

République Algérienne Démocratique Et Populaire  
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

Université Saad Dahlab Blida 1



Faculté de science  
Département de physique

Mémoire de fin d'étude  
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique  
Option : **Physique des Matériaux**

**Développement d'un simulateur par la méthode de Monte Carlo cinétique pour  
l'étude phénoménologique de l'interaction HF/Si (100) dopé p :  
Etude Morphologique du Taux de Couverture**

Réalisé par : **YAHYA Rofaida**

Date de Soutenance le 17/11/2022 devant le jury composé de :

<b>Dr Khali Bouamra Faiza</b>	<b>MCA</b>	<b>U. Blida 1</b>	<b>Présidente</b>
<b>Dr Belaroussi Yasmina</b>	<b>MRA</b>	<b>CDTA – Baba Hassen</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Dr Ali-Messaoud Anissa</b>	<b>MCA</b>	<b>U. Blida 1</b>	<b>Promotrice</b>
<b>Mme Bouchendouka Sarra</b>	<b>Doc.</b>	<b>U. Blida 1</b>	<b>Invitée</b>

**2021/2022**

## Remerciement

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

Le travail présenté dans ce mémoire a été soutenu par le Laboratoire physico-chimique de matériaux inorganique et leur application (LPCMIA ex-LASICOM), du département de physique, faculté des sciences –Université Blida 1.

Je tiens à remercier vivement la directrice de ce laboratoire, madame **Khali Bouamra Faiza**, et tous les responsables pédagogiques de la formation « Master en physique des matériaux » sis dans ce laboratoire, pour nous avoir accueilli, orienté, aidé et conseillé.

Mes remerciements à la directrice du LPCMIA pour avoir accepté d'être présidente de mon jury de soutenance de ce mémoire.

Mes sincères remerciements s'adressent à madame. **Belaroussi**, du centre développement des technologies avancés (CDTA-Baba Hassan), pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant d'être examinatrice.

Je tiens à exprimer, aussi, toute ma gratitude à ma directrice de mémoire madame **Ali-Messaoud Anissa** pour son soutien, encouragement et disponibilité durant toute la période d'encadrement.

Et je remercie mes professeurs les membres de laboratoire LASICOM **M.Derbal** , **B.Rekik** , **A.Boumeddiene**, **B. Boutahraoui** .

## **Dédicace**

**Je dédie ce modeste travail à :**

*Ma mère à qui je souhaite une longue vie pour son grand amour et son encouragement.*

*A L'âme de mon cher père **Mohammed** qui je souhaite être avec moi aujourd'hui.*

*A vous mes chers frères, **Abdelatif et Abderahim** et mes chères sœurs **Soumia et Meriem** qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études.*

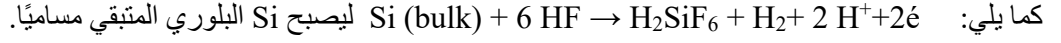
*A mes Chères amies **chahinez Ibtissem, zineb** et A tous mes amis de promotion 2021/2022 toute personne qui occupe une place dans mon cœur.*

*A tous les membres de ma famille et toute personne qui porte le nom **yahya***

*Je dédie ce travail à tous ceux qui ont participé à ma Réussite.*

## ملخص

الآليات المتضمنة في التفاعل HF/Si(100) غير معروفة على وجه اليقين. الإجماع الحالي الذي اقترحه ليمان وجوسيل هو



تجريبياً يتم الحصول على هذا التفاعل عموماً عن طريق أنودة صفيحة سيليكون في محلول مائي من حمض الهيدروفلوريك الذي يسمح مرور التيار ، في ظل ظروف معينة ، بتوليد الأنواع القابلة للذوبان . بسبب هذا النقص في الآليات الدقيقة، الفيزيائية والكيميائية، ظل السيليكون المسامي الناتج فضولاً مختبرياً لفترة طويلة.

