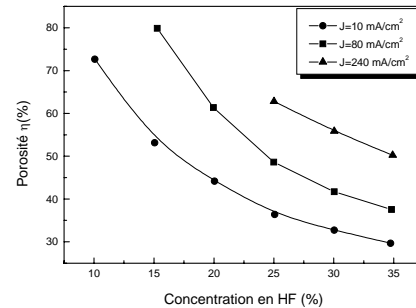


Fig. 8: Evolution de la porosité en fonction de la concentration en HF de couches poreuses formées sur substrat fortement dopé (0.01- 1 Ωcm)

Lors de la réalisation des couche poreuses, il est possible par exemple de choisir en premier lieu une porosité donnée (Fig.7) permettant alors, de connaître la densité du courant nécessaire pour l'obtention de cette valeur de porosité.

b) Epaisseur de la couche poreuse:

L'épaisseur de la couche poreuse croît linéairement avec le temps d'anodisation (Fig.9) et peut être déterminée par observation au microscope électronique à balayage (par clivage du substrat (Fig.10).

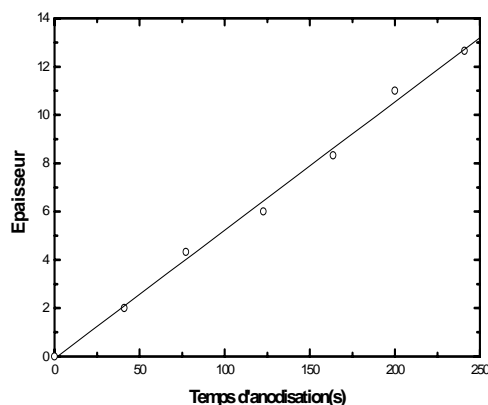
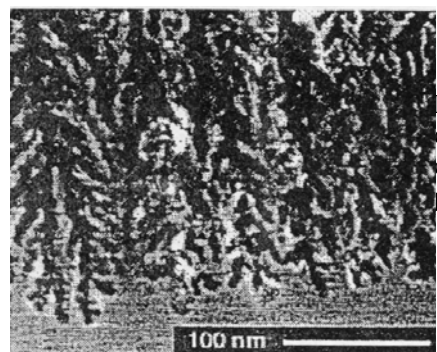


Fig. 9: Epaisseur de la couche poreuse en fonction de la densité de courant d'après [41]



Epaisseur
de la
couche
poreuse

Fig. 10: Observation par microscope électronique à balayage d'une couche formée sur substrat fortement dopé p⁺

II. 3. 2. La texture et la taille des pores :

a) La texture:

Il est intéressant de corréler les variations de porosité à la distribution de taille des pores des matériaux. Cependant, la caractéristique de la texture poreuse est assez délicate, la dimension des pores étant généralement inférieure à la limite de résolution d'un microscope électronique à balayage. Seule la microscopie électronique à transmission a permis de préciser la structure du Si poreux.[42,43,44].

La microscopie électronique à balayage propose une image synthétique de la morphologie des couches. Une description plus quantitative de la structure est obtenue par l'intermédiaire de l'étude des isothermes d'absorption de gaz à basses températures (B.E.T). Cette technique, généralement utilisée pour des catalyseurs, permet non seulement de déterminer la taille des pores, et leurs distribution, mais également la surface développée de la couche poreuse. Cette surface est très importante. Elle est de l'ordre de $200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour des échantillons formés sur substrat fortement dopé et de $600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ environ pour des couches de plus faible dopage.

La distribution et la taille des pores peuvent être calculées en faisant l'hypothèse de cavité de formes cylindriques. Cette méthode permet cependant une comparaison entre divers échantillons.

b) La taille des pores :

L'attaque électrochimique du Si dans des électrolytes convenablement choisis va produire des pores de différentes tailles et formes [45, 46, 47]. On distingue trois différents types du silicium poreux selon la dimension des pores .

Silicium nanoporeux : dont ϕ (diamètre du pore) allant de 1 à 10nm

Silicium mésoporeux : dont ϕ est compris entre 10 et 100nm

Silicium macroporeux : dont ϕ est supérieure à 100nm

Ces trois types de silicium poreux ont suscité tant d'études en particulier le silicium macroporeux .

Silicium nanoporeux: les nanopores avec des dimensions de l'ordre des nanomètres, sont obtenus sur des substrats de silicium moyennement dopés de type n ou p dans des électrolytes aqueux contenant de l'acide fluorhydrique à des densités de courant au dessus de J_{crit} . Il a été montré également que les nanopores peuvent aussi se former sur des substrats de Si de type n faiblement dopé et éclairé [48].

Cette catégorie de pores a attiré l'attention de nombreux chercheurs depuis que Canham [1], Lehmann et Gösele [49] ont découvert l'origine de la luminescence de ce matériau. Canham a démontré que la couche poreuse présente une forte photoluminescence et c'est Lehmann et Gösele qui l'ont expliqué par un modèle de quantum.

Silicium mésoporeux: il est obtenu à partir du silicium de type p^+ ou n^+ (fortement dopé). L'attaque s'effectue facilement du fait de la forte concentration des porteurs dans le matériau. La formation des mésopores est due à la déplétion des porteurs de charges dans la région de la charge d'espace [50].

Silicium macroporeux: le silicium macroporeux fut découvert par Lehmann et Föll en 1990 [51] sur le Si-n éclairé par la face arrière, par Propst et Kohl en 1994 sur le Si-p [52]. Le premier a été réalisé dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique tandis que le deuxième dans un électrolyte non aqueux contenant toujours du HF.

II. 3. 3. Modèles de formation du silicium poreux:

Le mécanisme de base de formation du silicium poreux est encore à ce jour un sujet controversé, il existe trois modèles principaux :

a) Le modèle de Beal [53, 54] :

Ce modèle se base sur la zone de charge. Ce modèle, propose que la région située entre les pores est appauvrie en porteurs et que la zone d'appauvrissement ainsi formé protège les parois des pores contre la corrosion ultérieure à deux fois la largeur de la zone de charge d'espace. Le courant est sélectivement dirigé vers la pointe des pores parce que la structure poreuse appauvrie en porteurs mobiles est très fortement résistante ce modèle a été amélioré par Lehmann (schéma.21).

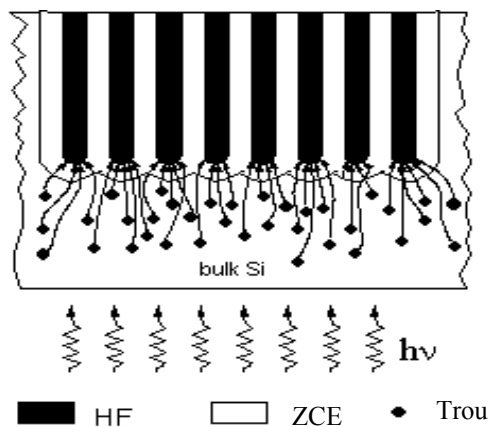


Schéma. 21 : Schéma représentatif du modèle de Lehmann [55]

Afin d'expliquer cet effet à la fois pour le silicium de type n et p sous les conditions de polarisation anodique, il est alors nécessaire de supposer l'existence d'un ancrage du niveau de Fermi au milieu de la bande interdite. Ce modèle serait à présent accepté comme le modèle standard de formation du silicium poreux. Toutefois certains articles montrent quelques inconsistances existantes dans le modèle de Beal. En particulier l'épaisseur du silicium restant entre les pores à peu près 2 fois la largeur de la zone de charge d'espace, $2W$.

b) le modèle de diffusion limitée :

Proposé par Smith et collaborateurs [56], ce modèle explique la formation des pores comme résultant de la limitation de la diffusion des espèces électroactives telles que les trous (ou les électrons) à l'interface silicium/électrolyte. Ce modèle permet de comprendre la formation des pores en terme d'électrochimie de base des semiconducteurs.

c) le modèle de quantum:

Proposé par Lehmann et Gösele [49], ce modèle explique la formation de pores par l'augmentation de l'écart de la bande vide « gap » due au confinement des porteurs (charges quantum) dans les petites dimensions présentées dans le Si. L'augmentation de l'écart de bande diminue la concentration de charges mobiles créant ainsi une déplétion similaire à celle proposée par Beal. Ce modèle donne plutôt une explication physique pour l'interprétation de la photoluminescence dans le visible.

II. 3. 3. Les propriétés anisotropiques des macropores formés sur des substrats de type p et n :

On dit qu'une attaque est anisotropique lorsque l'attaque ne se fait pas selon plusieurs plans avec la même vitesse ce qui veut dire qu'il y a des directions privilégiées que peut suivre une attaque.

II. 3. 3. 1. Influence de l'orientation des substrats:

Pour les deux type n et p, il est montré que les macropores se propagent dans deux orientations privilégiées qui sont: $\langle 100 \rangle$ et $\langle 113 \rangle$ (Fig.11). Föll constate qu'elle est dans le plan (111) plus lente que dans le plan (100) par conséquent, les pores se propagent d'avantage dans le plan (100).

Donc l'attaque du silicium par le HF dépend fortement de la cinétique de passivation, probablement cela est dû aux états de surface.

Il faut aussi considérer que la chimie des surfaces est extrêmement sensible à l'orientation cristallographique. Une surface orientée (100) présente la géométrie la plus favorable pour avoir une espèce divalente, c'est à dire avec deux liaisons symétriques Si-H vers la solution (schéma 23) ce qui favorise la dissolution dans ce plan.

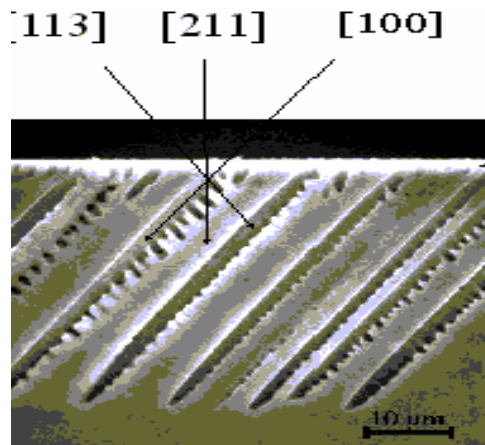


Fig. 11: Observation au MEB d'une surface clivée du n-Si attaqué par HF [55]

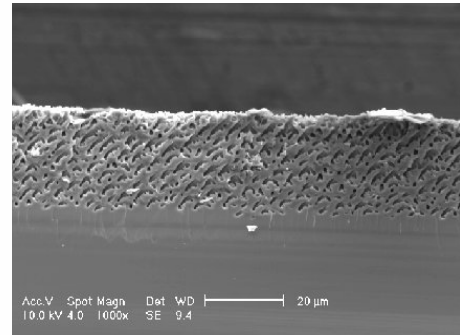


Fig. 12: Observation au MEB d'une surface clivée du n-Si attaqué par HF [56]

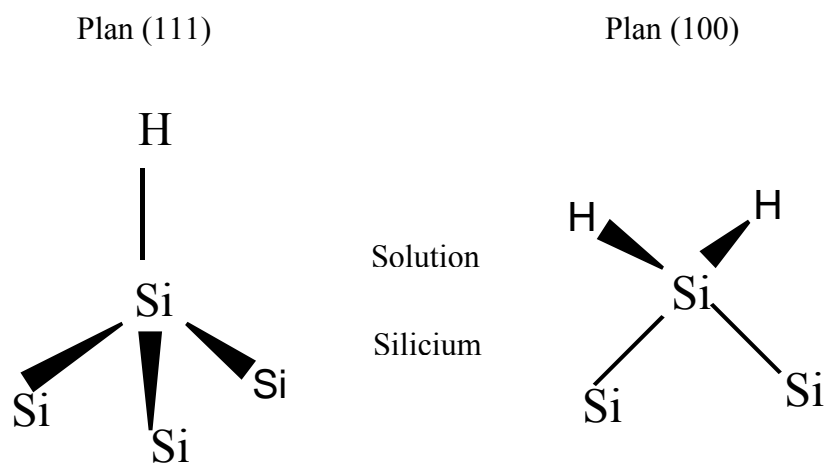


Schéma. 22: Orientation des liaisons du silicium en fonction de l'orientation cristallographique de la surface, les schémas sont dessinés selon la représentation de Fischer [57]

II. 3. 3. 2. L'influence de l'électrolyte:

L'influence de la nature des électrolytes a été étudiée beaucoup plus sur le type p que sur le type n. L'influence se traduit par la diversité des morphologies obtenues lorsqu'on utilise des solutions aqueuses comme HF/ H₂O ou HF/Ethanol ou des solutions non aqueuses comme HF/ACN, HF/DMF, HF/DMSO.

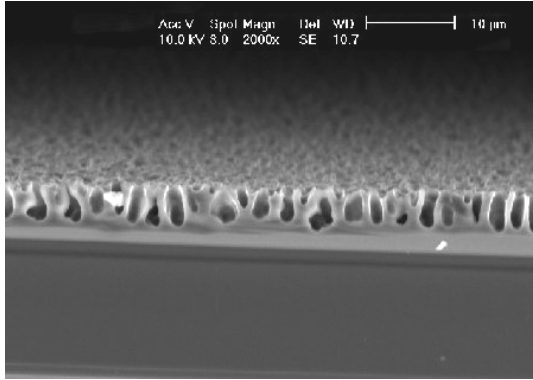


Fig. 13: Observation au MEB d'une surface clivé du p-Si attaqué par HF aqueux D'après [55]

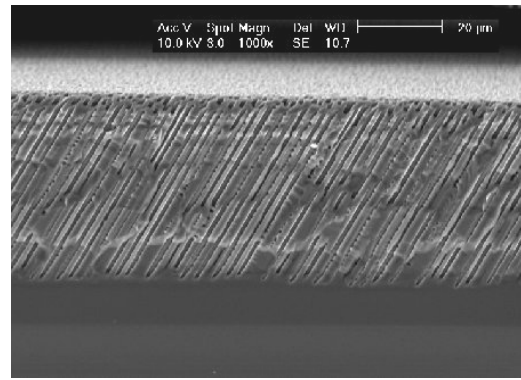


Fig. 14: Observation au MEB d'une surface clivée du p-Si attaquée par HF/ACN d'après [58]

II. 4. Applications :

De par ses multiples propriétés, le silicium poreux permet de nombreuses applications dans des différents domaines :

II. 4. 1. Porosité et épaisseur variables:

A cause de l'arrangement périodique des pores (macrocolonnes), il est possible de moduler l'indice des couches du silicium poreux et donc de réaliser :

- ◆ des couches antireflet
- ◆ des guides d'onde: en utilisant des multicouches de p-Si avec des porosités alternées
- ◆ des miroirs de Bragg: un réflecteur de Bragg est un milieu constitué d'un empilement périodique de couches diélectriques d'épaisseur de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière .

De telles structures présentent des propriétés optiques remarquables: forte sélectivité en longueur d'onde et pouvoir réflecteur quasiment de 100% sur un large domaine spectral. Des études ont été mises au point sur le silicium macroporeux à cause de sa structure périodique comme il est illustré sur la figure 15.

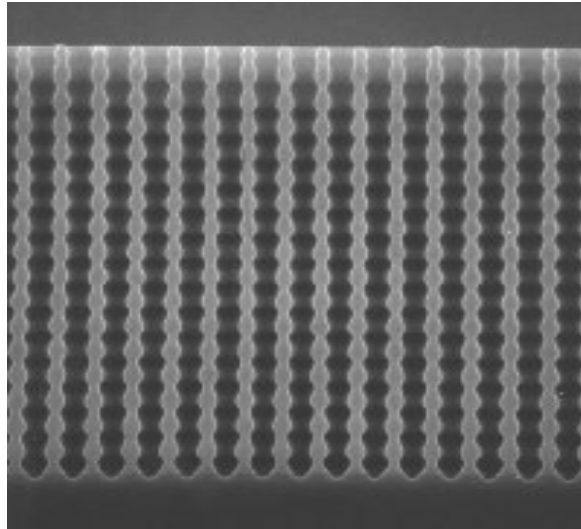


Fig. 15: Observation au MEB représentant une structure périodique [59]

II. 4. 2. Grande surface spécifique :

La grande réactivité du matériau, due à l'importante surface spécifique de contact lui permet d'être très sensible aux espèces environnantes et pour fabriquer des capteurs très sensibles [60], capteurs de gaz et capteurs optiques (Fig.16)

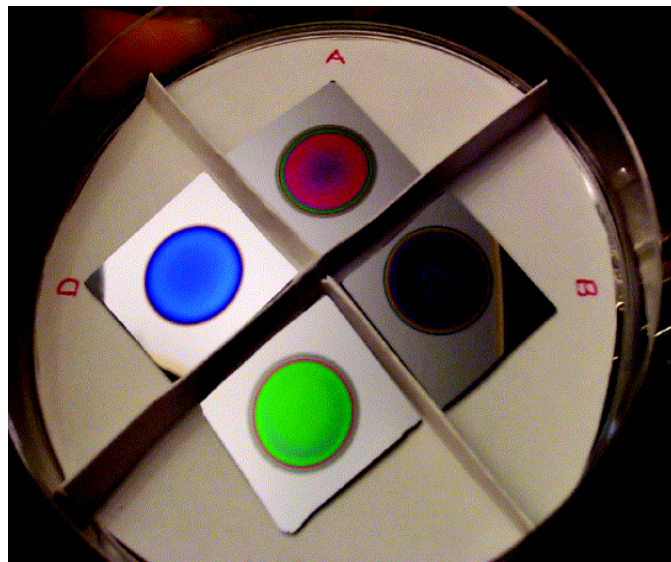


Fig. 16: Photo des capteurs optiques réalisés à partir du silicium poreux

II. 4. 3. Sélectivité de formation vis à vis du dopage :

L'oxydation du silicium poreux se fait plus rapidement par rapport à celle du silicium monocristallin, ce qui facilite sa transformation complète en SiO₂, à des températures relativement basses. En le posant sur un substrat du Si de type n, on peut réaliser ainsi des structures silicium sur isolant (SOI) qui sont utilisés dans le domaine de la microélectronique.

II. 4. 4. Biocompatibilité :

Des expériences récentes ont montré que le Si poreux n'était pas rejeté dans le cas d'une implantation dans de la chaire animale, ceci permet donc d'envisager l'encapsulation de dispositifs intelligents destinés à être insérés dans le corps humain [60].

CHAPITRE II :

**Etude de la croissance de couches poreuses à
l'obscurité**

Nous présentons dans ce chapitre une description complète des couches poreuses réalisées sur des substrats de silicium de type p. L'ensemble des expériences a été fait à l'obscurité.

Nous étudierons la morphologie des couches poreuses réalisées sur des substrats de silicium résistif, ces derniers ont été anodisés dans des électrolytes contenant de l'acide fluorhydrique et de l'éthylène glycol, de manière à vérifier les prédictions de la théorie de l'instabilité nettement observée dans des électrolytes aqueux.

II. 1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, Chapitre II, les échantillons de silicium poreux sont obtenus par voie électrochimique, en mettant en contact un substrat de silicium monocristallin avec un électrolyte contenant de l'acide fluorhydrique (HF).

Dans le but de comprendre le comportement du silicium dans HF et la formation du silicium poreux, nous étudierons l'interface silicium-électrolyte grâce aux caractéristiques densité du courant-potentiel (J-V), ainsi que la morphologie des couches poreuses grâce à la microscopie électronique à balayage (M.E.B).

II. 2. Préparation des électrodes :

Les substrats utilisés au cours de cette étude sont des substrats monocristallins de type p (dopé au Bore), d'orientation $\langle 100 \rangle$ et de résistivité variant entre $1 \Omega\text{cm}$ et $30 \text{ k}\Omega\text{cm}$. Ces échantillons présentent une face polie obtenue par polissage mécano-chimique, un contact arrière doit se faire au préalable à l'aide d'un mélange eutectique d'In-Ga pour assurer une bonne conduction ohmique avec l'électrode et donc une distribution uniforme du courant. La préparation des électrodes est détaillée dans le chapitre précédent.

L'anodisation du Si, pour la réalisation des couches poreuses, est effectuée dans la cellule d'électrolyse décrite au chapitre I. La cellule est placée dans une enceinte fermée assurant à la fois l'obscurité et une isolation du milieu extérieur, les couches poreuses ont été réalisées à T° ambiante.

II. 3. Caractéristique capacité-potentiel:

La caractéristique capacité-tension est effectuée à l'aide du montage présenté dans le chapitre.I.2, le principe est d'appliquer une tension de l'ordre de 15 mV à l'interface et de relever ensuite l'évolution de la capacité sur la table traçante (Fig.1).

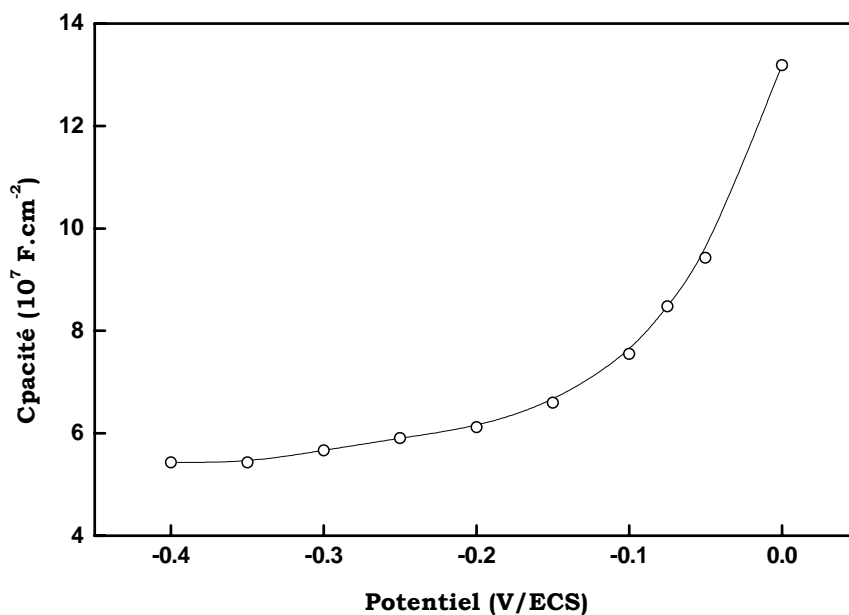


Fig. 1: Variation de la capacité en fonction du potentiel à 1 KHz de l'interface Si (10 Ωcm)/HF(5%)

La caractéristique C-V de l'interface Si (10 Ωcm)/HF (5%) permet de déterminer la valeur du potentiel de bandes plates (V_{bp}) et la densité des porteurs du matériau. On définit alors la capacité différentielle par :

$$C = \frac{\delta Q}{\delta V} (\text{F.cm}^{-2}) \dots\dots\dots (5)$$

La variation de $C^{-2}(V)$ est une droite à partir de laquelle on déduit la concentration des impuretés dopantes à partir du coefficient directeur de la droite $1/C^2 \propto 1/NV$ et le potentiel de bandes plates V_{bp} (à partir de $1/C^2 = 0$).

Pour une fréquence de 1KHz on peut extraire directement la valeur de la capacité et ainsi représenter la courbe $1/C^2 = f(V)$ en fonction de chaque polarisation inverse appliquée (Fig.2).