في عام 1990، أدى اكتشاف خصائصه المدهشة للتألق الضوئي الشديد في درجة حرارة الغرفة في الضوء المرئي إلى إحياء الاهتمام بهذه المادة. فالقدرة على اختيار معامل الانكسار، بدلالة المسامية، يجعلها مادة مفضلة لإنتاج الأجهزة الضوئية. تؤدي الجهود المبذولة لاستقرار سطحه، من خلال إضافة الطبقات الأحادية المجمعّة ذاتياً، من أجل عزلها عن البيئة الخارجية، إلى مادة أكثر استقراراً.

العمل المطلوب في هذا الماستر هو تحقيق جهاز محاكاة (أداة كمبيوتر في C++) يصف عملية تفاعل HF/Si(100) باستخدام طريقة مونت كارلو الحركية في إدارة جزيئات HF التي تصل إلى الركيزة البلورية (100) p Si و عن طريق إدخال آليات التفاعل والامتصاص والانتشار وإعادة التركيب ونقل الشحنة في إدارة الظواهر السطحية. بقدر ما يتعلق الأمر بتطوير جهاز المحاكاة ، فإن الهدف هو تكييف محاكي للنمو البلوري SPARCC مع تفاعل HF/Si(100)، من خلال إدخال آليات جديدة.

## Résumé

Le travail demandé dans ce master est la réalisation d'un simulateur (outil informatique en c++) décrivant le processus d'interaction HF/Si(100) en utilisant la méthode de Monte Carlo cinétique dans la gestion des molécules HF arrivant sur le substrat cristallin Si(100) dopé p et en introduisant les mécanismes de réaction, désorption, diffusion, recombinaison et transfert de charge dans la gestion des phénomènes de surface.

Les mécanismes intervenant dans l'interaction HF/Si(100) substrat type p, ne sont pas connus de façon certaine. Le consensus actuel proposé par Lehmann et Gösele permettant l'obtention du silicium poreux étant le suivant :  $\text{Si (bulk)} + 6 \text{ HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2 + 2 \text{ H}^+ + 2\text{é}$  avec le Si (Bulk) restant qui devient poreux. Cette réaction est généralement obtenue en anodisant une plaque de silicium dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. Le passage d'un courant, dans certaines conditions, permet de générer l'espèce soluble  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Du fait de ce manque de mécanismes exacts aussi bien physiques que chimique le silicium poreux résultant est resté longtemps une curiosité de laboratoire. En 1990, la découverte de ses surprenantes propriétés de photoluminescence intense à température ambiante dans le visible a relancé l'intérêt pour ce matériau. Le fait de pouvoir choisir l'indice de réfraction, en jouant sur la porosité, en fait un matériau de choix pour la réalisation de dispositifs photoniques. De gros efforts de stabilisation de sa surface, par greffage de monocouches auto-assemblées, afin de l'isoler du milieu extérieur, le conduisent à un matériau plus stable.

Pour ce qui concerne le développement du simulateur, il s'agit d'adapter le Simulateur SPARCC (Simulateur PARTiculaire de la Croissance Cristalline) à l'interaction HF/Si(100), en introduisant de nouveaux mécanismes.

**Mots Clés :** *Cinétique Monté Carlo (KMC), Simulation sur ordinateur, couches minces pour micro et nanotechnologies, Anodisation, semiconducteur, Silicium poreux*

## **Abstract:**

The work required in this master is the realization of a simulator (computer tool in c++) describing the process of HF/Si(100) interaction using the kinetic Monte Carlo method in the management of HF molecules arriving on the crystalline substrate Si(100) doped p and by introducing the mechanisms of reaction, desorption, diffusion, recombination and charge transfer in the management of surface phenomena.

The mechanisms involved in the interaction HF/Si(100) p-type substrate are not precisely known. The current consensus proposed by Lehmann and Gösele for porous silicon being the following:  $\text{Si (bulk)} + 6 \text{ HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2 + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^-$ , with the remaining Si (Bulk) becomes porous.