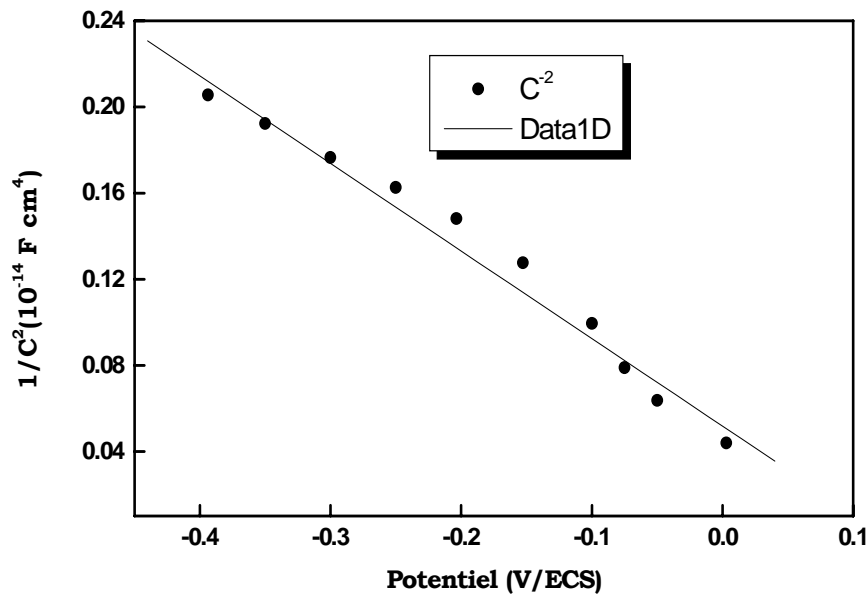


Fig. 2: Variation de la capacité C^2 en fonction du potentiel à 1 KHz de l'interface Si (10 Ω cm)/HF(5%)

Le potentiel de bandes plates est déterminé par l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses. On trouve : $V_{bp} = 0.1$ volts.

Le coefficient directeur de la courbe $1/C^2 = f(V)$ pour l'échantillon utilisé est négatif, cela confirme le type du dopage (p).

Le coefficient directeur s'écrit :

$$\frac{-2}{\epsilon_0 \epsilon_{sc} e N_A} \dots\dots\dots(6)$$

La valeur de ce dernier vaut dans notre cas $B = - 4.08 \cdot 10^{15}$, on peut en déduire la concentration en impuretés :

$$N_A = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_{sc} e} \times \frac{1}{B} \dots\dots\dots(7)$$

Avec :

$$e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-14} \text{ F.Cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{sc} = 12$$

$$\text{d'où } N_A = 2. \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

Cette valeur de N_A calculée est en parfaite accord avec celle donnée par le fournisseur.

II. 4. Caractéristiques courant-tension du Si-p dans HF (5%) :

II. 4. 1. Comportement du Si-p (1 Ωcm) dans HF :

La figure 3 présente la courbe I-V du silicium dans HF 5%, cette dernière est obtenue en relevant le courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode en fonction de la polarisation V imposée à l'électrode de travail et qui varie dans notre cas de -1 à 5V .

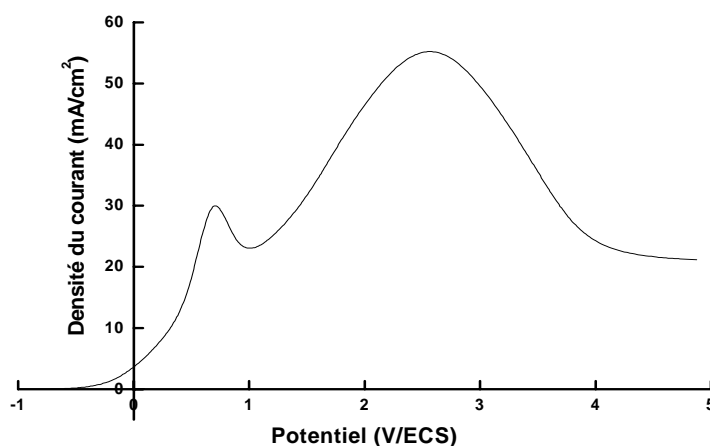


Fig. 3: Courbe J-V du Si(1 Ωcm) dans HF5%

En polarisation anodique, la caractéristique I-V met en évidence la présence de deux pics d'oxydation et d'un plateau correspondant à l'électropolissage du substrat.

Le premier pic est associé à la dissolution divalente du Si, il est observé à 0.72V et à une densité de courant d'environ 29.6mA/cm^2

Par contre en polarisation cathodique on constate que le courant est très faible et il est de l'ordre du microampère. Cette faible valeur du courant indique une bonne jonction semiconducteur/électrolyte.

II. 4. 2. Comportement du Si-p(100 Ωcm) dans HF :

De même, nous avons entrepris une étude du Si-p (100 Ωcm) dans HF (5%) (Fig.4).

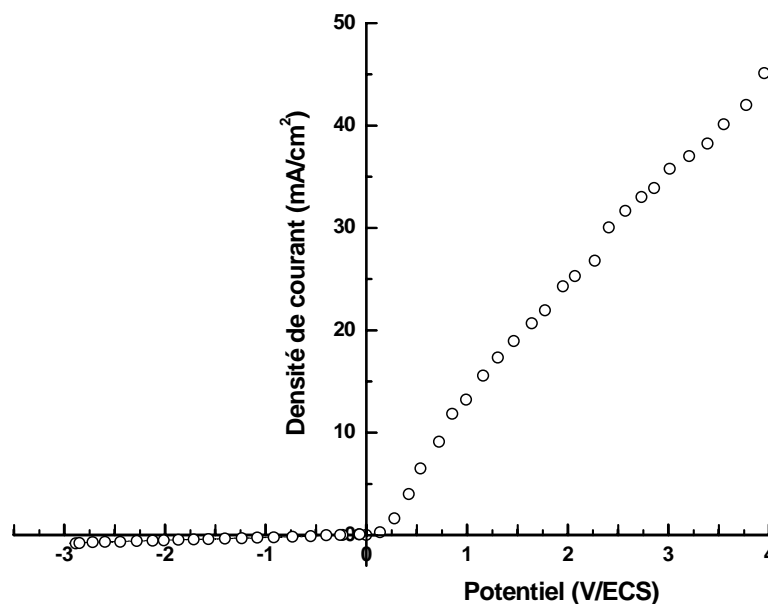


Fig. 4: Courbe J-V de Si (100 Ωcm) dans HF 5%

En polarisation anodique, contrairement au cas du Si-p (1 Ωcm), les deux pics d'oxydation n'apparaissent pas, seul un léger changement de pente est observé. Ce comportement est dû à la forte résistivité du substrat [61].

En polarisation cathodique du Si-p, un comportement redresseur est observé pour la concentration utilisée avec de faibles courants (courant cathodique).

II. 5. Détermination de la résistivité de l'électrolyte:

Comme nous avons vu dans la partie bibliographique, la formation du silicium poreux est gouvernée par trois paramètres essentiels:

- ❖ La densité du courant appliquée
- ❖ La concentration en acide fluorhydrique (HF) dans la solution.
- ❖ Le type et le niveau de dopage du silicium

Dans notre étude, nous nous intéresserons au silicium résistif en raison de la similitude des comportements électrochimiques avec le silicium amorphe dans la mesure où on peut réaliser des couches poreuses sur ce matériau moins coûteux.

Afin de concevoir les mécanismes qui sont à l'origine de la formation du silicium poreux, nous avons entrepris une étude sur le silicium monocristallin résistif.

Il s'est avéré que l'épaisseur des couches du silicium poreux réalisées par attaque électrochimique sur le silicium résistif ($\rho \geq 100 \text{ } \Omega\text{cm}$) est limitée par une instabilité d'origine électrostatique, car il a été observé que durant l'anodisation, la formation des pores se limitait abruptement après quelques centaines de nanomètres et engendrait des canaux avec un diamètre de l'ordre du micron.

Pour y remédier, nous avons envisagé de réduire la différence de résistivité entre l'électrolyte (ρ_e) et le substrat (ρ_s) (c.à.d rendre le rapport ρ_s/ρ_e le plus petit possible) par l'utilisation d'un électrolyte résistif.

Les mesures de résistivité ont été effectuées à une fréquence de 100kHz à l'aide du montage présenté dans le chapitre précédent (schéma.6).

L'électrolyte est constitué en proportions variables d'acide fluorhydrique (50%) et d'éthylène glycol (99%), l'évolution de la résistivité de l'électrolyte est illustrée sur la figure 5.

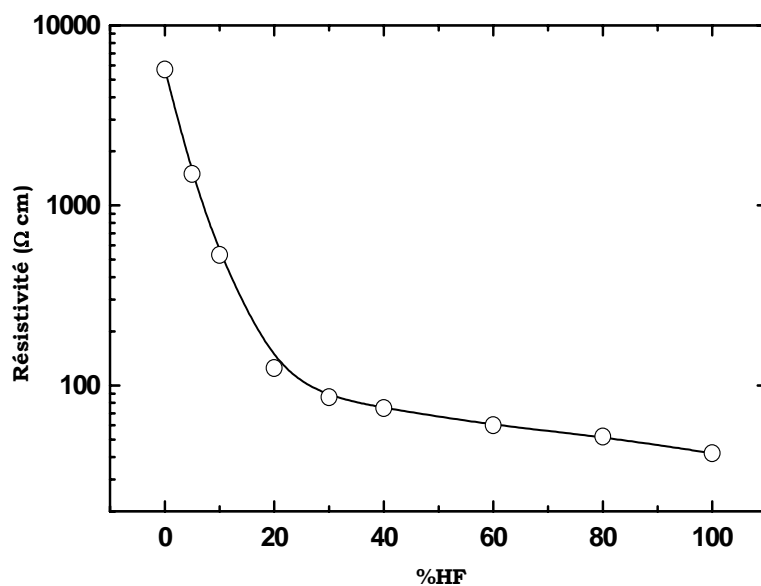


Fig. 5: Variation de la résistivité de l'électrolyte en fonction du pourcentage en acide fluorhydrique

Partant d'une solution d'éthylène glycol de résistivité $6.5 \text{ k}\Omega\text{cm}$ à une solution d'acide fluorhydrique de résistivité $45 \Omega\text{cm}$, la figure 5 montre que pour de faibles concentrations de HF, la résistivité augmente rapidement et diminue lentement pour des concentrations élevées de HF. Cela confirme que l'acide fluorhydrique est la seule source d'espèces ioniques participant à la dissolution électrochimique du Silicium.

II. 6. Caractéristiques courant-tension du Si-p dans HF/Ethylène glycol:

II. 6. 1. Comportement du Si-p ($1 \Omega\text{cm}$) dans HF/ Ethylène Glycol:

Les courbes $I=f(V)$ (figures 6, 7 et 8), ont été réalisées à l'aide du montage cité au chapitre précédent (chapitre I.2) et qui consiste à balayer le potentiel imposé à l'électrode de -1 à 5 V puis à relever le courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. Avant toute mesure galvano-statique, nous prendrons soin d'effectuer pour chaque électrode de travail un décapage chimique avec la solution à 10% de HF, un rinçage à l'eau désionisée et enf

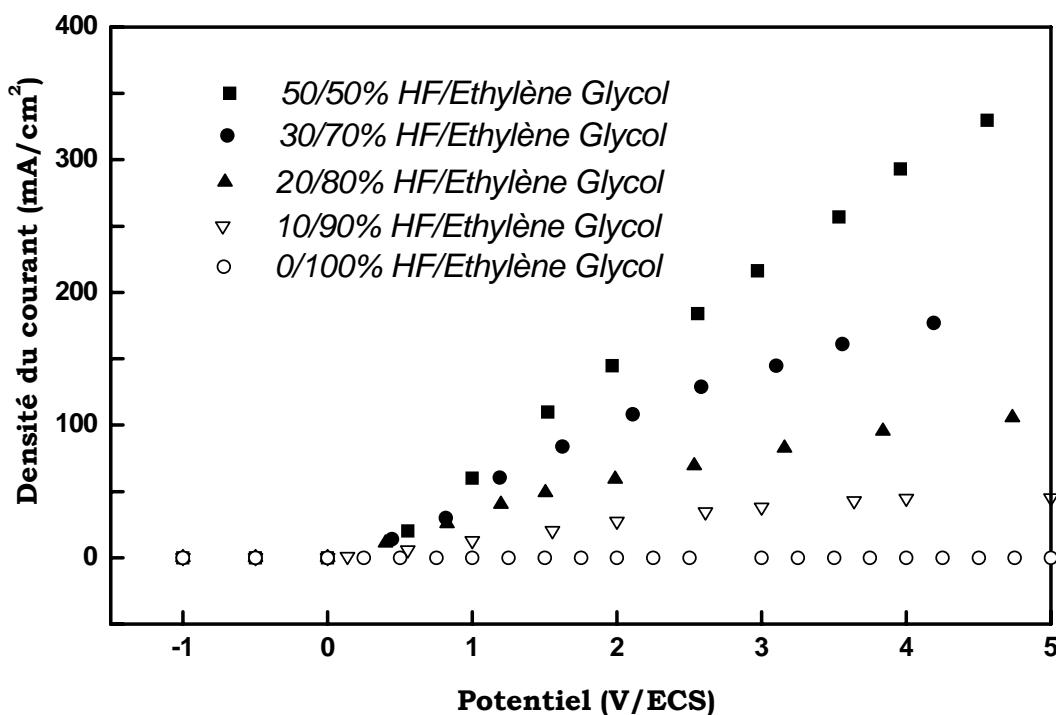


Fig. 6: Courbes densité de courant-Potentiel pour p-Si($1 \Omega\text{cm}$) dans HF/ Ethylène glycol

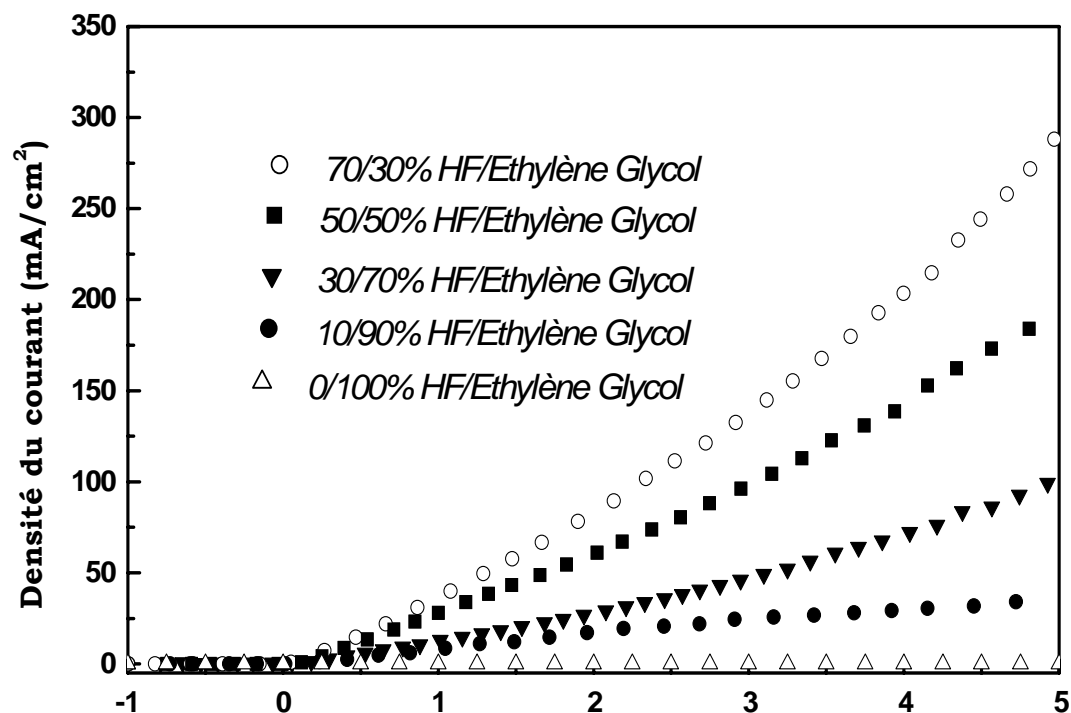
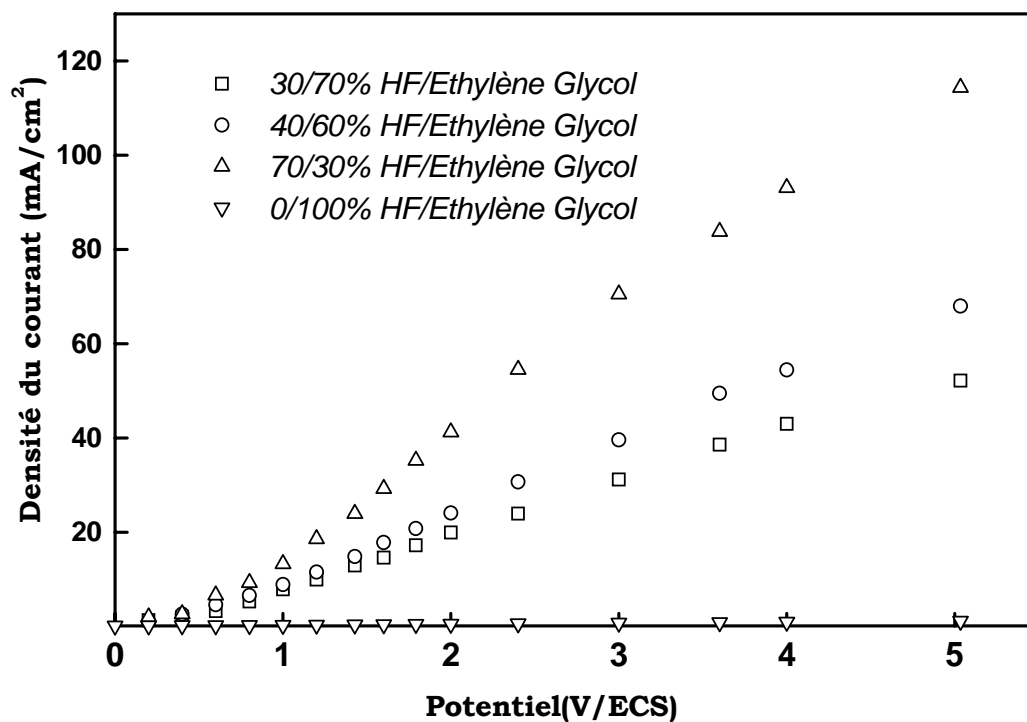
II. 6. 2. Comportement du Si-p ($100 \Omega\text{cm}$) dans HF/ Ethylène Glycol:

Fig. 7: Courbes densité de courant-Potentiel du p-Si dans HF/ Ethylène Glycol

II. 6. 3. Comportement du Si-p ($1 \div 2 \text{ k}\Omega\text{cm}$) dans HF/ Ethylène Glycol :Fig. 8: Courbes densité de courant-Potentiel de p-Si ($1 \div 2 \text{ k}\Omega\text{cm}$) dans HF/ Ethylène Glycol

Les figures (6, 7 et 8) représentent les caractéristiques I-V du Si-p de différentes résistivités dans HF/éthylène glycol. Nous remarquons que les voltamogrammes ne ressemblent pas à ceux obtenus dans le cas du silicium de type p fortement dopé dans un milieu aqueux d'acide fluorhydrique (Fig.2). Cependant, seul un léger changement de pentes est observé.

En augmentant la concentration en acide HF la densité de courant augmente. Notons aussi que pour une solution de 100% d'éthylène glycol le courant est très faible, la jonction devient bloquante, cela confirme que l'acide fluorhydrique est la seule source d'espèces ioniques participant à la dissolution du silicium.

II. 7. Caractéristique Potentiel-Temps :

La courbe de polarisation $V = f(t)$, a été réalisée en mode galvano-statique, à l'aide du montage cité au chapitre précédent (chapitre I.2) et qui consiste à imposer à l'électrode de travail, immergée dans la solution HF/Ethylène glycol (50/50%), une densité de courant fixe $J = 10 \text{ mA/cm}^2$, puis à recueillir la tension aux bornes de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence durant un temps $t = 50 \text{ min}$, représentant la temps d'attaque. L'électrolyte HF/Ethylène glycol est pris à une température ambiante et sans agitation; de même, avant toute mesure galvano-statique, nous prendrons soin d'effectuer pour chaque électrode de travail un décapage chimique avec la solution à 10% de HF, un rinçage à l'eau désionisée et enfin un séchage à l'air comprimé.

Nous observons qu'au temps $t = 0$ est associé un potentiel initial attribué a la densité de courant $J=10\text{mA/cm}^2$.

Le phénomène de diminution et d'augmentation du potentiel se répète d'une façon aléatoire, il traduit la formation de pores formés. De plus nous constatons que l'augmentation du potentiel traduit la formation de la couche nanoporeuse suivi par une diminution après quelques secondes cela s'explique par l'attaque en profondeur du silicium engendrant la formation de macropores.

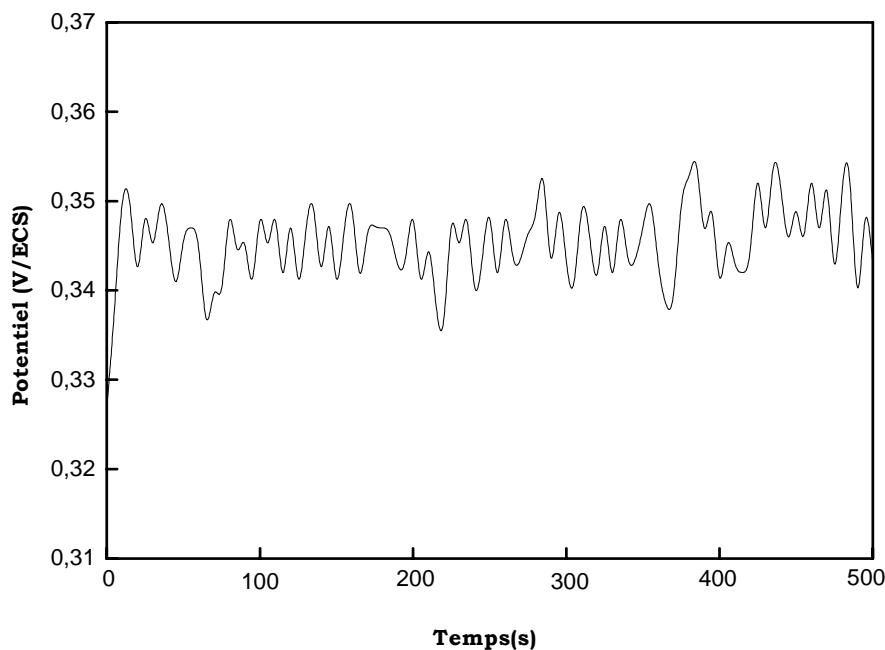


Fig. 9 : Courbe de polarisation $V(t)$ à l'obscurité du substrat du Si ($100 \Omega\text{cm}$) dans l'électrolyte HF/Ethylène glycol 50/50%

Les fluctuations des potentiel d'anodisation au cours du temps de polarisation sont dû à la nature (différente) de couche trans-passive formée pour laquelle la vitesse de dissolution, résultant du mouvement ionique à l'interface Sc/électrolyte, peut être très lente ou rapide et ainsi suit la vitesse de dissolution de cette couche.

II. 8. Etude de la morphologie du silicium poreux par microscopie électronique à balayage (MEB) :

II. 8. 1. Etude morphologique du Si-p resistif dans HF/Ethanol:

Les observations au microscope électronique à balayage (section transversale) montrent que l'attaque du silicium par une solution contenant un mélange de HF et d'éthanol en proportions égales conduit à la formation du silicium macroporeux. Ces macropores sont de forme ronde (Fig.10a), et progressent en profondeur (Fig.10b).

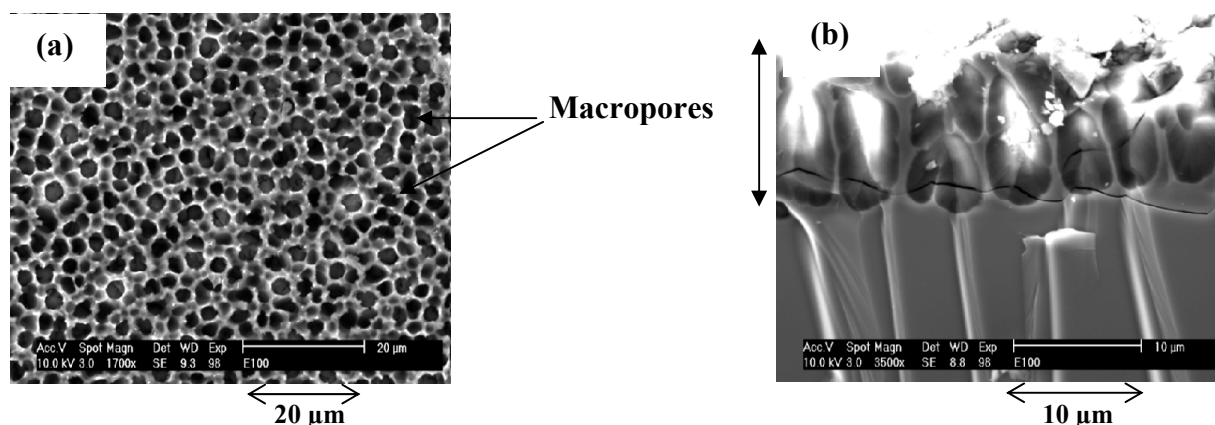


Fig. 10: Observation au Microscopie (MEB) de la surface poreuse réalisée à partir de Si-p ($100\Omega\text{cm}$), conditions de formation : HF/Ethanol (50/50%), $J=10\text{ mA/cm}^2$, $t=50\text{ min}$.
 a) Vue en surface
 b) Vue en section transversale

II. 8. 2. Etude morphologique du Si-p résistif dans HF/Ethylène Glycol:

Les figures 11 et 12 révèlent que l'anodisation de Si-p résistif conduit à la formation de macropores, lesquels sont remplis par des nanopores (Fig.11), d'autres part ces derniers tapissent les parois des macropores (Fig.12a).

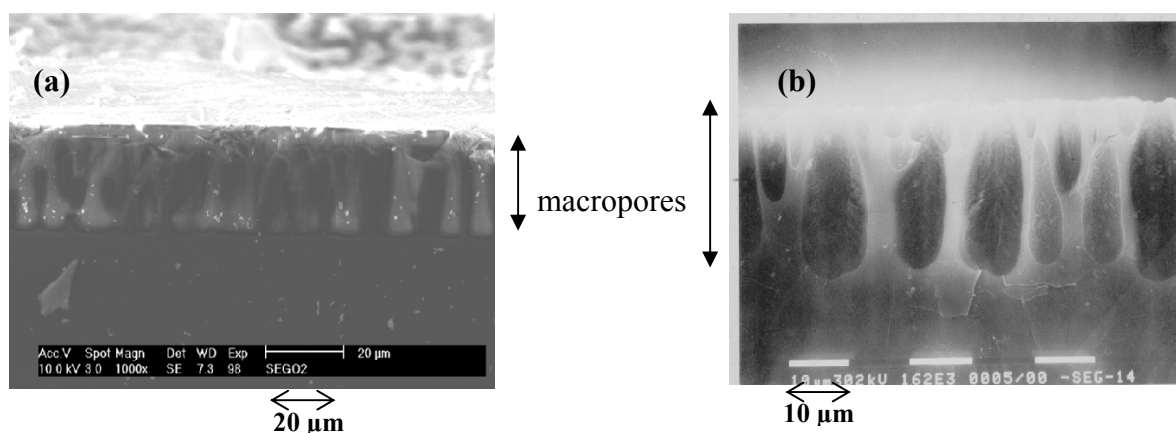


Fig. 11: Microscopie (MEB) de la surface poreuse
 Conditions de formation $J=10\text{ mA/cm}^2$, $t=50\text{ min}$, HF /Ethylène glycol 30/70%
 a) observation p-Si($\rho=100\Omega\text{cm}$)
 b) observation de la couche poreuse sur p-Si ($\rho=1\div 2\text{ k}\Omega\text{cm}$)

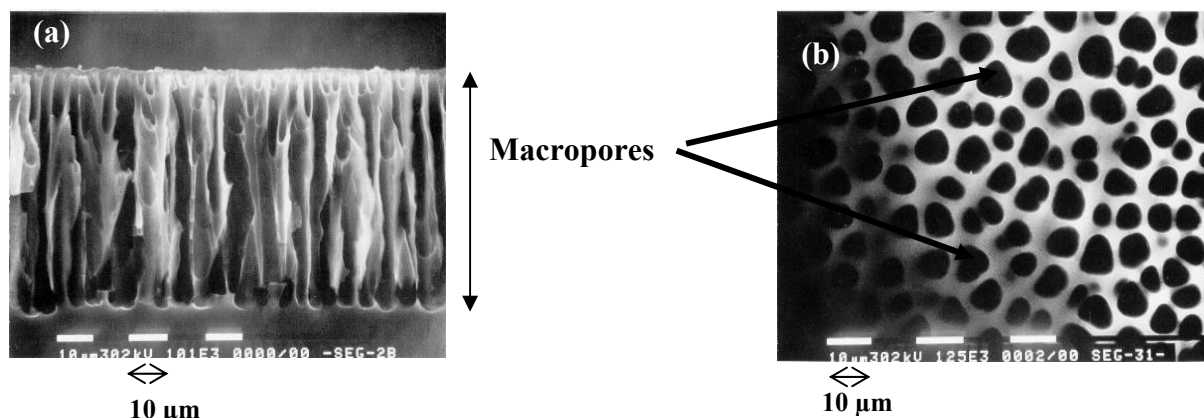


Fig. 12: Observation au MEB

a) d'une coupe transversale du silicium poreux,

b) de la surface du silicium poreux avec biseautage d'un angle de $1/8$ rad,

Conditions de formation : $J=10\text{mA/cm}^2$, $t=50\text{min}$, HF/éthylène glycol 50/50%

II. 8. 2. 1. Evolution du diamètre du pore en fonction de la concentration de HF :

La polarisation anodique de Si-p ($100\ \Omega\text{cm}$, $1\div 2\ \text{k}\Omega\text{cm}$, $2\div 3\ \text{k}\Omega\text{cm}$), dans des solutions de HF/éthylène glycol dont la concentration de HF varie de 10 à 100%, conduit d'une manière générale à la formation des macropores, ces derniers sont de forme tubulaire (Fig.12a).

La figure 13 montre que le diamètre des pores augmente avec l'augmentation de la concentration de HF, de plus pour la même concentration de HF, nous remarquons que le diamètre augmente pour deux substrats de différentes résistivités.

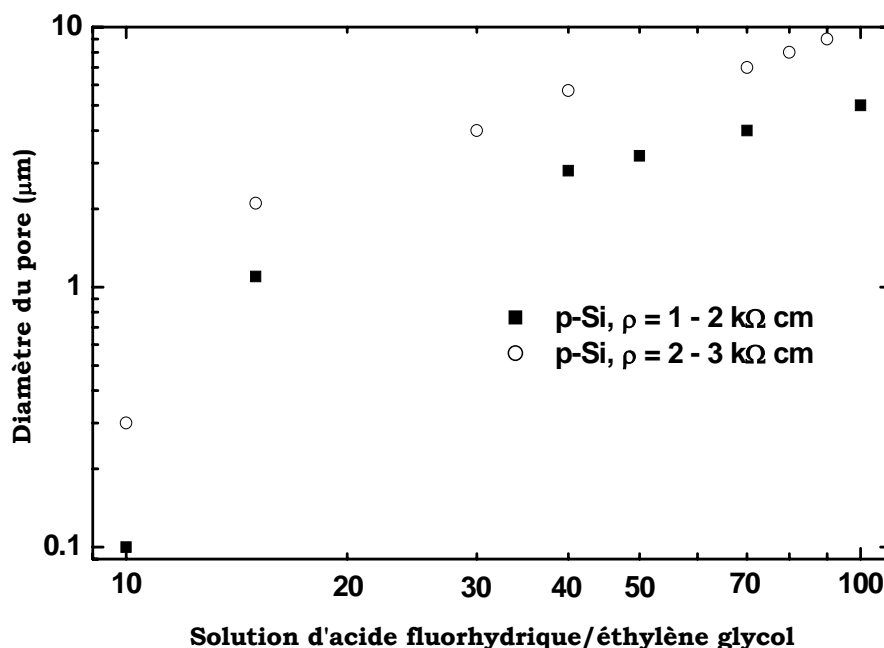


Fig. 13: Variation du diamètre des macropores en fonction de la concentration de HF

a) Si-p de résistivité $1\div 2\ \text{k}\Omega\text{cm}$

b) Si-p de résistivité $2\div 3\ \text{k}\Omega\text{cm}$

II. 8. 2. 2. Evolution du diamètre du pore en fonction de la résistivité du substrat :

D'autre part, la taille des pores augmente linéairement avec la résistivité du substrat, la figure 14 montre que le diamètre augmente de 0.6 à 13 μm pour des résistivités de Si de 10 Ωcm et 30 $\text{k}\Omega\text{cm}$, respectivement.

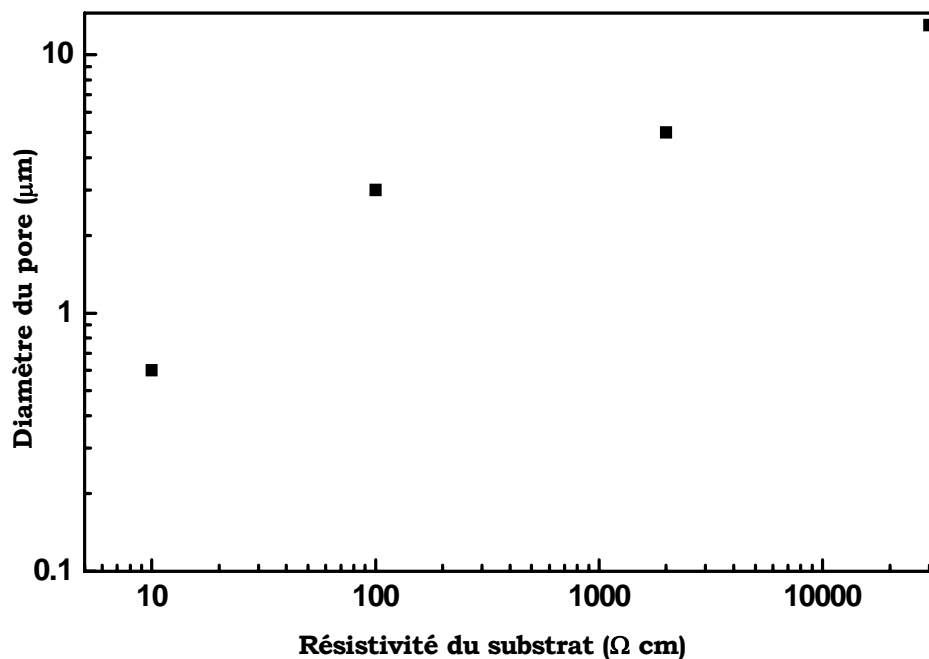


Fig. 14: Variation du diamètre des macropores en fonction de la résistivité du substrat

La distance entre les pores augmente avec l'augmentation de la résistivité du substrat, les distances entre les pores ont été calculées à partir de la photo par rangée horizontale en faisant la moyenne de chaque rangée comme il est illustré sur le schéma 9.

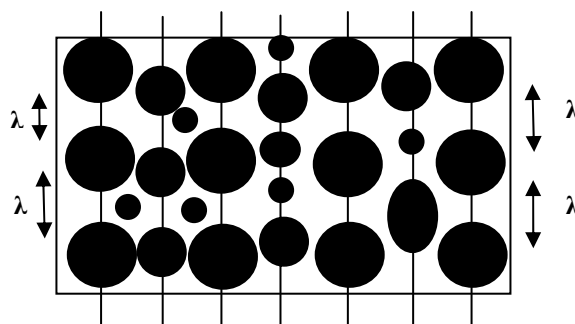


Schéma. 9: Schéma représentant la méthode pour le calcul de λ

La figure 15 présente la variation de la demi distance entre les pores ($\lambda/2$) en fonction de la densité du dopage, cette courbe a été établie en se basant sur le modèle de la zone de charge d'espace [56] proposé par Lehmann.

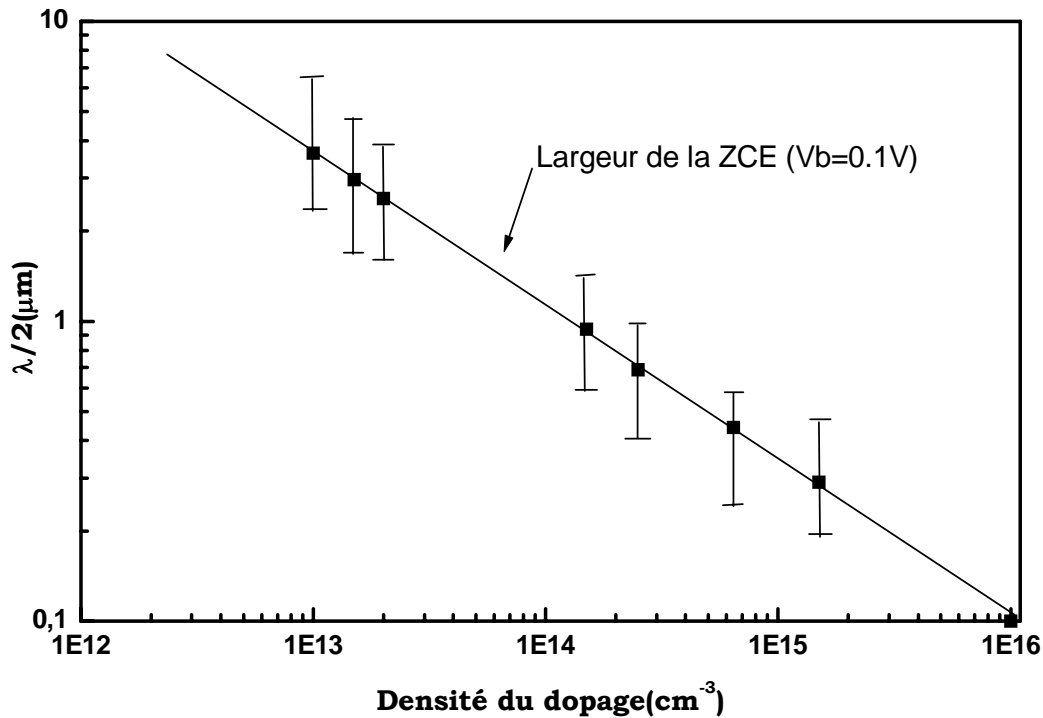


Fig. 15: Variation de l'épaisseur des murs et la largeur de la zone de charge d'espace calculée théoriquement en fonction de la densité du dopage

Cette courbe présente également les valeurs de $\lambda/2$ calculées à partir des photos de MEB avec une marge d'erreur, les valeurs de W ont été déterminées à partir de l'équation :

$$W_{SC} = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{qN_a} \right)^{1/2} \left(V + V_{bp} - \frac{2KT}{e} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(8)$$

où N_a : est la densité des dopants

ε : est la constante diélectrique

ε_0 : est la permittivité du vide

V : potentiel appliqué

V_{bp} : potentiel de bandes plates

$\left(V + V_{bp} - \frac{2KT}{e} \right)$ a pour valeur 0.1 V, elle présente la courbure de bandes appropriée au silicium poreux.

Nous constatons que les valeurs expérimentales sont en accord avec celles calculées.

II. 9. Analyse de la surface du silicium poreux par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et microanalyse EDS:

Les mesures de spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier faites avant (fig.16) et après la formation du SiP (fig.17) montrent ainsi, que la surface est recouverte d'hydrogène.

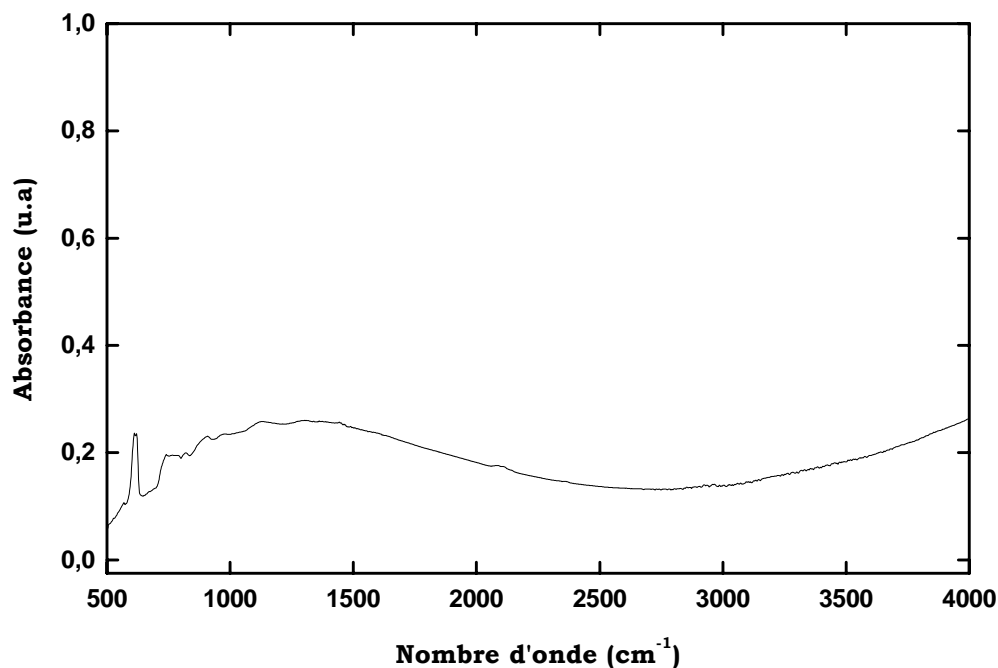


Fig. 16 : Spectre FTIR du silicium monocristallin non traité

Le silicium poreux est mis en évidence par les vibrations d'élongation des liaisons Si-H ; SiH₂ ; SiH₃ ; à 2083, 2107, 2137 cm⁻¹ respectivement.

Dans la région 990-1270 cm⁻¹, une bande intense est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si confirmant ainsi la formation d'un oxyde sur la surface

La bande caractérisant les liaisons Si-O-R se situe dans la région 1000- 1200 cm⁻¹.

D'autre part, nous observons les vibrations d'élongation des liaisons C-H, dans la région 2926-2853 cm⁻¹. Les vibrations de déformation de la liaison Si-H est caractérisée par la bande située à 770 cm⁻¹. Une faible bande située dans la région 3000-3700 cm⁻¹ est attribuée aux liaisons O-H. Les vibrations d'élongation des liaisons Si-OH sont caractérisées par le pic situé à 832 cm⁻¹.

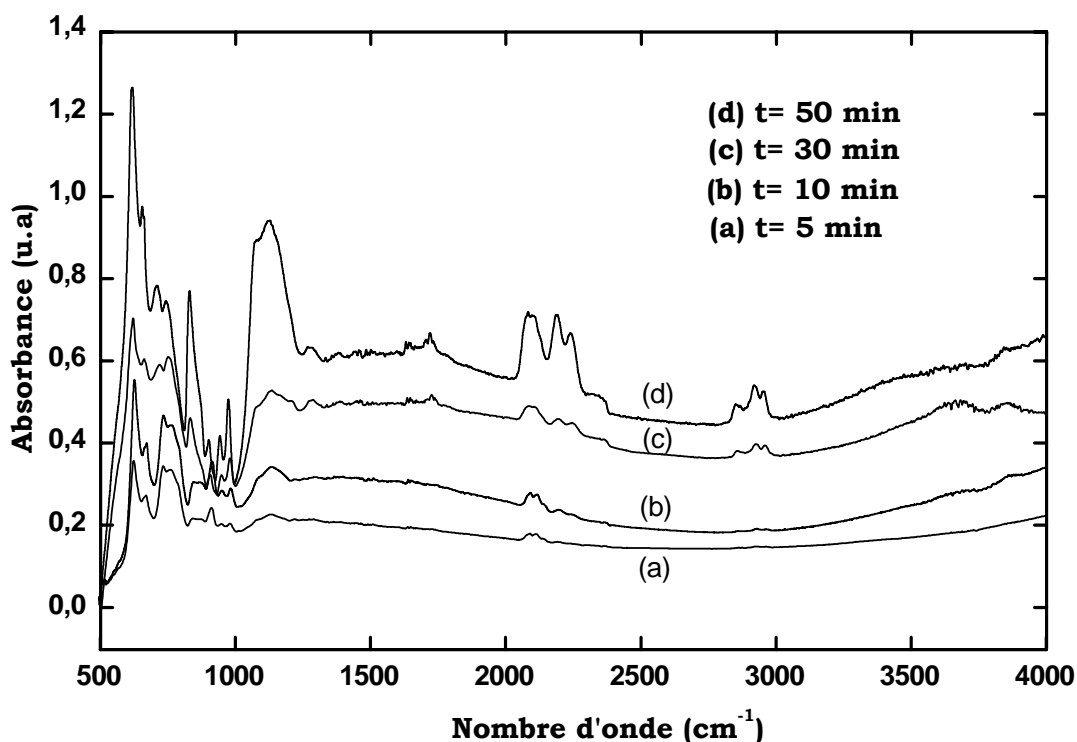


Fig. 17: Spectre FTIR du silicium poreux ; conditions de formation: HF/Ethylène glycol 50/50% , $J=10\text{mA/cm}^2$

La figure 17 montre que l'intensité des bandes caractérisant les liaisons SiH, SiH₂, SiH₃, augmente avec le temps d'anodisation ce qui confirme que la dissolution du Si dans HF progresse au cours du temps.

Dans la région 2100-2300 cm⁻¹ se situent les vibrations d'élongation des composés O_ySiH_x (O₂SiH à 2190 cm⁻¹, O₃SiH à 2248 cm⁻¹) ceux-ci proviennent d'une part de l'oxydation des liaisons Si-H [62] dans la solution et d'autre part du contact avec l'atmosphère. Pour confirmer ceci, nous avons refait l'analyse après un mois du même échantillon (Fig.18), nous avons trouvé que l'augmentation de l'intensité du pic caractérisant le composé O₃SiH entraîne la diminution de la bande caractérisant les liaisons Si-H, ce qui confirme que le silicium poreux a été oxydé d'avantage. Notons aussi que la bande attribuée aux liaisons Si-O-Si a augmenté également.

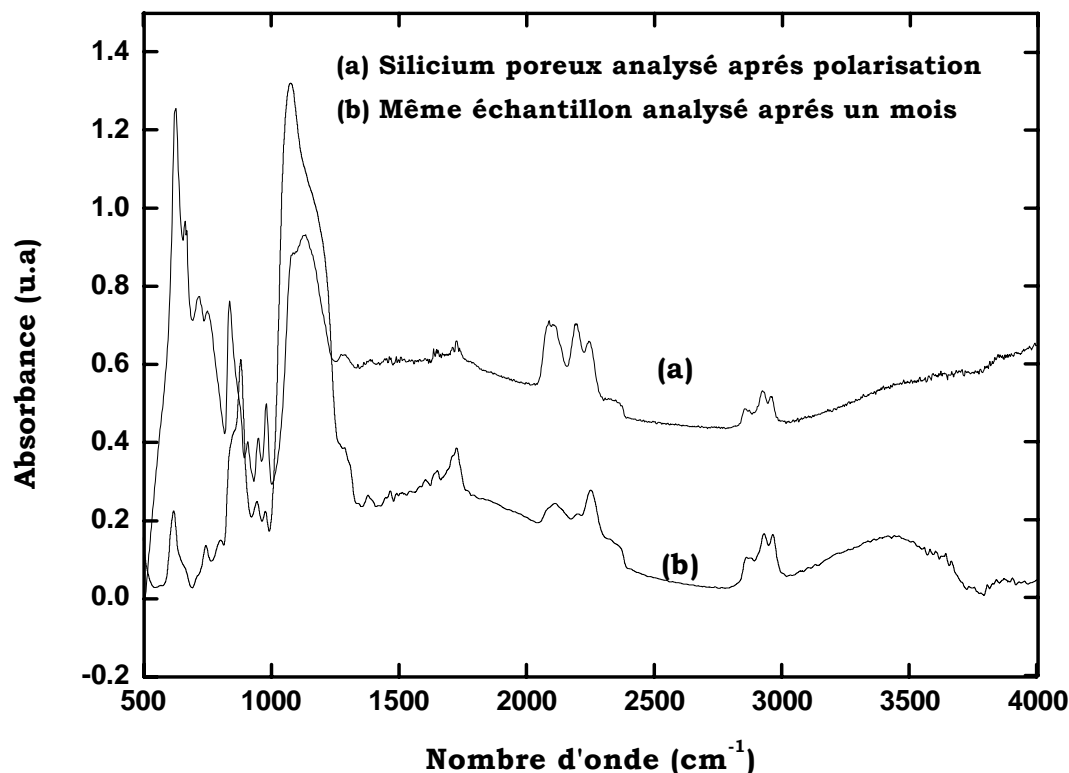


Fig. 18: Spectre FTIR du silicium poreux ; conditions de formation : HF/Ethylène glycol 50/50% , $J=10\text{mA/cm}^2$, $t=50\text{min}$

Nous constatons que la surface est composée de trois espèces essentielles, à savoir le silicium, l'oxygène et le carbone, cela est confirmé par l'analyse EDS illustrée sur la figure 19.

Cette technique d'analyse permet de quantifier les espèces présentes sur la surface du silicium poreux. On donne les pourcentages massiques du Si, O, C, respectivement : 21.26%, 57.35%, 21.39% .

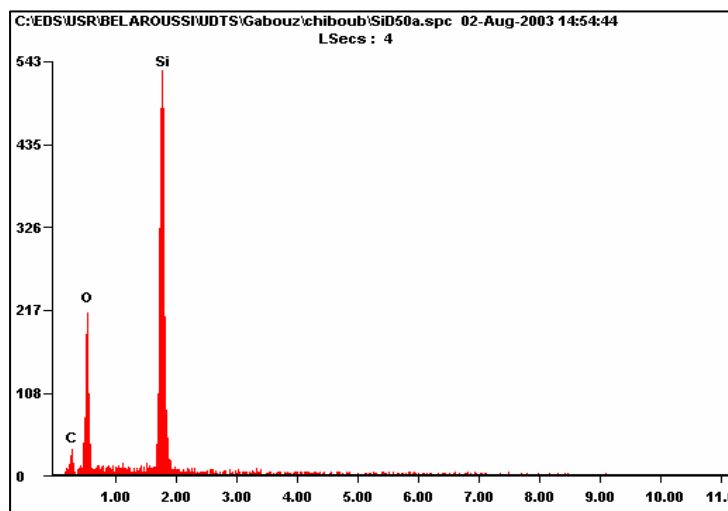


Fig. 19: Spectre EDS de Silicium Poreux ; conditions de formation: $t=50\text{min}$, $J=10\text{mA/cm}^2$, HF/éthylène glycol 50/50%

La quantité élevée d'oxygène ainsi trouvée montre que la surface est oxydée en Si-O-Si. Quant au carbone, il provient de l'éthylène glycol, probablement par formation de liaisons Si-O-R, qui sont caractérisées par la bande située dans la région 1100-1200 cm^{-1} .

La figure 20 montre qu'à l'échelle macroscopique les liaisons Si-H ; Si-O-Si ; Si-OH augmentent au cours du temps.

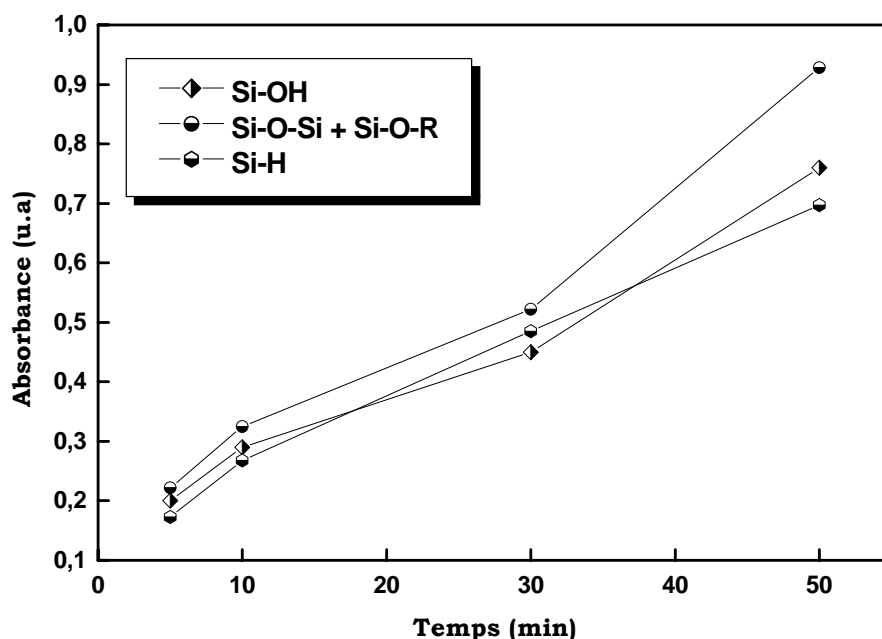


Fig. 20: Variation des maximums d'absorbances en fonction du temps

II. 10. Discussion :

L'attaque électrochimique du silicium de type p effectuée dans une solution contenant un mélange de HF et d'éthylène glycol conduit à la formation de silicium macroporeux.

D'après Chazalviel [63], il existe deux sortes de macropores dans le type p, des macropores qui se propagent selon une orientation cristallographique (*crystallography driven pores*) ceux-ci sont vides et des macropores qui se propagent selon les lignes de champs électrique (*Current-line driven pores*) ceux-ci sont remplis. Cependant, dans notre étude nous constatons que pour l'anodisation du silicium résistif dans une solution HF/EtOH, les macropores formés sont de la première catégorie (Fig.10) tandis que dans un électrolyte de HF/Ethylène Glycol, les macropores formés appartiennent à la deuxième catégorie.

Les macropores observés ainsi sont tubulaires et perpendiculaires à la surface, cela est observé pour le Si-p de résistivité 1÷2, 2÷3 $\text{k}\Omega\text{cm}$ et 100 Ωcm .

Notons aussi que la couche nanoporeuse ne figure pas sur la surface du Si-p ($2\div 3 \text{ k}\Omega\text{cm}$) et se détachait par endroit sur le Si-p ($100 \Omega\text{cm}$), remarquons aussi qu'elle tapisse les parois des macropores (Fig 12a), et sur une autre figure les macropores sont remplis par des nanopores (Fig.11).

La relation de linéarité observée entre la résistivité du substrat et le diamètre moyen des macropores suggère que la résistivité du substrat joue un rôle important dans le processus de dissolution du silicium dans HF. La courbe représentant la demi distance entre les pores en fonction de la densité du dopage montre que la relation qui lie ces derniers est linéaire.

D'après Lehmann et Rönnebeck [64], la largeur de la zone de charge d'espace (ZCE) varie avec la densité du dopage (la résistivité du substrat), ceci est expliqué par le fait que le mur (distance entre deux pores voisins) devient déplété des charges lorsqu'il atteint une valeur de deux fois la largeur de la ZCE ($2W$), ce qui rend la dissolution anisotropique (schéma.10).

De plus, en augmentant la concentration en dopants $N_A > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ($1\Omega\text{cm}$), l'épaisseur des murs diminue, des structures nanométriques sont observées.

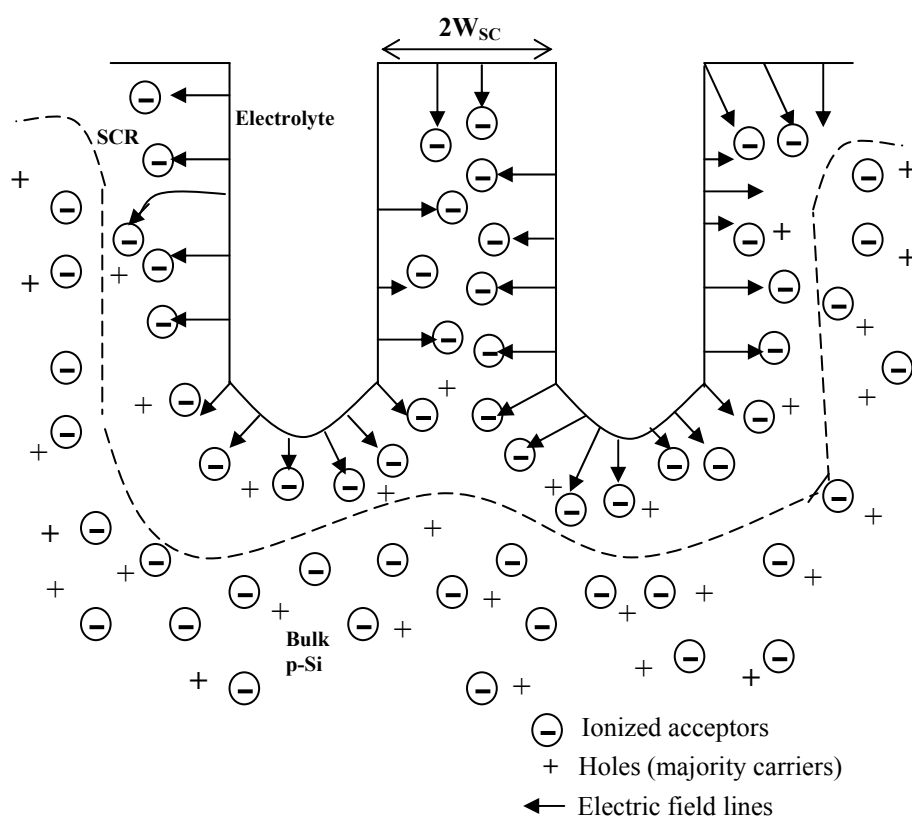


Schéma. 10: Schéma décrivant le modèle de Lehmann[64]

L'absence des macropores dans ce cas suggère que les murs s'enrichissent en porteurs majoritaires (trous), cela peut être relié en effet à l'épaisseur de la zone de charge d'espace qui devient plus petite que la distance moyenne inter-impureté ($\propto N_A^{-1/2}$) [5], ceci conduirait à une structure aléatoire.

En outre, le diamètre du pore augmente avec l'augmentation de la concentration en acide fluorhydrique dans l'éthylène glycol. De plus, en comparant les figures 11 et 12, nous constatons que dans une solution de HF/Ethylène Glycol 50/50%, le temps d'anodisation ($t = 50$ min) a été suffisant pour avoir une structure aussi régulière par rapport à celle obtenue dans HF/Ethylène Glycol (30/70%), ce qui nous amène à dire que l'électrolyte à l'intérieur des pores joue un rôle très important dans la cinétique de dissolution du silicium. Cependant, elle est lente dans des solutions de faible concentration en acide fluorhydrique.

D'après ces constatations, nous suggérons que la dissolution du silicium commence par la formation d'une couche nanoporeuse, après quelques secondes, la croissance de cette couche stoppe abruptement dû à l'apparition d'un courant transversal, ceci peut induire un détachement de la couche nanoporeuse, ainsi des macropores commencent à se former en prenant la forme b au bout de 20 min (Fig.21), dépassant ce temps les macropores deviennent de plus en plus réguliers (Fig.21c).

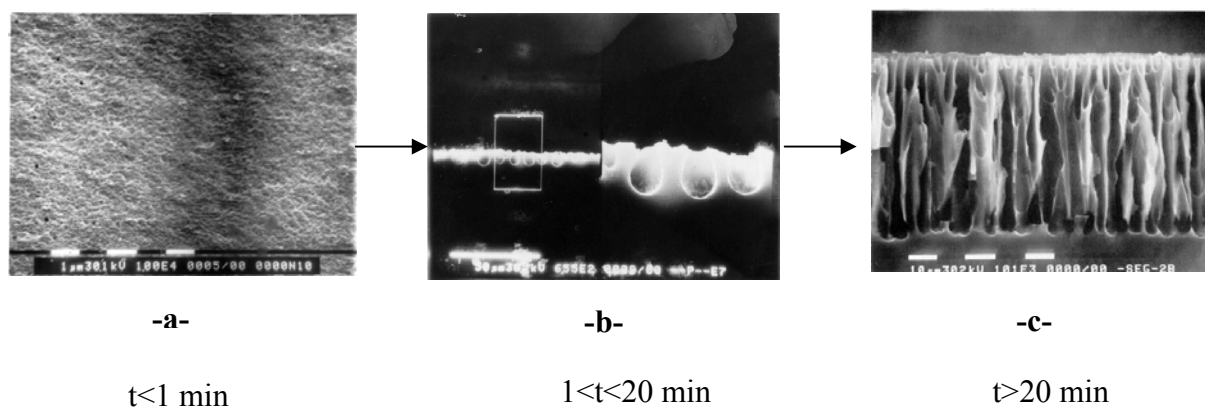


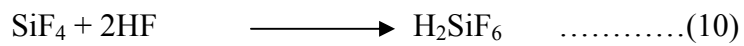
Fig. 21: Les formes que peut prendre les macropores au cours du temps

Mécanisme réactionnel :

En se basant sur les spectres FTIR in-situ obtenus pour différentes tensions de polarisation [65] dans une solution diluée de HF, nous avons essayé d'établir un mécanisme approprié à la dissolution du silicium.

La dissolution commence par formation des liaisons Si-OH à partir de l'eau contenant dans la solution, ces dernières vont se transformer en Si-O-Si, ensuite l'acide fluorhydrique va dissoudre l'oxyde en formant un complexe H_2SiF_6 .

L'oxydation d'un atome de silicium en SiF_4 exige l'apport de quatre trous. En présence de HF le complexe SiF_6^{2-} se forme.



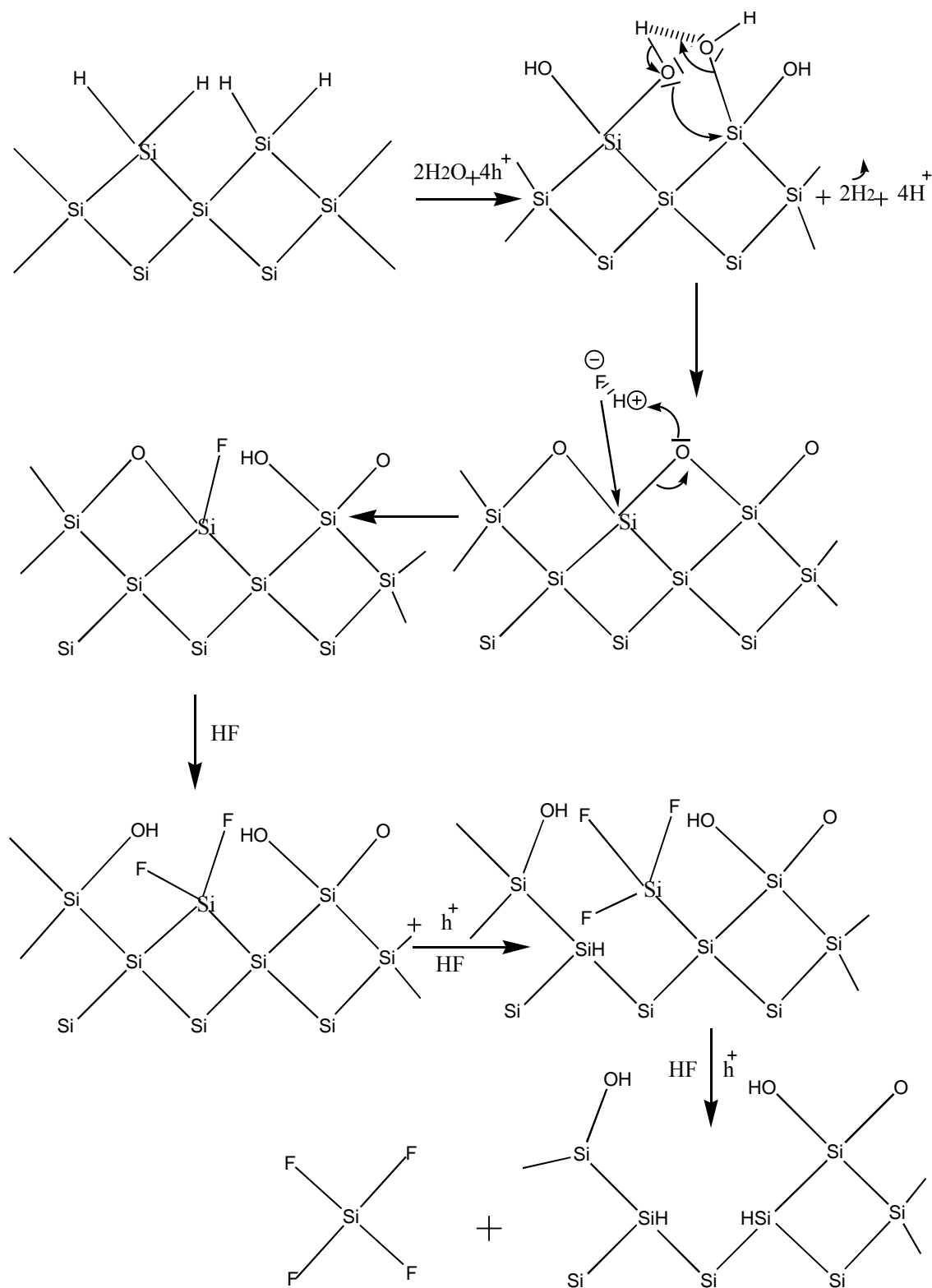


Schéma. 11: Mécanisme réactionnel de la dissolution du silicium dans HF

II. 11. Conclusion:

Nous avons montré dans ce chapitre que lors de l'anodisation à l'obscurité du silicium résistif de type p, dans une solution contenant l'acide fluorhydrique et l'éthylène glycol, la formation des macropores a été observée. Ces derniers sont tubulaires, perpendiculaires à la surface et sont ronds en surface.

D'une part, nous avons montré que le diamètre des pores augmente avec l'augmentation de la concentration de HF et la résistivité du substrat.

D'autre part, la distance entre les pores diminue avec l'augmentation de la densité de dopage. La forme des macropores observée ainsi, change au cours du temps. Cela commence par la formation d'une couche nanoporeuse, puis après quelques minutes, des macropores commencent à apparaître et leurs formes deviennent de plus en plus régulières au cours du temps.

Nous constatons qu'en utilisant un électrolyte résistif, l'instabilité n'a pas été complètement éliminée. Nous suggérons alors d'enrichir de plus en plus la surface en porteurs majoritaires (les trous) et cela se fera au moyen d'un éclaircissement de la surface du substrat.

CHAPITRE III :

Etude de la croissance des couches poreuses sous éclairage

Les études photoélectrochimiques sont souvent réalisées pour parvenir à une meilleure connaissance de la nature de l'interface électrode/solution .

Cependant ces phénomènes sont également considérés pour leurs applications pratiques potentielles parce que la production d'un photocourant représente la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique et chimique. Etant donné que la plupart des réactions photoélectrochimiques se produisent sur des électrodes semiconductrices, il convient alors d'examiner la nature des semiconducteurs et de leurs interfaces avec la solution.

Dans ce chapitre, nous étudierons dans un premier temps, l'interface silicium/électrolyte sous éclairage à travers les caractéristiques I-V et nous réaliserons après des couches poreuses sur du silicium résistif sous illumination.

III. 1. Introduction :

Le présent chapitre sera consacré à l'étude photoélectrochimique du silicium résistif de type p. Nous montrerons tout au long de cette étude l'influence de la lumière sur la croissance des couches poreuses. Nous essayerons de comprendre les mécanismes essentiels de l'instabilité, d'isoler les paramètres clés qui la commandent de façon à pouvoir agir pour en limiter les effets.

III. 2. Préparation des échantillons :

Les échantillons du silicium sont découpés à l'aide d'une machine usineuse à ultra son, sous forme circulaire de 8mm de diamètre. Un contact arrière est éventuellement assuré par un dépôt d'un mélange d'In-Ga sur la face non polie pour assurer un bon contact. L'échantillon est ensuite mis dans la cellule photoélectrochimique.

III. 3. Conditions expérimentales:

Dans cette étude, quatre séries d'expériences ont été effectuées :

La première série consiste à utiliser une intensité de lumière blanche de 45 mW/cm^2 et à diminuer le flux de cette dernière en utilisant des filtres optiques. Une deuxième série consiste à diminuer l'intensité de la lumière blanche en diminuant la puissance de cette lampe.

La troisième série consiste à utiliser un laser d'une longueur d'onde de $\lambda = 543 \text{ nm}$ et à diminuer la densité de photons en utilisant des filtres optiques. Nous traduirons cette diminution par un pourcentage de la lumière transmise par le filtre. La quatrième série consiste à utiliser un autre laser d'une autre longueur d'onde $\lambda = 628 \text{ nm}$.

Les filtres ainsi que la fenêtre en plexiglas (résistant à l'acide fluorhydrique) ont été caractérisés par un spectrophotomètre U.V. visible.

L'anodisation des substrats a été effectuée à une densité de courant constante ($J = 10 \text{ mA/cm}^2$) dans une solution à différentes proportions de HF et d'éthylène glycol.

III. 3. 1. Caractérisation des filtres :

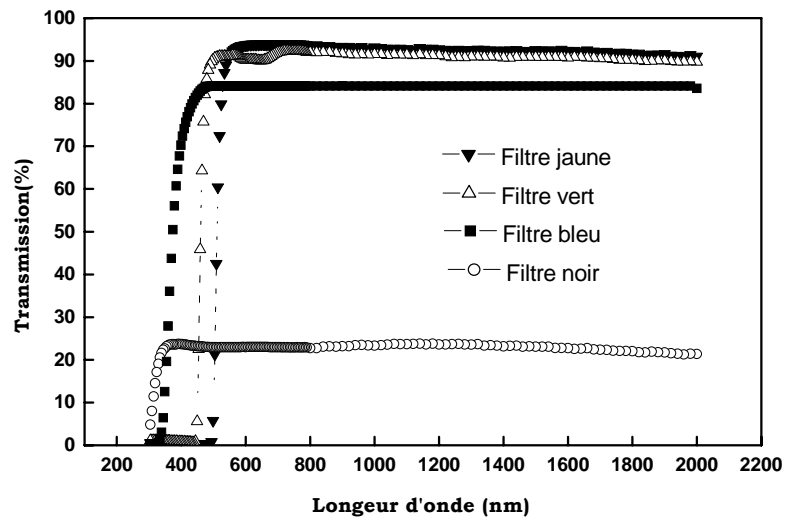


Fig .22: Caractérisation des filtres optiques par spectrophotométrie U.V visible proche IR

D'après cette caractérisation nous constatons que le filtre noir a un pourcentage de transmission de 23,6%, celui du filtre bleu est de 85%, le filtre jaune et le filtre vert ont approximativement le même pourcentage de transmission, il est de l'ordre de 91% à $\lambda = 543$ nm.

III. 3. 2. Caractérisation de la fenêtre en plexiglas :

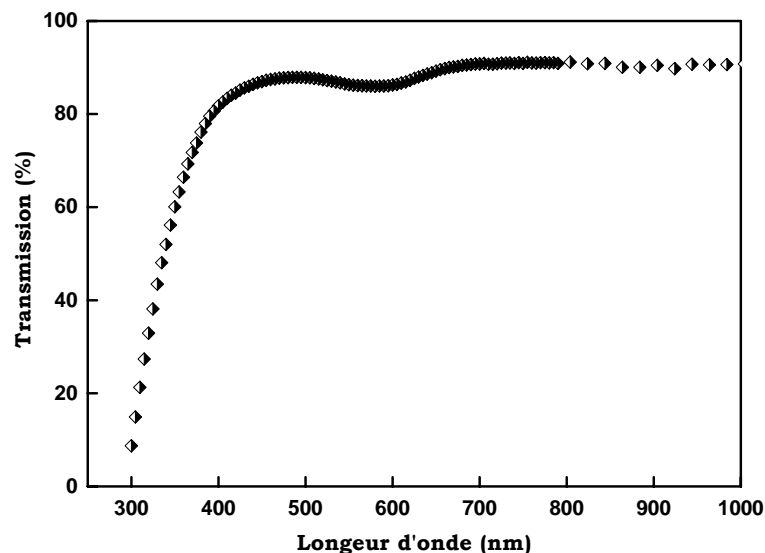


Fig .23: Caractérisation du plexiglas par spectrophotométrie U.V visible proche IR

D'après la figure 23, le plexiglas a un pourcentage de transmission de 87 % à ($\lambda = 543$; 628 nm).

III. 4. Caractérisation de l'interface Si/HF sous éclairnement :

Les caractéristiques I-V sous éclairnement ont été effectuées grâce au montage décrit au chapitre précédent.

III. 4. 1. Voltamogrammes de Si-n (100 Ωcm) dans HF 5% :

Les figures (24 ; 25) représentent les courbes J-V de la jonction Si-n/HF à l'obscurité et sous éclairnement

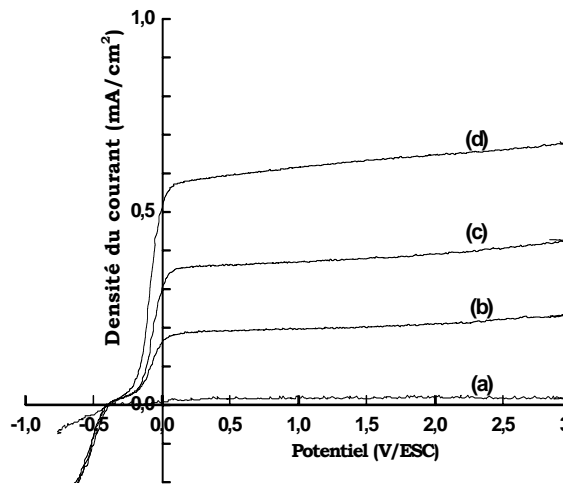


Fig. 24 : Courbes I-V du Si-n sous éclairnement par Laser ($\lambda = 543 \text{ nm}$)
 a) A l'obscurité
 b) laser + filtre noir
 c) laser + filtre bleu
 d) laser + filtre jaune

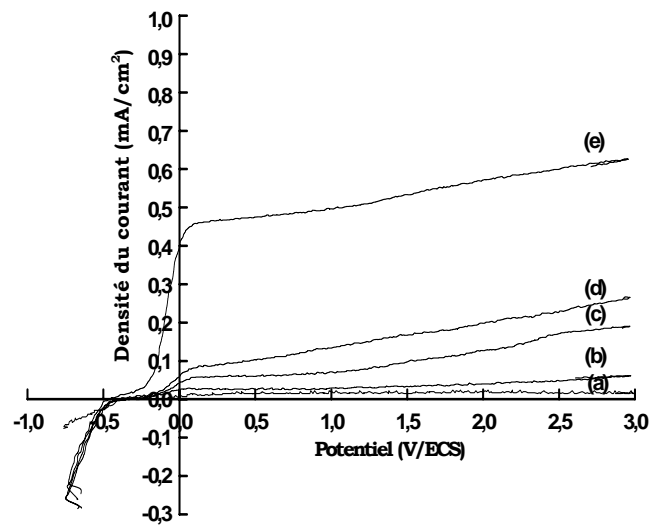


Fig. 25: Courbes I-V du Si-n sous éclairnement par une lampe halogène ($P = 45 \text{ mW/cm}^2$)
 a) A l'obscurité
 b) Eclairé à $P_1 = 2 \text{ mW/cm}^2$
 c) Eclairé à $P_2 = 4 \text{ mW/cm}^2$
 d) Eclairé à $P_3 = 13 \text{ mW/cm}^2$
 e) Eclairé à $P_4 = 45 \text{ mW/cm}^2$

La dissolution anodique à l'obscurité du Si-n est impossible. La densité du courant (dite d'obscurité) mesurée étant quasi nulle, un éclairnement doit être effectué afin de générer les paires électron-trous.

En polarisation anodique et sous éclairnement, la courbe I-V met en évidence un plateau de saturation et cela est observé pour n'importe quelle puissance de la lampe, il en résulte que toutes les paires électron-trou photocrées sont converties en photocourant. La densité du courant correspondant aux plateaux augmente avec l'augmentation de l'intensité de la lumière blanche (Fig.24) ainsi qu'avec l'augmentation de la densité des photons (Fig.25).

III. 4. 2. Voltamogrammes de Si-p (100 Ωcm) dans HF 5% :

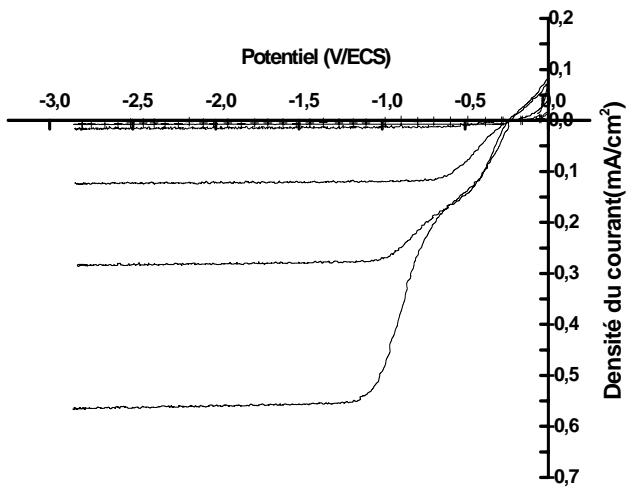


Fig. 26: Courbes I-V du Si-n sous éclairage par une lampe halogène ($P = 45 \text{ mW/cm}^2$)
 a) A l'obscurité
 b) Eclairé à $P_1 = 2 \text{ mW/cm}^2$
 c) Eclairé à $P_2 = 4 \text{ mW/cm}^2$
 d) Eclairé à $P_3 = 13 \text{ mW/cm}^2$
 e) Eclairé à $P_4 = 45 \text{ mW/cm}^2$

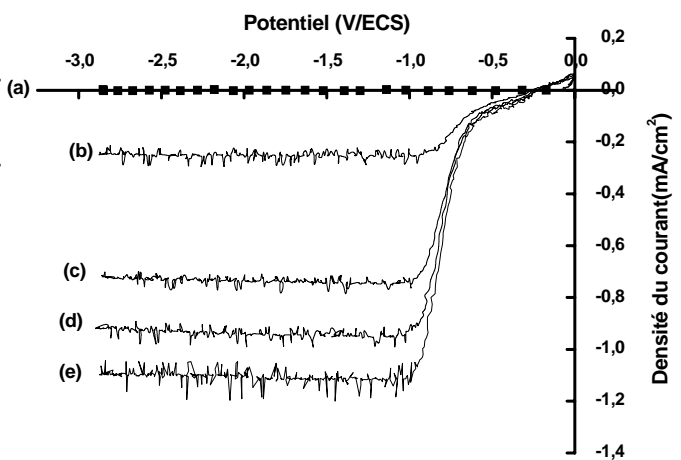


Fig. 27: Courbes I-V du Si-n sous éclairage par Laser ($\lambda = 543 \text{ nm}$)
 a) A l'obscurité
 b) laser + filtre noir
 c) laser + filtre bleu
 d) laser + filtre jaune
 e) laser

Les figures 26 et 27 présentent le comportement du Si-p (100 Ωcm) dans HF 5%, le potentiel de l'électrode est exprimé par rapport à une électrode au calomel saturée.

En polarisation inverse (cathodique) et à l'obscurité, la densité du courant est faible. Sous illumination, il apparaît un photocourant correspondant au flux d'électrons photogénérés et collectés par la jonction, ce dernier augmente linéairement avec l'augmentation de l'intensité de la lumière ainsi qu'avec l'augmentation de la densité des photons.

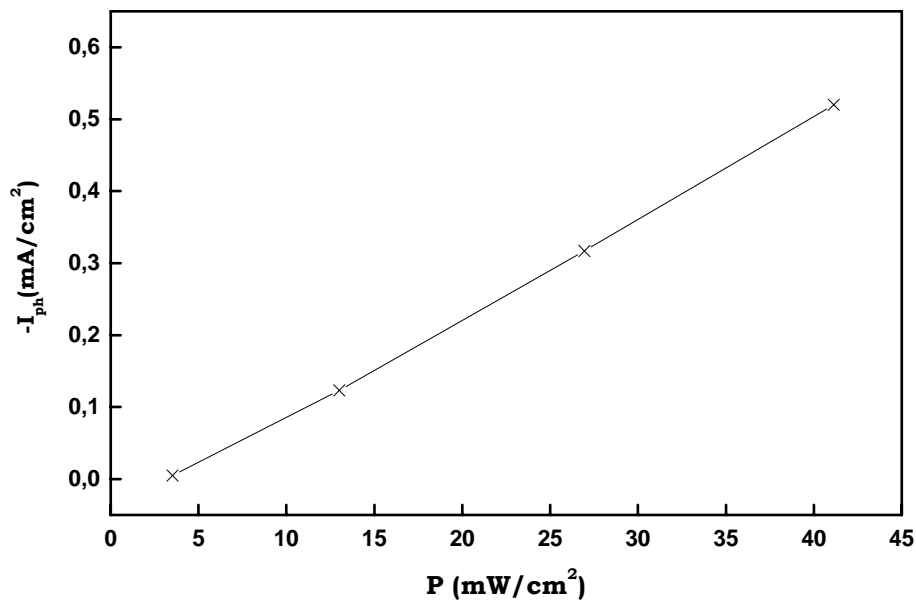


Fig. 28: Variation du photocourant en fonction de la puissance de la lampe

III. 5. Etude morphologique du silicium poreux réalisé sous illumination:

Les observations au microscope électronique à balayage montrent que l'attaque photoélectrochimique du p-Si résistif (100 Ωcm) induit généralement la formation simultanée de deux types de silicium poreux (nanoporeux et macroporeux).

La répartition se fait schématiquement selon le schéma 12. Ces deux types de pores observés dans ce cas évoluent différemment en fonction du temps et de l'intensité de l'éclairement ainsi que de la concentration de l'acide fluorhydrique dans l'éthylène glycol.

Le schéma montre que la première couche formée est nanoporeuse, sa morphologie n'est détectable qu'au microscope électronique à transmission. Son étude a fait l'objet de plusieurs travaux récents [66].

La taille des pores dans le silicium nanoporeux est de l'ordre du nanomètre, la dissolution de cette couche est totale dans KOH (1 M), elle s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, l'arrêt du dégagement du gaz indique la dissolution totale de la couche nanoporeuse.

Quant à la deuxième couche qui est immédiatement au dessous de la couche nanoporeuse est macroporeuse dont la taille des pores est de l'ordre du micromètre.

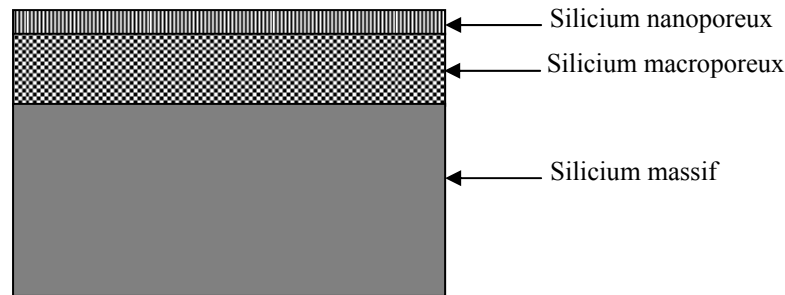


Schéma. 12: Distribution des différentes zones formées à la surface du silicium attaqué photoélectrochimiquement

La couche nanoporeuse :

Pendant l'attaque photoélectrochimique, le silicium prend différentes couleurs. La couleur dépend du temps de polarisation et de la concentration du HF. La diversité de morphologie et de la couleur de la couche nanoporeuse obtenue, résulte de la différence de la taille des nanopores. Malheureusement on a pas pu la mesurer par le MEB, cela est dû à la résolution de ce dernier.

laser \ temps d'attaque	$\lambda = 543 \text{ nm}$ + Filtre noir	$\lambda = 628 \text{ nm}$
10		vert
25	Vert olive	
30		Vert foncé
35	grille	Marron foncé
40	Vert foncé	

Table.1: Les différentes couleurs observées sur la surface du silicium poreux formé dans HF/éthylène glycol 70/30%

	Face avant	Face arrière
Filtre noir	noir	Vert clair
Filtre jaune	vert	Marron
Sans filtre	Vert-marron	vert

Table.2: Les différentes couleurs observées sur la surface du silicium poreux formé dans HF/éthylène glycol 50/50%

La couche macroporeuse :

La morphologie du silicium macroporeux en vue transversale a été examinée au MEB. Les échantillons ont été observés après avoir été clivés.

III. 5. 1. Etude de la morphologie du silicium poreux en fonction de la concentration de L'acide fluorhydrique:

En polarisant l'électrode à une densité de courant de 10 mA/cm^2 , durant un temps de 40 min à différentes densités de photons (laser ; $\lambda=543 \text{ nm}$), nous avons remarqué que la morphologie variait avec la concentration du HF dans l'éthylène glycol.

En effet, nous observons sur la figure 29 que pour une même densité de photon, il y a uniquement la formation d'une couche nanoporeuse d'épaisseur de $2 \mu\text{m}$ pour une concentration de 50% de HF tandis que pour une concentration de 70% la formation de deux couches de différentes morphologies a été observée .

La figure 29b nous révèle que l'attaque électrochimique conduit à la formation d'une couche nanoporeuse d'une épaisseur de $12 \mu\text{m}$ mais après un certain temps d'anodisation, des canaux de $1 \mu\text{m}$ de diamètre apparaissent.

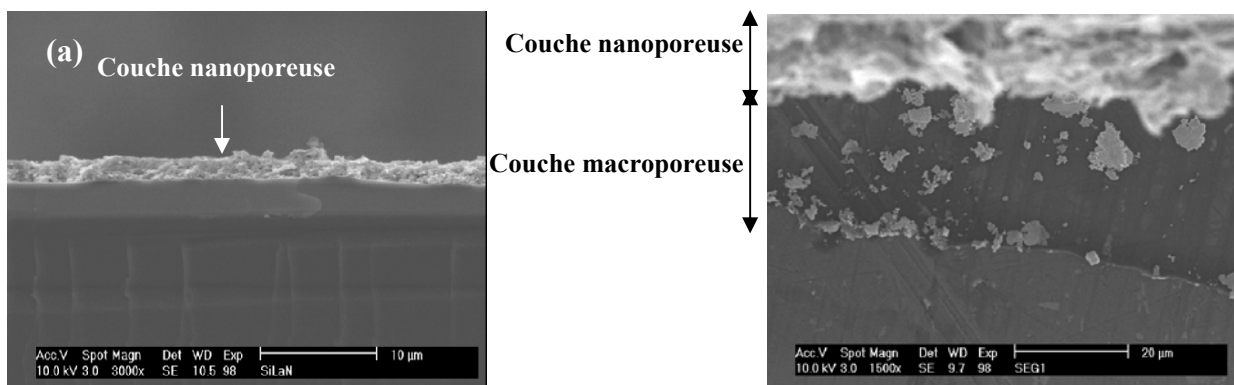


Fig. 29: Observations au MEB des couches poreuses ; conditions de formation : $J= 10 \text{ mA/cm}^2$, éclairé par laser + filtre noir
 a) Réalisée dans HF/Ethylène glycol 50/50%
 b) Réalisée dans HF/ Ethylène glycol 70/30%

Notons que l'anodisation du Si-p à l'obscurité conduit à la formation des macropores.

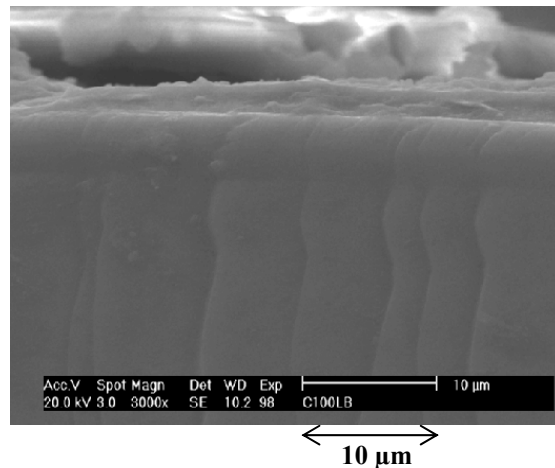


Fig. 30: Observations au MEB d'une couche poreuse conditions de formation: $J= 10 \text{ mA/cm}^2$, HF/Ethylène Glycol 50/50%

III. 5. 2. Etude de la morphologie du silicium poreux en fonction de la densité de photons :

Afin de voir l'évolution de la porosité en fonction de la densité de photons qui frappent la surface de l'échantillon, nous avons entrepris une étude dans une solution de 70% en HF dans l'éthylène glycol à différentes densités de photons (laser $\lambda= 543 \text{ nm}$), le temps d'attaque est toujours fixé à 40 min.

d'après la figure 31, nous constatons que l'épaisseur varie avec la densité de photons, cependant, une couche compacte d'épaisseur de $45 \mu\text{m}$ est observée pour une densité de photons élevée (Fig.32).

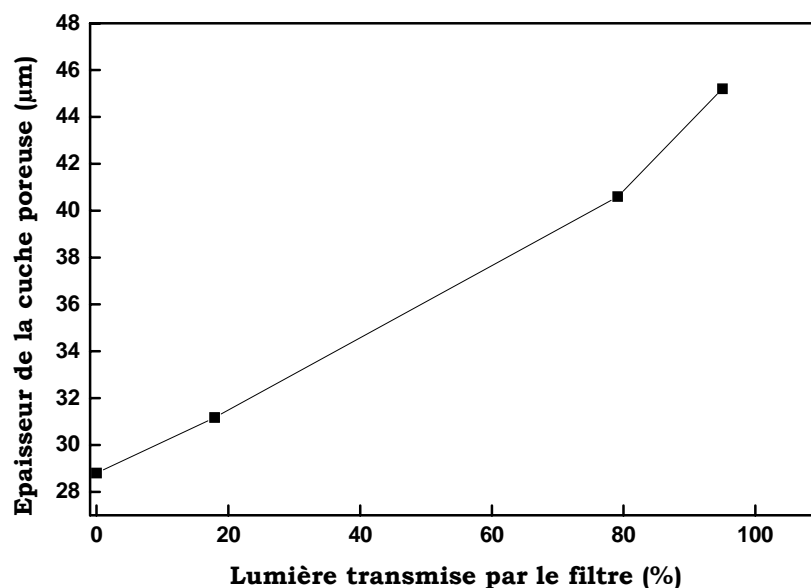


Fig. 31: Variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction du pourcentage de la lumière transmise par le filtre

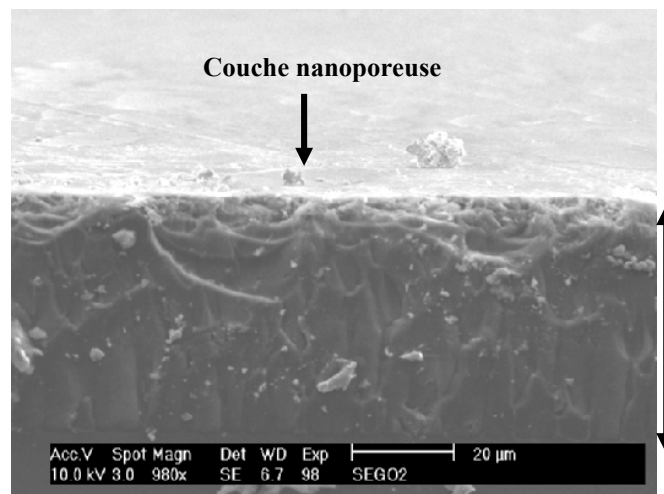


Fig. 32: *Vue en coupe transversale d'une couche poreuse éclairée par laser, conditions de formation : $J= 10 \text{ mA/cm}^2$, HF/Ethylène Glycol 70/30%*

III. 5. 3. Etude de la variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction de l'intensité de l'éclairement:

Pour cette série d'expériences, les échantillons de silicium ($100 \Omega\text{cm}$) ont été attaqués par une solution de HF/éthylène glycol (30/70%) sous lumière blanche, le temps d'attaque est maintenu à 40 min.

L'anodisation des échantillons à différents flux de lumière, conduit à la formation de deux couches poreuses: nanoporeuse et macroporeuse

La figure 33a montre que la surface du silicium poreux ressemble à une ruche d'abeilles.

Concernant la couche nanoporeuse, elle est complètement détachée de la surface à un flux faible de lumière, en augmentant cette dernière, la couche nanoporeuse couvre totalement la surface du silicium (Fig.33c).

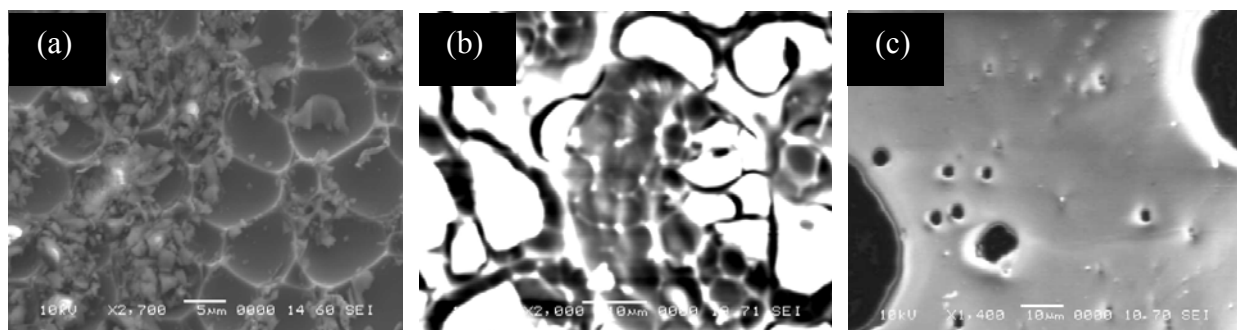


Fig. 33: *a) Vue plane du Si poreux éclairé par lumière blanche + filtre noir
b) Vue plane du Si poreux éclairé par lumière blanche + filtre vert
c) Vue plane du Si poreux éclairé par lumière blanche*

D'autre part, nous avons entrepris une étude de la morphologie du silicium poreux en fonction de la puissance de la lampe utilisée auparavant. Les échantillons de Si (100 Ωcm) sont attaqués par une solution de HF/Ethylène glycol 50/50%.

Les photos du MEB obtenues nous révèlent que l'anodisation du silicium résistif sous lumière blanche dans cette solution conduit à la formation de deux couches de différentes porosités (Fig.34).

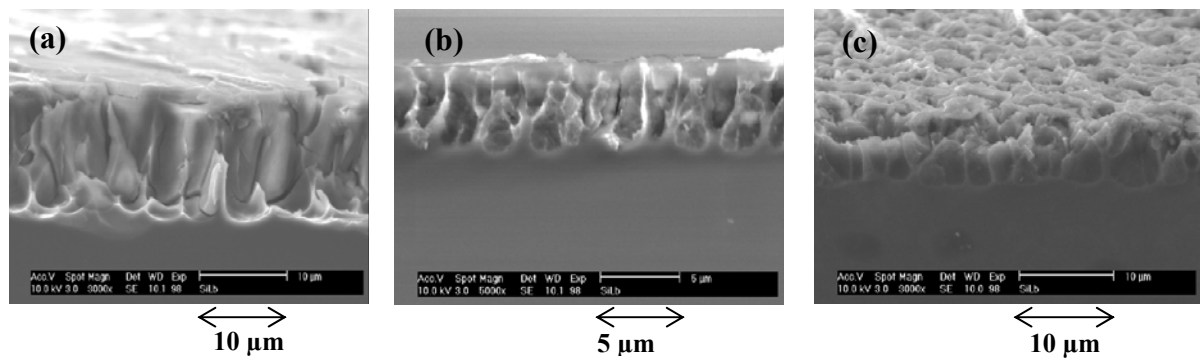


Fig. 34: a) Vue en coupe transversale du Si poreux éclairé par une lampe de $P_1 = 2 \text{ mW/cm}^2$
 b) Vue en coupe transversale du Si poreux éclairé par une lampe de $P_2 = 13 \text{ mW/cm}^2$
 c) Vue en coupe transversale du Si poreux éclairé par une lampe de $P_3 = 41 \text{ mW/cm}^2$

En observant la surface du premier échantillon au MEB, nous avons remarqué la présence d'une couche nanoporeuse sous forme d'îlots (Fig.35), ainsi que des canaux latéraux. Ce phénomène a été observé sur le silicium poreux de type n [53,54,67].

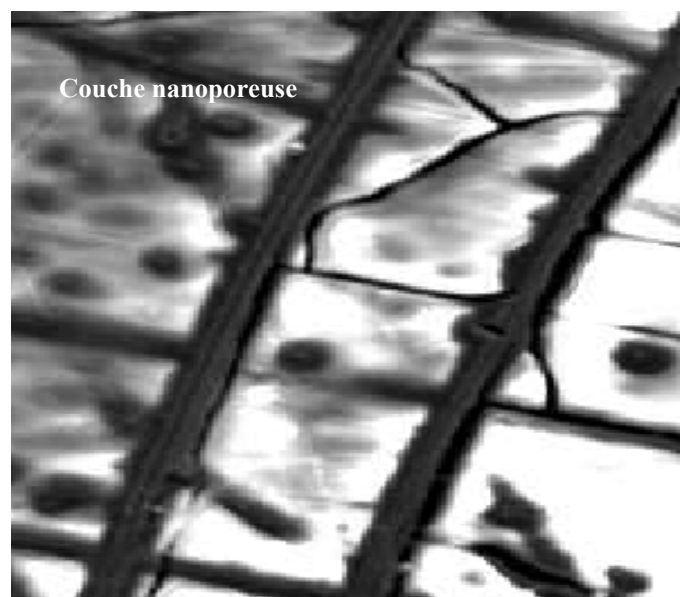


Fig. 35: Observation au MEB du Si Poreux, éclairé par une lampe de $P_1 = 2 \text{ mW/cm}^2$

Concernant les deux échantillons éclairés à des intensités de lumière plus élevées, des macropores où les nanopores tapissent leurs parois, sont observés.

Les macropores ainsi observés ont une forme ronde, en augmentant d'avantage l'intensité de l'illumination, cette forme devient irrégulière (formation des labyrinthes) (Fig.36c).

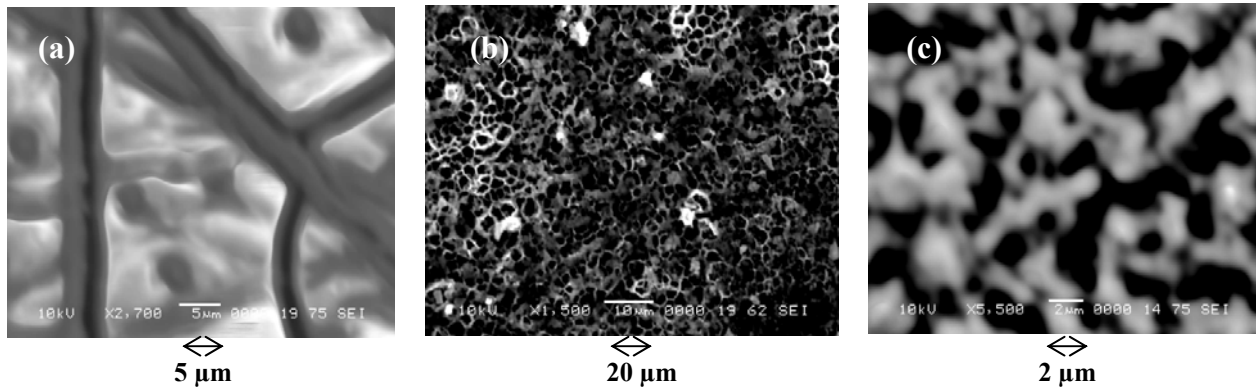


Fig. 36: a) Vue en surface du Si poreux éclairé par une lampe de $P_1 = 2 \text{ mW/cm}^2$
 b) Vue en surface du Si poreux éclairé par une lampe de $P_2 = 13 \text{ mW/cm}^2$
 c) Vue en surface du Si poreux éclairé par une lampe de $P_1 = 2 \text{ mW/cm}^2$

La figure 37 montre que l'épaisseur de la couche poreuse diminue avec l'augmentation de l'intensité de l'éclairage.

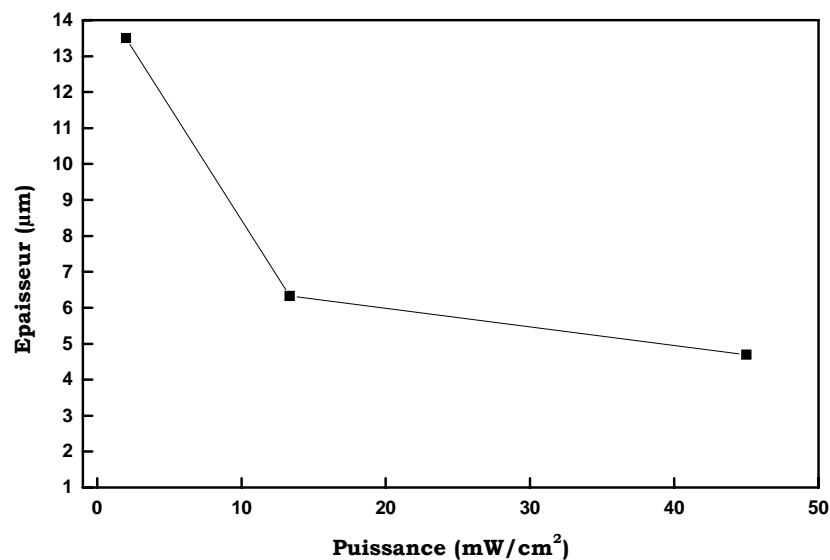


Fig. 37: Variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction de la puissance de la lampe

III. 5. 4. Etude de la morphologie du silicium en fonction du temps d'attaque:

L'attaque photoélectrochimique a été effectuée dans une solution de HF/Ethylène Glycol (70/30%), nous avons utilisé dans cette série un autre laser de $\lambda = 628 \text{ nm}$.

Les photos indiquent qu'il y a seulement la formation de la couche nanoporeuse.

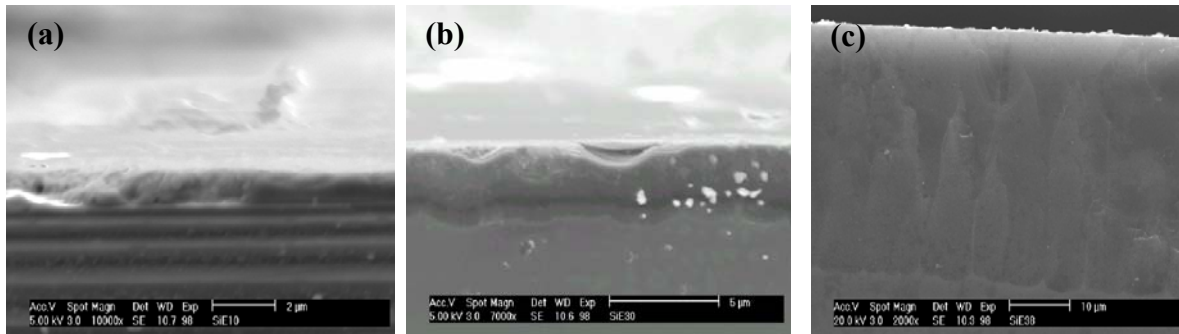


Fig. 38: *Vue en coupe transversale du silicium poreux formé pendant différents temps d'anodisation*
Conditions de formation : $J = 10 \text{ mA/cm}^2$, HF/Ethylène Glycol 50/50%

- a) $t = 10 \text{ min}$
- b) $t = 30 \text{ min}$
- c) $t = 35 \text{ min}$

Nous constatons à travers ces photos que, la dissolution du silicium résistif sous laser se fait lentement, dépassant les 30 min elle devient rapide jusqu'à atteindre une vitesse de $1 \mu\text{m}/\text{min}$, la variation de la vitesse d'attaque en fonction du temps est illustrée sur la figure 39.

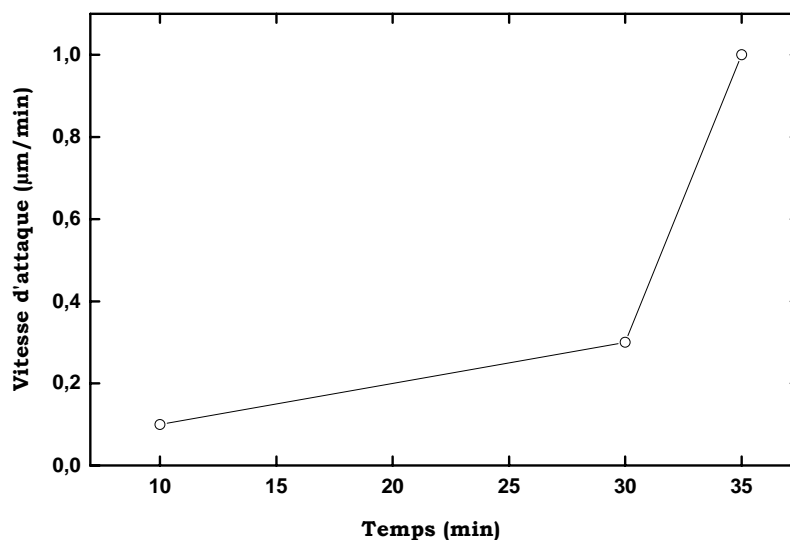


Fig. 39: *Variation de l'épaisseur de la couche nanoporeuse en fonction du temps*

III. 5. 5. Etude morphologique du silicium en fonction de l'emplacement du laser :

Dans cette série d'expériences, nous avons entrepris une étude sur l'effet de l'emplacement du laser par rapport à l'échantillon, cependant deux géométries ont été testées frontale et arrière. L'analyse au MEB des échantillons attaqués dans une solution de HF/EG (50/50%) pendant 40 min, montre en coupe transversale que les substrats présentent différentes morphologies pour la même densité de photons (laser; $\lambda=543$ nm) (Fig.40)

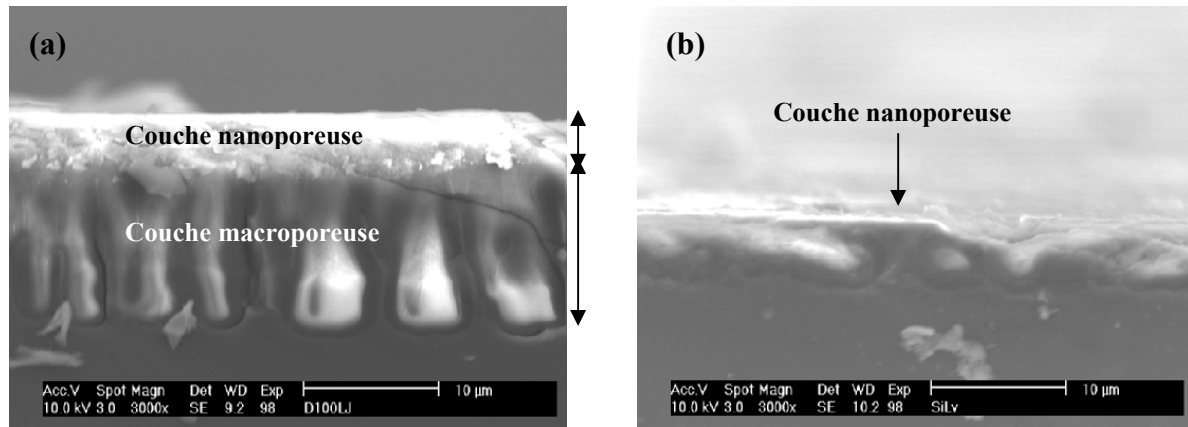


Fig. 40: *Vue en coupe transversale du Silicium poreux*
 a) *Du silicium éclairé par la face avant*
 b) *Du silicium éclairé par la face arrière*

La première photo présente deux couches, la couche nanoporeuse et la couche macroporeuse où les macropores sont larges, par contre en éclairant le substrat par la face arrière, la formation d'une couche nanoporeuse perforée est observée. La figure 41b indique la formation des macropores qui, avec le temps, sont élargis entraînant ainsi la formation de larges pores, l'attaque devient isotropique.

Afin de suivre l'évolution de cette couche en fonction de la densité de photon, nous avons utilisé différents filtres en gardant les mêmes conditions expérimentales (Fig.41).

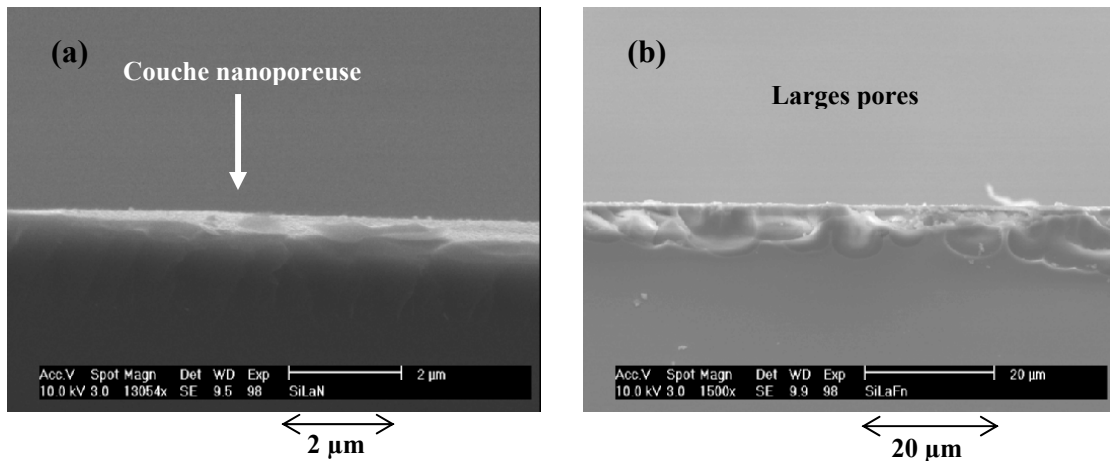


Fig. 41: *Vue en coupe transversale du SP ; conditions expérimentales :*
 a) *Eclairé par laser*
 b) *Eclairé par laser + filtre noir*

La figure 41b indique la formation des macropores qui, avec le temps, sont élargis entraînant ainsi la formation de larges pores.

L'analyse au MEB de ces échantillons en surface montre qu'à une densité de photons élevée, le diamètre et l'espacement entre les pores augmentent, entraînant ainsi la formation des canaux latéraux (Fig.42a). Le même phénomène est observé lors de l'anodisation du silicium éclairé par la lumière blanche (Fig.36a).

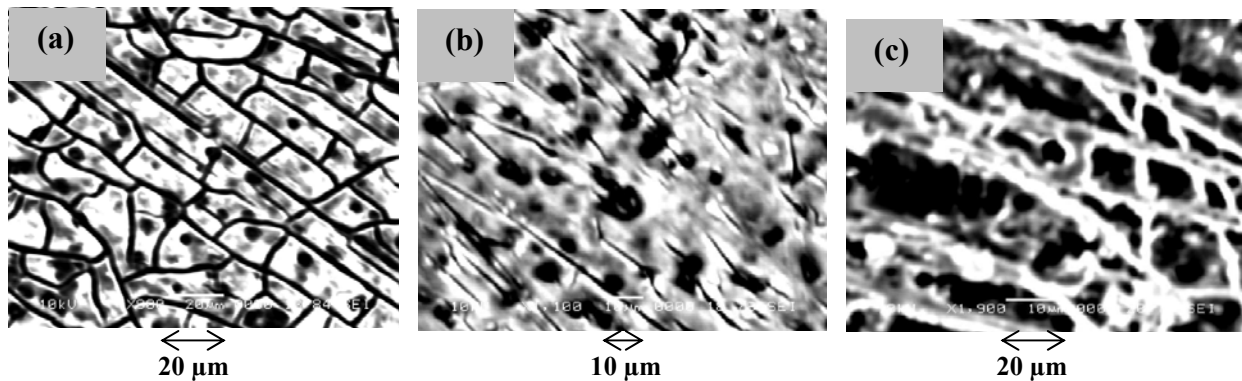


Fig. 42: *Vue en surface du Silicium Poreux; conditions expérimentales*
 a) *Eclairé par laser*
 b) *Eclairé par laser + filtre vert*
 c) *Eclairé par laser + filtre noir*

III. 6. Analyse de la surface du silicium poreux par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par microanalyse EDS :

Les mesures de spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier faites avant (Fig.16) et après la formation du SiP (fig.43) présentent les mêmes bandes déjà observées lors de l'anodisation du silicium à l'obscurité, montrant ainsi que la surface est recouverte d'hydrogène. Le silicium poreux est mis en évidence par les vibrations d'élongation des liaisons Si-H ; SiH₂ ; SiH₃ ; à 2084, 2108, 2136 cm⁻¹, respectivement.

Dans la région 1000-1270 cm⁻¹, une large et intense bande est attribuée à l'absorption de Si-O-R et Si-O-Si confirmant ainsi la formation d'un oxyde sur la surface du Si. Les liaisons Si-O-R proviennent probablement de la réaction entre les Si-OH et les molécules d'éthylène glycol. Les vibrations d'élongation des liaisons Si-OH sont caractérisées par le pic situé à 912 cm⁻¹. D'autre part, on observe les vibrations d'élongation des liaisons C-H, dans la région 2990-2822 cm⁻¹.

La bande située dans la région 3000-3700 cm⁻¹ caractérise les liaisons O-H. Les vibrations de déformation des liaisons Si-H sont caractérisées par le pic situé à 600 cm⁻¹.

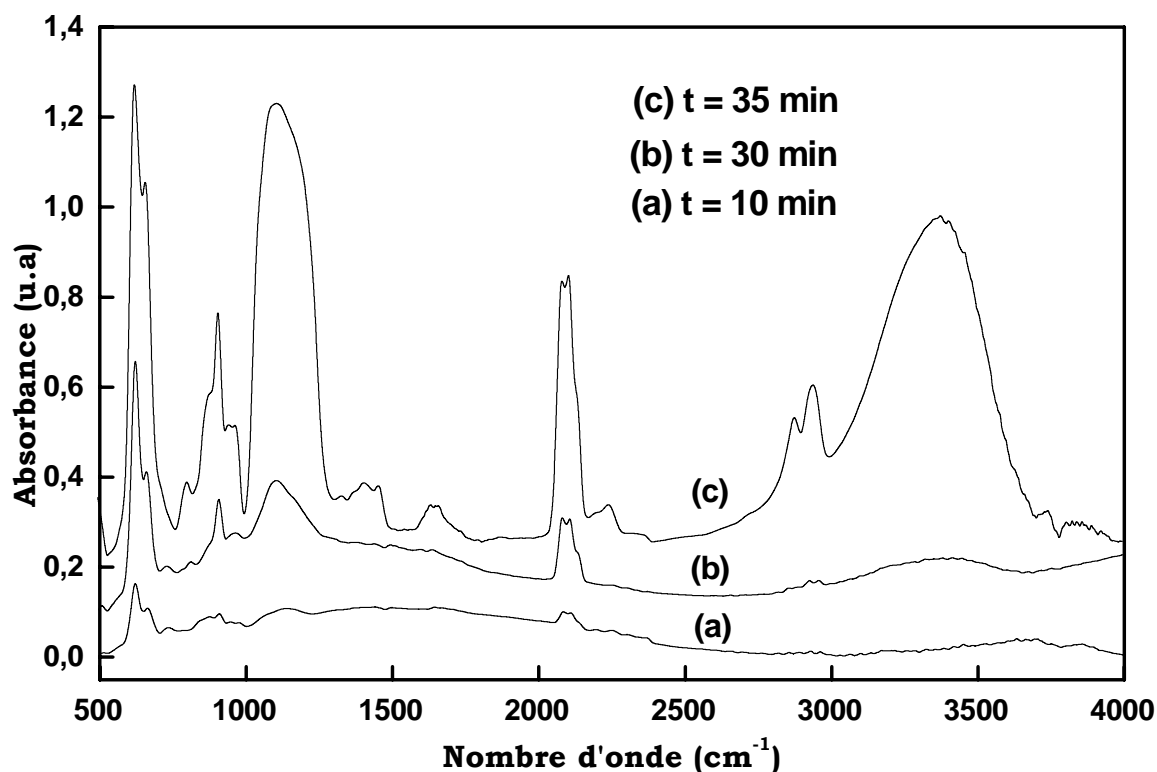


Fig. 43: Spectre FTIR du silicium poreux ; conditions de formation : HF/Ethylène glycol 70/30% , $J=10\text{mA/cm}^2$, éclairé par laser($\lambda=628\text{ nm}$)

En comparant ces spectres avec ceux obtenus à l'obscurité (Fig.17), nous constatons que l'intensité du pic caractérisant les liaisons Si-H est intense par rapport à celui obtenu à l'obscurité.

L'analyse EDS de la surface révèle la présence de trois espèces à la surface du silicium poreux à savoir : le carbone provenant de la solution avec un pourcentage massique de 18.54%, l'oxygène avec un pourcentage de 62.58% et le silicium avec un pourcentage de 18.89%.

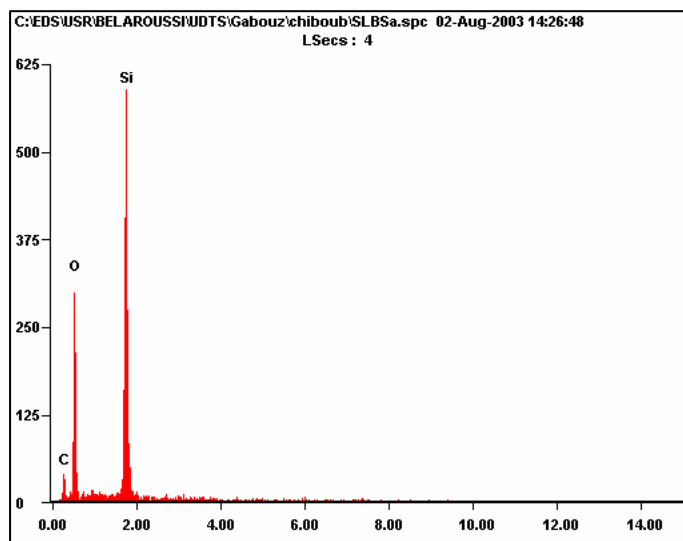


Fig. 44: Spectre EDS de Silicium Poreux ; conditions de formation: $t=40\text{min}$, $J=10\text{mA/cm}^2$, HF/éthylène glycol 50/50%, éclairé par laser.

III. 7. Discussion :

Les résultats expérimentaux montrent que le silicium poreux produit par voie photoélectrochimique à partir du silicium résistif de type p présente deux types de morphologies: le silicium nanoporeux et le silicium macroporeux. D'après la bibliographie présentée au chapitre II, les trous sont nécessaires pour la dissolution du silicium. Effectivement, ils sont les porteurs majoritaires dans le type p, donc un éclairage n'est pas nécessaire, mais afin d'éliminer l'instabilité déjà observée à l'obscurité, nous avons jugé qu'un éclairage dans ce cas est nécessaire, ceci afin d'enrichir d'avantage la surface en trous.

La formation du silicium poreux est gouvernée par plusieurs paramètres, parmi eux on cite la concentration de HF, qui dans ce cas semble avoir un effet sur la dissolution photoélectrochimique du silicium. La figure 39a révèle que l'instabilité a été complètement éliminée avec une solution de 50% de HF où une couche nanoporeuse d'épaisseur de 2 μm a été observée.

Par contre dans une solution de 70% de HF et en éclairant avec la même densité de photons, deux couches poreuses sont observées, ceci peut être expliqué par la durée du temps d'attaque (40 min), après un certain temps, la couche nanoporeuse devient résistive, bloque le transfert de charges à l'interface semiconducteur/électrolyte et on a donc la formation des macropores, l'instabilité étant enclenchée.

En éclairant les substrats avec une lumière blanche, une surface qui ressemble à ruche d'abeilles est observée. Ce phénomène est observé lorsqu'il s'agit d'une attaque chimique avec une solution contenant de HF et un oxydant [68]. La formation de la couche nanoporeuse est plus perceptible pour des flux élevés de la lumière, cela nous amène à dire que l'apport de trous est plus important en surface du Si, ce qui a conduit à la formation des nanopores.

En diminuant la puissance de la lampe, nous avons constaté que l'épaisseur change en fonction de l'intensité de l'éclairage, cependant des épaisseurs élevées de la couche nanoporeuse ont été obtenues pour de faibles intensités de l'éclairage. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Lévy-Clément [67].

Pour des intensités élevées de la lumière blanche, des macropores remplis de nanopores sont observés. Ces derniers ont une forme ronde, cette forme devient de plus en plus irrégulière avec l'augmentation de la densité de photons et des réseaux latéraux se forment, ceci est dû essentiellement à l'effet de lignes du courant, qui a fait que la propagation des pores se fait latéralement.

Les résultats de l'illumination par laser ($\lambda = 628\text{nm}$) montrent que la dissolution du silicium dans une solution de HF/Ethylène Glycol (50/50%) forme des nanostructures, ces dernières progressent au cours du temps, cela confirme que l'attaque photoélectrochimique a complètement éliminé l'instabilité déjà observée à l'obscurité.

L'éclairement des substrats par la face arrière à faible densité de photons, conduit à la formation de larges pores, ceci est dû aux porteurs (trous) qui sont plus collectés par les parois des pores que par le fond des pores, ce qui a fait que la dissolution s'est faite latéralement (Fig.42c). Avec l'augmentation du flux de la lumière, l'apport des trous à la surface du Si devient de plus en plus élevé, (la surface plus riche en trous) et la formation d'une couche nanoporeuse de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur est observée.

Les spectres FTIR ex-situ présentent les mêmes bandes déjà observées sur du silicium poreux réalisé à l'obscurité mais l'intensité des bandes caractérisant les liaisons (Si-H, Si-O-Si, Si-OH) a augmenté ceci confirme que l'éclairement a accéléré la dissolution. Le schéma 13 représente la photodissolution du silicium dans HF.

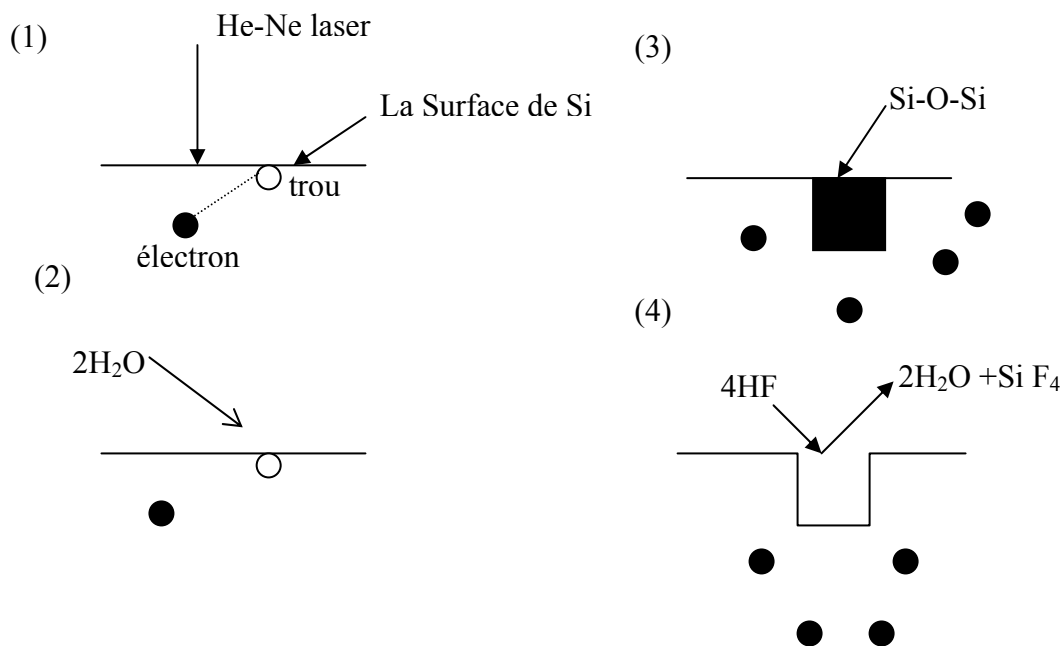
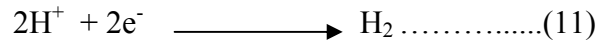


Schéma. 13: Représentation schématique de la photodissolution du silicium dans HF

Les paires électrons-trous sont séparées par le champs électrique régnant dans la zone de charge d'espace, les trous oxydent le silicium en Si-O-Si et les électrons réduisent les H⁺ en H₂ suivant cette réaction:



Le dégagement d'hydrogène a été clairement observé en utilisant la technique d'holographie.

III. 8. Conclusion:

Nous avons montré dans ce paragraphe que la dissolution du silicium dans une solution de HF/Ethylène glycol conduit à la formation simultanée de nanopores et de macropores. De plus dans certaines conditions de concentration en acide fluorhydrique et d'intensité de l'éclairement, nous avons observé uniquement la formation des nanopores.

Sous lumière blanche, nous avons obtenu une épaisseur élevée de la couche nanoporeuse pour des intensités faibles de l'éclairement, cela a été observé pour une concentration de HF de 50%.

Sous laser ($\lambda=543 ; 628 \text{ nm}$) et à des densités de photons élevées, nous avons montré qu'une épaisseur dépassant les 30 μm a été trouvée pour une concentration de 70% de HF.

Nous avons constaté que lors de l'éclairement, il se crée au niveau de la surface de l'échantillon des micropiles, anodes et cathodes qui permettent l'oxydation du Si, la circulation d'un courant local et le dégagement d'hydrogène.

CHAPITRE VI :

Etude des propriétés optiques du silicium poreux

Nous présentons dans ce chapitre quelques propriétés optiques du silicium poreux, formé lors de l'anodisation du silicium monocristallin dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique et de l'éthylène glycol

VI. 1. Introduction:

Les différentes couleurs observées à la surface du silicium nanoporeux et macroporeux, variant avec l'intensité de l'éclairement et le temps d'anodisation, sont des indications de la modification des propriétés optiques de la surface. Deux types d'études ont été entreprises: la réflexion et la photoluminescence.

VI. 2. Photoluminescence:

Pour la compréhension de cette propriété, il convient alors de faire un petit rappel théorique sur la luminescence.

VI. 2. 1. Rappels théoriques**VI. 2. 1. 1. Phénomène général:**

La luminescence est une émission de lumière, et donc une émission de photon. Dans un premier temps, on isole un atome, ses électrons circulent sur différents niveaux d'énergie. Ces niveaux d'énergie sont quantifiés: Seules certaines valeurs sont permises. Lorsqu'un électron passe à un niveau d'énergie inférieur, cette perte d'énergie se traduit par l'émission d'un photon de même énergie.

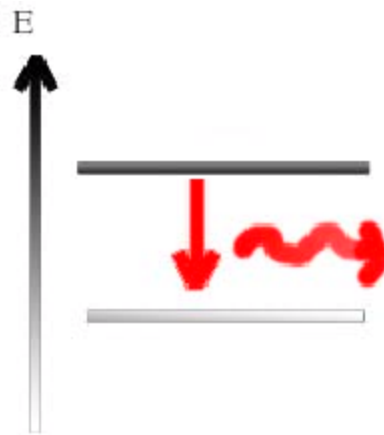


Schéma. 14: Schéma représentant une émission d'un photon

Dans un deuxième temps, on rapproche les atomes pour former ainsi un cristal. Ici, on s'intéresse bien évidemment à un cristal de silicium.

Quand on rapproche N de ces atomes entre eux pour former un cristal (N très grand 10^{23} par cm^3) les niveaux d'énergie permis se mélangent en formant des ensembles continus de niveaux permis, on obtient ainsi deux bandes:

- ❖ Une bande de valence où se trouvent les électrons à l'état naturelle
- ❖ Une bande de conduction où se trouvent les électrons excités. Elles sont séparés par une bande interdite appelée en anglais Gap.

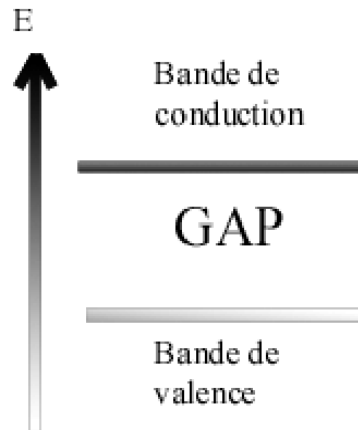


Schéma. 15: Diagramme de bandes dans un semiconducteur

Dans le cas du silicium, le Gap n'est pas assez grand pour que l'électron excité qui le franchit, crée un photon dans le domaine du visible: on n'observe pas de phénomène de luminescence.

VI. 2. 1. 2. Particularités du silicium poreux:

On note deux effets liés à la structure du silicium poreux :

a) Un phénomène quantique :

En raison des petites tailles des pores mises en jeu, on observe un élargissement du Gap. L'énergie libérée par la traversée du Gap est alors suffisamment importante pour l'émission du photon dans le visible. On appelle ce phénomène : « **le confinement quantique** »

b) Une séparation des cristallites :

En faisant l'étude d'une coupe transversale du silicium poreux, on obtient ce schéma :

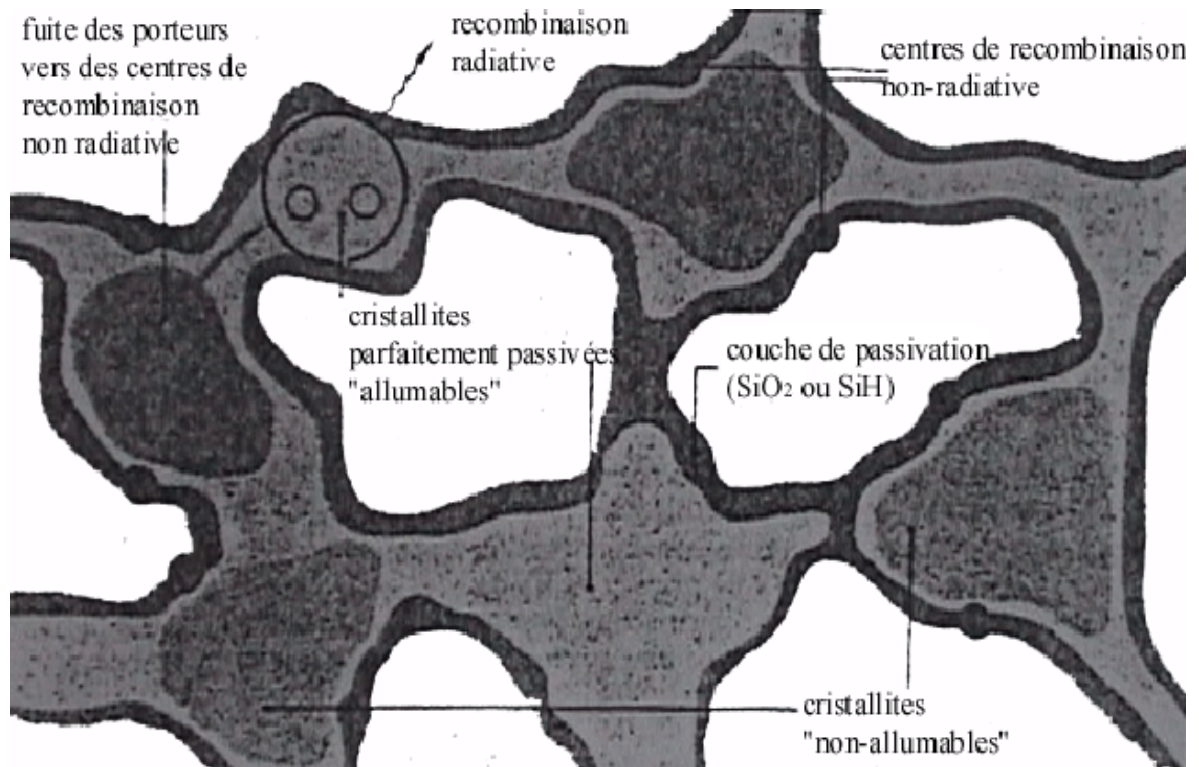


Schéma. 16: Représentation schématique du silicium poreux

On observe deux types de cristallites :

Certaines sont dites allumables: L'électron excité se recombine de façon radiative. D'autres sont dites non-allumables: Ces dernières présentent des centres de recombinaison non-radiative qui sont, notamment des défauts de structure ou des impureté. L'électron excité, pour "perdre" l'énergie du gap, soit typiquement 1 eV, la dissipe en phonons (vibrations du réseau cristallin, soit typiquement quelques centièmes d'eV) en plusieurs étapes intermédiaires: le processus qui verrait un saut direct bande à bande avec émission simultanée de quelques dizaines de phonons est hautement improbable. Des centres localisés fournissent aisément de tels intermédiaires, en particulier si la configuration (arrangement des atomes) du centre varie avec l'état d'occupation.

Le centre peut alors capturer un électron à une énergie élevée (par exemple dans la bande de conduction), perdre de l'énergie sous forme de vibrations localisées en relaxant vers une nouvelle position d'équilibre, et relâcher l'électron à une énergie plus basse (en somme, une descente par l'ascenseur). Ces centres peuvent parfois être très complexes (non pas un seul niveau par centre, mais plusieurs). La couche de passivation est primordiale. En effet, sans elle, la surface du silicium serait constituée de liaisons pendantes (centres de recombinaisons non-radiatives). Précisons que dans le cas de nanocristaux de semiconducteurs II-VI et III-V, une augmentation de l'efficacité est également observée après passivation de la surface par différents liquides ou solides, polymères par exemple [69].

VI. 2. 1. 3. Fonctionnement:

Pour obtenir ce phénomène de luminescence, il faut apporter de l'énergie qui excitera les électrons. On apporte cette énergie avec un éclairage. On obtient une luminescence importante dans le rouge en éclairant le silicium poreux par une lumière UV.

VI. 2. 2. Etude expérimentale de la photoluminescence du silicium poreux:

VI. 2. 2. 1. Introduction:

En 1990 Canham [1] a mis en évidence, que le silicium poreux, obtenu par voie électrochimique, peut, à température ambiante dans certaines conditions émettre un signal de photoluminescence dans le domaine du visible. Cette nouvelle propriété ouvre un vaste domaine d'application technologique pour le silicium : celui de l'optoélectronique. Dans ce paragraphe nous montrerons que le silicium poreux obtenu sur le silicium résistif, par attaque électrochimique et photoélectrochimique, peut émettre de la lumière dans le visible à température ambiante sous excitation par une lampe à xénon.

VI. 2. 2. 2. Résultats:

Les mesures de photoluminescence ont été effectuées sur deux échantillon Si-p de résistivité 100 Ωcm orientés (100). Ces échantillons ont été anodisés dans un électrolyte contenant un mélange de HF et Ethylène Glycol.

Le premier échantillon présente une bande large de photoluminescence dont la position du maximum de PL = 10.37 u.a à $\lambda = 649$ nm (Fig.45)

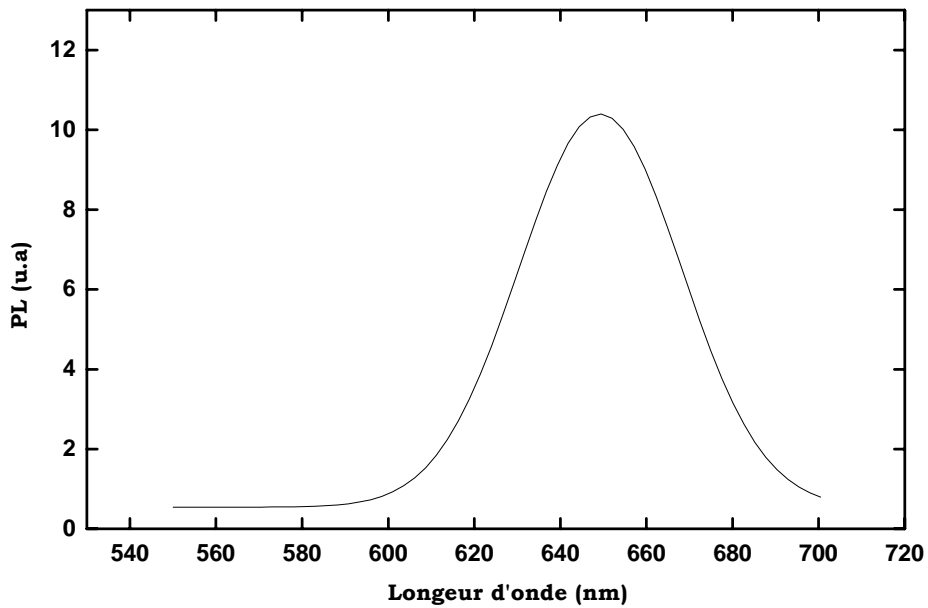


Fig. 45: Spectre de photoluminescence du silicium poreux;
conditions de formation : $J=10\text{mA/cm}^2$, HF/éthylène glycol 70/30%,
 $t=40$ min éclairé par laser ($\lambda=628$ nm)

Le deuxième échantillon, a été anodisé dans HF/éthylène glycol 50/50 % à l'obscurité, le spectre de photoluminescence est présenté sur la figure 46, il présente un maximum de PL = 4.38 u.a à $\lambda = 636$ nm,

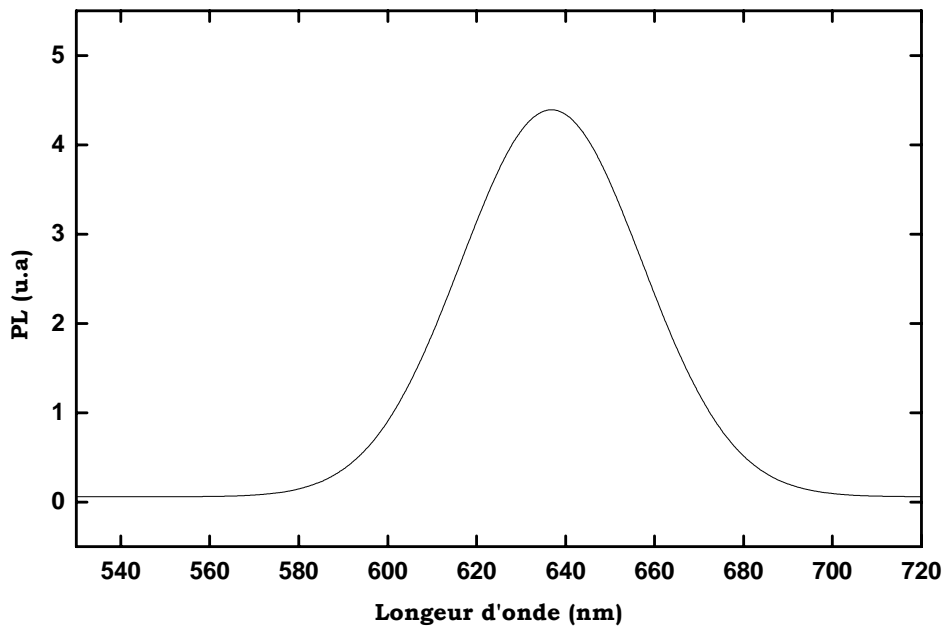


Fig. 46: Spectre de photoluminescence du silicium poreux;
conditions de formation : $J=10\text{mA/cm}^2$, HF/éthylène glycol 50/50%,
 $t=50$ min

VI. 2. 2. 3. Discussion:

Ces résultats montrent que la luminescence du silicium poreux de type p provient en effet de la couche nanoporeuse.

Le premier échantillon, celui présenté sur la figure 38c où une couche nanoporeuse d'épaisseur de 35 μm est observée, présente une valeur élevée de PL par rapport au deuxième échantillon et qui présente une couche nanoporeuse moins épaisse.

Des dispositifs photoniques ont été fabriqués à partir des structures MPS (métal-silicium poreux-Si-p) [70], en déposant une couche d'aluminium sur la face arrière du silicium poreux. Le silicium poreux a été réalisé sur des substrats du silicium de type p attaqués par des solutions de différentes proportions en acide fluorhydrique dans l'éthylène glycol. On a montré que la réponse spectrale de ces photodiodes variait avec la concentration de HF où un déplacement de la position du maximum de 850 à 920 nm a été observé, ce qui rend ce matériau un bon candidat dans la détection optique.

VI. 3. La réflexion totale

VI. 3. 1. Résultats:

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de type p de résistivité (100 Ωcm).

La première série comporte quatre échantillons, ils sont attaqués par une solution de HF/Ethylène glycol 50/50% à l'obscurité et à différents temps.

La deuxième série comporte trois échantillons, ces derniers sont attaqués par une solution de HF/Ethylène glycol 70/30% sous éclairage (laser ; $\lambda = 628 \text{ nm}$). Les spectres de réflexion totale de ces deux séries sont reportés dans les figures 47 et 48, avec pour comparaison celui du silicium massif poli miroir.

On constate les points suivants:

- ❖ La réflexion totale du silicium massif poli miroir est de l'ordre de 47% dans le domaine du spectre visible.
- ❖ La réflexion totale du silicium macroporeux (première série) est considérablement diminuée. Elle est de l'ordre de 10% dans le domaine spectral du visible.
- ❖ La réflexion totale diminue avec l'augmentation du temps d'anodisation.
- ❖ La réflexion totale du silicium nanoporeux (deuxième série) est diminuée à 14.5% dans le domaine spectral du visible.
- ❖ L'augmentation de la réflexion au-dessus de 1000 nm correspond à la région de l'énergie de la bande interdite du silicium [71]

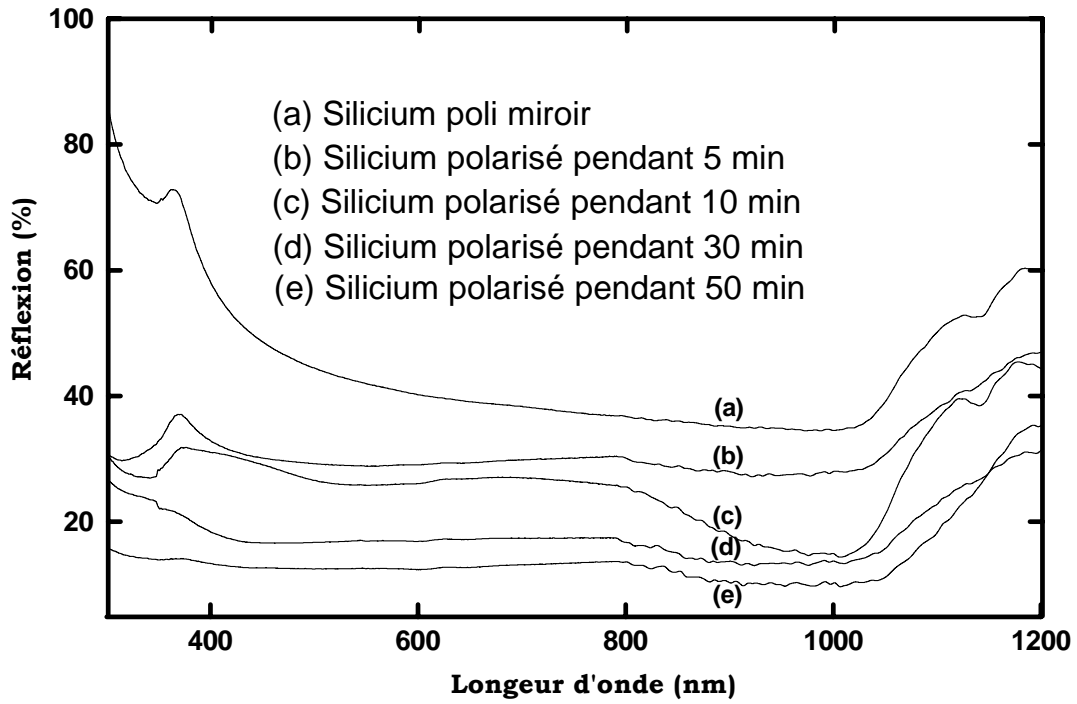


Fig. 47: Réflexion totale des échantillons de la première série

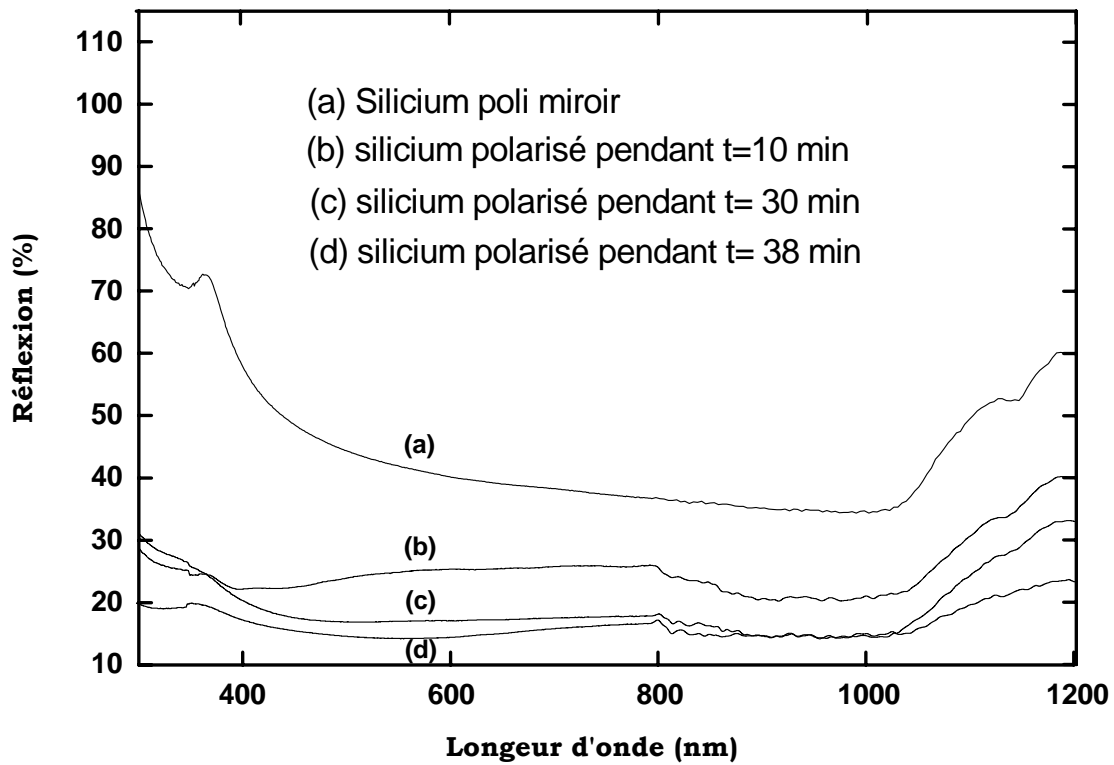


Fig. 48: Réflexion totale des échantillons de la deuxième série

VI. 3. 2. Discussion :

Nous avons pris la moyenne des valeurs de réflexion dans la gamme du visible et nous constatons qu'elle est constante pour les échantillon de la première série et quasi-constante pour les échantillons de la deuxième série.

La faible valeur constatée sur le spectre de la réflexion totale du silicium macroporeux, est due à la rugosité de la surface conduisant à un rendement de collecte élevé des photons sur la surface par effet de piégeage de la lumière. Cet effet est constaté dans la partie du spectre correspondant à tout le domaine du visible conduisant à l'aspect noirâtre de la surface des échantillons traités par rapport à ceux de la deuxième série.

VI. 4. Conclusion:

Le silicium résistif de type p anodisé à l'obscurité et sous éclairage, conduit à la formation de deux sortes de silicium poreux dont le premier est macroporeux et le deuxième est nanoporeux.

- ❖ Le silicium macroporeux se révèle être un matériau prometteur que l'on peut utiliser efficacement sur la face avant d'une photopile solaire, dans le but d'obtenir un confinement optique efficace de la lumière.
- ❖ Le silicium nanoporeux, peut être utilisé comme détecteur optique vu la possibilité d'avoir un confinement quantique efficace qui conduira à une émission dans le spectre visible.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La découverte de la photoluminescence (PL) à partir du silicium poreux et la compréhension de la formation des nanostructures ont ouvert de nouveaux axes dans l'optoélectronique.

L'obtention de ces nanostructures sur le silicium résistif de type p est contrariée par une instabilité qui fait limiter abruptement l'épaisseur de ces dernières et des macrostructures apparaissent. Cependant, la morphologie des macropores obtenus lors de l'anodisation du silicium de type p dans une solution de HF/ éthylène glycol prise en différentes proportions, varie avec plusieurs paramètres à savoir, la concentration en acide fluorhydrique et la résistivité du substrat.

Dans ce contexte, nous avons montré que le diamètre des macropores augmente avec l'augmentation de la concentration de HF et de la résistivité du substrat.

Les macropores ainsi obtenus, sont tubulaires et perpendiculaires à la surface et sont remplis de nanopores. La propagation des macropores semble s'effectuer selon la direction [100] et pourrait s'expliquer selon le modèle de la zone de charge d'espace. Mais il faut aussi très tenir compte d'effets de distribution spatiale et temporelle de la concentration de l'électrolyte dans les macropores et/ou la largeur de la zone de charge d'espace qui pourrait varier durant l'anodisation à cause d'éventuels changements de concentration en porteurs.

En éclairant les substrats résistifs par un laser ($\lambda = 543\text{nm}$), l'épaisseur des nanostructures augmente avec l'augmentation de la densité de photons cependant, l'instabilité a été éliminée et une épaisseur dépassant les $30\ \mu\text{m}$ a été trouvée.

Par ailleurs, sous lumière blanche, à de faibles intensités de l'éclairement, une épaisseur de $13\ \mu\text{m}$ de la couche nanoporeuse a été obtenue.

En outre, nous avons montré que sous éclairage (laser), l'épaisseur des nanostructures varie avec le temps d'attaque, l'augmentation de ce dernier entraîne l'augmentation de l'épaisseur de la couche nanoporeuse.

La caractérisation chimique du silicium poreux par spectroscopie FTIR suggère la présence des liaisons Si-H qui mènent à l'oxydation de la surface du silicium.

D'autre part, l'intensité des bandes caractérisant les liaisons Si-H est plus élevée pour les échantillons éclairés par rapport à celle obtenue pour des échantillons réalisés à l'obscurité ce qui indique une plus grande formation de nanopores sur les échantillons éclairés.

Les propriétés de réflexion du silicium macroporeux font de ce matériau un bon candidat pour les applications photovoltaïques. Seul le silicium nanoporeux luminesce dans le visible à température ambiante.

I. Contact Métal/ Semiconducteur :

I. 1. Description :

Lorsque l'on met en contact un métal de travail d'extraction (de sortie) Φ_m et un semiconducteur (par exemple de type n), de travail d'extraction Φ_{sc} et d'affinité électronique χ_{sc} , on réalise une diode Schottky. Deux cas peuvent se produire :

- $\Phi_m > \Phi_{sc}$

Lorsque les deux matériaux sont mis en contact, les électrons diffusent du semiconducteur vers le métal jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi. Cette diffusion d'électrons entraîne les phénomènes suivant :

1. Apparition de deux zones de charge d'espace, dans le métal (négative due à l'accumulation d'électrons à la surface) et l'autre dans le SC (positive due à la diminution de la distance niveau de Fermi-bande de valence)
2. Courbure vers le haut des bandes permises.

En polarisant la structure, au niveau de l'interface, l'arrivée ou le départ d'un trou dans le semiconducteur est immédiatement compensée par l'arrivée, ou le départ d'un électron. Le courant circule librement dans les deux sens au niveau du contact. Le contact est ohmique.

- $\Phi_m < \Phi_{sc}$

Les électrons passent du métal dans le semiconducteur, il apparaît un déficit d'électrons à la surface du métal. Dans ce cas il va y avoir une recombinaison des électrons qui viennent du métal avec les trous dans le semiconducteur .

Il apparaît ainsi une zone de charge d'espace étalée dans le semiconducteur . Le système évolue jusqu'au moment où le champ et la tension de diffusion résultant arrêtent la diffusion des électrons.

La polarisation de la structure se localise au niveau de la zone de déplétion, isolante. Deux cas peuvent être envisagés :

1. Pour une tension SC/métal négative les bandes permises s'élèvent, la courbure des bandes augmente, ce qui augmente la barrière de potentiel, le courant ne circule pas et la structure est polarisée en inverse.
2. Contrairement au premier cas , quand la polarisation du SC est positive, les bandes sont abaissées et la barrière de potentiel que doivent franchir les trous pour passer dans le métal est réduite, le courant circule librement, la structure est polarisée en direct(sens passant).

En résumant, le contact métal/semiconducteur est ohmique ou redresseur suivant la différence de travaux de sortie et le type du semiconducteur.

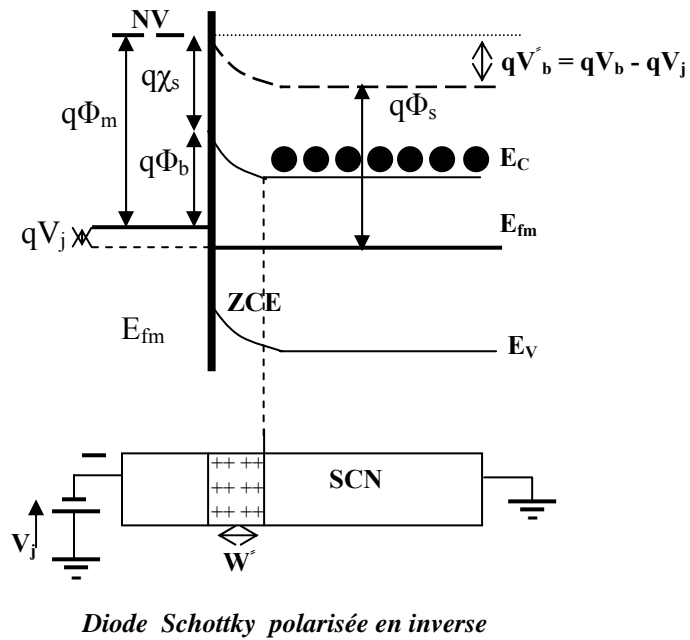
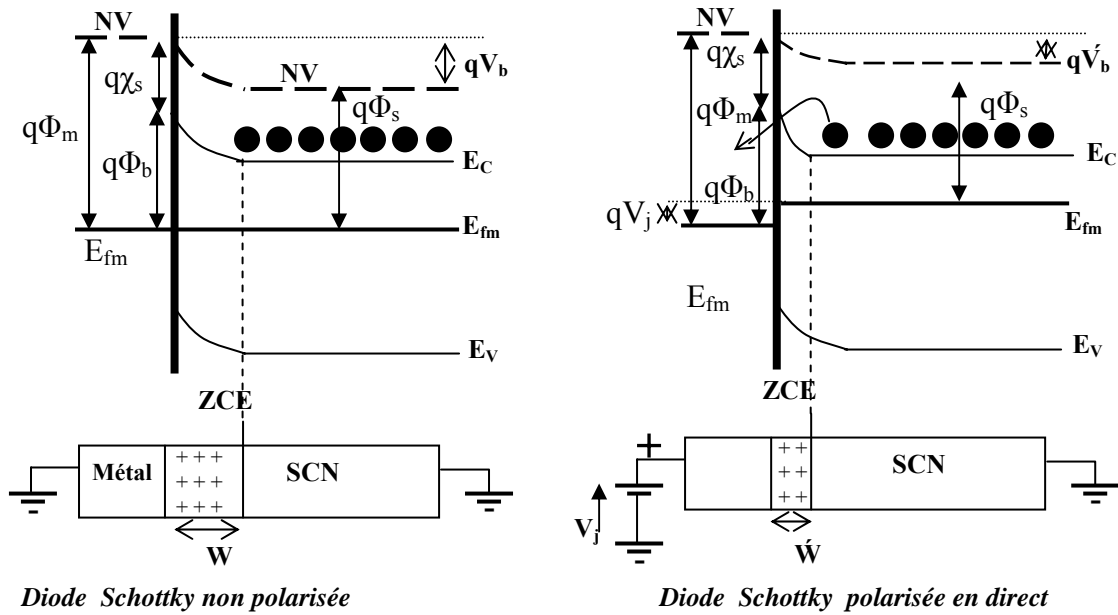


Fig. 1: Les différents comportements d'une diode Schottky(Métal/Semiconducteur de type n)

I. 2. Caractéristique I-V de la diode de Schottky :

l'allure de la caractéristique I-V d'une diode de Schottky est illustrée sur la figure.

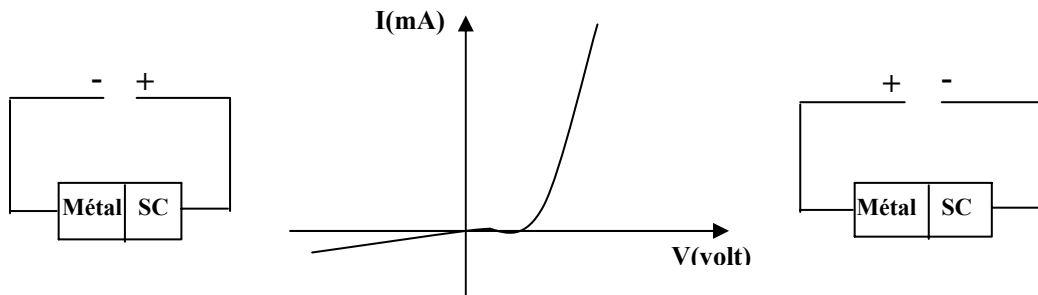


Fig. 2: Caractéristique I-V pour une diode de Schottky polarisée

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Canham, *appl.phys.lett.*, 57, 1046, (1990).
- [2] Uhlir , *Bell System technical Journal.*, 35, 333, (1958).
Turner, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 402, (1958).
- [3] R. B. Wehrspohn, J. -N. Chazalviel and F.Ozanam, *J.Electrochem.Soc.*, 145, 2958, (1998).
- [4] J-N.Chazalviel, F.Ozanam, N.Gabouze, S.Fellah and R.B.Wehrspohn, *Journal of the Electrochemical Society.*, 149, 1 – 10, (2002).
- [5] S.Tamir, S.Berger, *Thin Solid Films.*, 276, 108-111, (1996).
- [6] S. Shin, K. Jung, T. Y. Hsieh, J. Sarathy, J. C. Campbell, D. L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 1863, (1992).
- [7] M.Chappey: Composants A.Sc.réalisation, fonctionnement, caractéristique, Dunod. (19), 8.
- [8] H.Gerischer, *Z.Phy. Chem. N.F.*, 26, 223, (1960) ; 27, 48, (1961).
- [9] H.Gerischer, *Surf. Sci.*, 18, 97, (1960).
- [10] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 52, 313, (1974).
- [11] R. Gomer and G. Tryson, *j. Chem. Phys.*, 139, 1, (1982).
- [12] JO' Bokris and A.K.N .Reddy: *Modern electrochemistry*, Chapitres 7 et 8, 2, Plenum press, New York, (1970).
- [13] S.R.Morrison ; *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*, Chapitres 2 et 3, Plenum press, New York, (1980).
- [14] Philippe Demierry: *Thèse de doctorat de l'université Paris XI, spécialité "Métallurgie"*, 14, (1988).
- [15] Semiconducteur – Jonction , *Solar cells* , Ed.A. Helles, , *the Electrochemical society inc.*, P.O. box 2071, Proceeding volume 77-3 Princeton, N.J, (1977).
- [16] L'interface semiconducteur / électrolyte , Ecole d'hiver du CNRS , Aussois (1984).
- [17] W. W. Gärtner, *Phys. Rev.*, 84 , 116 (1959).
- [18] V. A. Tygaï, *Sov. Phys. Solid. State.*, 6, 1260 (1964).
- [19] M. A. Butler, *J. Appl. Phys.*, 48, 1914 (1977).
- [20] D. S. Ginley and M. A. Butler, *J. Appl. Phys.*, 48, 2019, (1977).
- [21] P. Lemasson et J. Gautron, *C. R. Acad. Sci. Paris.*, 288(c), 149, (1979).
- [22] J. Gautron, P. Lemasson, F.Rabago, and R. Triboulet, *J.Electrochem. soc.*, 126, 1886, (1982).
- [23] R.H. Wilson, *J. Appl. Phys.*, 48, 4292 (1977).
- [24] H. Ress, *J. Appl. Phys.*, 48, 4292 (1977).

- [25] J. Tomchick et A.M. Bruoncrisiani, *J.Appl. Phys.*, 51, (1980) ; 52, (1981).
- [26] F. E. Guilbaldy et K. Colbow, 53, 1737, (1982); 648, (1983). N.J. (1977).
- [27] J. N. Chazalviel, M.Etman, and F.Ozanam, *J.Electroanal. Chem.*, 297, 533, (1991).
- [28] X.G. Zhang, S. D.Collins, and R. L. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1561, (1989).
- [29] M. Etman, M.Neumann-Spallart, J.N Chazalviel, and F. Ozanam, *J. Electroanal. Chem.*, 301, 259, (1991).
- [30] M.J.J. Theunissen, *J.Electrochem. Soc.*, 119, 351, (1972).
- [31] R. L. Smith, and Collins, *J. Appl. Phys.*, R1, 71, (1992).
- [32] M. Ligeon, F. Muller, R. Hérino, F. Gaspar, A. Halimaoui, and G. Bomchil, *Appl. Phys. Lett.*, 66, 3814, (1989).
- [33] R. Memming and G. Schwandt, *Surf Science*, 4, 109, (1965).
- [34] H. Gerischer et M. Lübke, Ber. Bunsenges. *Phys. Chem.*, 92, 573, (1988).
- [35] J. –N. Chazalviel et F. Ozanam, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2501 (1992).
- [36] J. –N. Chazalviel et F. Ozanam, Ber. Bunsenges. *Phys. Chem.*, 96, 1809 (1992).
- [37] H. Föll M. Christopheren, J. Carstensen. G. Hasse. *Mat Sci and Engineering R 39*, 93-141, (2002).
- [38] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand and J.L. Ginoux, *J. Electrochem. Soc.*, 134 8,1994, (1987).
- [39] G. Bomchil, A. Halimaoui and R. Herino, porous silicon : Material and its application to SOI technologies, *Microelectronic Engineering*, 8, 293, (1988).
- [40] C. Bertrand, “ Préparation et Caractérisation du silicium poreux”, thèse de 3^{ème} cycle, INPG, Grenoble (1986).
- [41] A. Halimaoui, Porous silicon science and technology, *Porous silicon material processing proprieties and applications. Winter school, les Houches, 8-12 February*, (1996).
- [42] H. Gerisher, *Surf Sci.*, 18, 97, (1960).
- [43] W. N. Hasen and D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 100, 493, (1979).
- [44] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 52, 313, (1974).
- [45] H. Föll, *Appl Phys. A*, 53, 8, (1991).
- [46] V. P. Parkutik, in Porous silicon, 1sted., Z. C. Feng and R. Tsu, Editions, P.301, world scientific, Singapore (1994).
- [47] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Callott, *J. Appl.Phys.*, 82, 909, (1997).
- [48] Claude Lévy- Clément, Abdelghani Laghoubi, R. Tenne et M. Neumann-Spallart, *Electrochemica. Acta*, 37, 877, (1992)
- [49] V. Lehmann and U. Gösele, *Appl.Phys.Lett.*, 58, 856, (1991).
- [50] V. Lehmann, R. Stengle, A. Luigart, *Materials Science and Engineering B 69- 70*, 11-2, (2000)

- [51] V. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2836, (1993).
- [52] E. K. Propst and Kohl, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1006, (1994).
- [53] M. I. J. Beal, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, and A. G. Cullis: *J. Cryst. Growth.* **73**, 622, (1985).
- [54] M. I. J. Beal, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, and A. G. Cullis: *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 86, (1985).
- [55] V. Lehmann and U. Grüning, *Thin Solid Films.*, **297**, 13, (1997).
- [56] R. I. Smith, S. F. Chuang, and S. D. Collins: *J. Electrochem. Mater.*, **17**, 33, (1988).
- [57] R. L. Smith, S. D. Collins, *J. Appl. Phys.* **71**, R1-R22, (1992).
- [58] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, *Materials science and Engineering R* **39**, 93-141, (2002).
- [59] Christophersen, J. Carstensen, A. Feuerhake, H. Föll, *B.* **194**, 69-70, (2000).
- [60] Michael, P. Stewart and Jillian, M. Buriak, *Adv. Mater.* **12**, No. 12, (2000).
- [61] M. M. Rieger and P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1490, (1995).
- [62] G. Mattei et al. *Surface science* (in press).
- [63] J. N. Chazalviel, R. B. Wehrspohn, F. Ozanam, *Mat. Sci. Eng. B.* **1**, 69-70, (2000).
- [64] V. Lehmann and S. Rönnebeck, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2968 (1999).
- [65] R. Outemzabet, N. Benzekkour, N. Gabouze, N. Kesri. *Anisotropic etching of p-Si in HF solution, Solid State Surfaces and Interfaces III- Novembre 2002- in Acta Physica Slovacia*, **53**, No. 5, (2003).
- [66] Ania Wellner, Lyne Koker, Kurt W Kolasinski; *Physica Solidi (a)* **182**, (2000).
- [67] Claude Lévy-Clément, Abdelghani, and Micha Tomkiewicz, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, No. 4, April, (1994).
- [68] N. Gabouze, S. Belhousses, R. Outemzabet ; *Acta Physica Slovacia* **53**, No. 3, 207- 214, (2002).
- [69] A. P. Alivisatos, Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots, *Nature* **271**, 933, (1996)
- [70] K. Ait-Hamouda, N. Gabouze, *Solar Energy Materials & Solar cells*, **76**, 535-543 (2003).
- [71] Abdelghani Lagoubi, Thèse de Doctorat ; étude du silicium poreux de type n obtenu par voie photoélectrochimique, Université Paris XI centre ORSAY, (1993).