This interaction is generally obtained by anodizing a silicon plate in an aqueous solution of hydrofluoric acid. The passage of a current, under certain conditions, makes it possible to generate the soluble species  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Due to this lack of exact mechanisms, both physical and chemical, the resulting porous silicon has long remained a laboratory curiosity. In 1990, the discovery of its surprising properties of intense photoluminescence at room temperature in the visible light revived interest in this material. Being able to choose the refractive index, by varying the porosity, makes it a material of choice for the production of photonic devices. Major efforts to stabilize its surface, by grafting self-assembled monolayers, in order to isolate it from the external environment, lead to a more stable material.

As far as the development of the simulator is concerned, the aim is to adapt the SPARCC (Simulateur PARticulaire de la Croissance Cristalline) Simulator to the HF/Si(100) interaction, by introducing new mechanisms.

# **Tables des matières :**

Remerciement

Dédicace

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste d'abréviation

<b>Introduction Général</b> -----	1
<b>Chapitre I : Les semi-conducteurs</b>	
1. Généralité sur les semi-conducteur :-----	3
1.1. Définition d'un Semi- conducteur :-----	4
1.2. Bandes d'énergie dans un semi-conducteur :-----	5
1.3 . Les différents types des semi-conducteurs :-----	6
1.3.1. Semi-conducteurs intrinsèques (purs) :-----	6
1.3.2. Semi-conducteurs extrinsèques:-----	6
1.4. le dopage : -----	6
1.4.1. Des semi-conducteurs de type N :-----	6
1.4.2. Des semi-conducteurs de type P :-----	7
1.4.3. Position des atomes de bore dans le silicium monocristallin : -----	8
<b>Chapitre II : silicium poreux</b>	
2. Aperçu sur le silicium :-----	10
2.1. Généralités sur le silicium poreux -----	11
2.2. Historique du silicium poreux : -----	11
2.3. Méthodes de fabrication du silicium poreux :-----	13
2.4. Anodisation électrochimique : -----	13
2.5. Les cellules d'anodisation -----	14
2.6. Mécanisme de l'attaque chimique par anodisation : -----	14
2.7. Les Différents types de silicium poreux: -----	16
2.7.1. Silicium nanoporeux: -----	16
2.7.2. Silicium mésoporeux :-- -----	17
2.7.3. Silicium macroporeux : -----	17
2.8. Paramètres de fabrication de silicium poreux : -----	18

2.9. Propriétés structurales du silicium poreux :-----	18
2.9.1. Une diversité morphologique :-----	18
2.9.2. La porosité :-----	20
2.9.3. L'épaisseur 21	
2.9.4. Surface spécifique du silicium poreux :-----	22
<b>Chapitre III : Développement d'un logiciel Monte Carlo cinétique de Hf/Si(100)</b>	
3.1. Introduction :-----	24
3.2. Notion de Maille Cristalline :-----	24
3.2.1. La maille élémentaire :-----	24
3.2.2. Projection de la structure « si » diamant (3D) en « si » (100) (2D) :-----	25
3.2.3. Projection et simplification sur le plan (100) de la structure du silicium :-----	25
3.2.4. Système de numérotation du maillage :-----	27
3.2.5. Numérisation de plus proches voisins (1 <sup>er</sup> voisins) :-----	28
3.2.6. Numérisation des liaisons pendantes d'un atome du substrat-----	29
a/ Numérisation de la géométrie tétraédrique d'un Atome de Silicium (3D)-----	29
b/ Projection sur le Plan (100) :-----	29
c/type de la couche et du site :-----	30
3.3. Ecriture des configurations-----	32
3.3.1. Ecriture des configuration des sites occupés par le silicium-----	32
3.3.2. Liste des Configurations des Sites occupés par le Silicium-----	33
3.3.2.1. Avant réactions HF/Si(100)-----	33
3.3.2.2. Au cours des réactions HF/Si(100)-----	33
3.3.3. Liste des Configurations des Sites occupés par le Bore-----	34
3.3.3.1. Avant réactions d'HF/Si (100)-----	34
3.3.3.2. Au cours des réactions d'HF/Si dopé B (100)-----	34
3.4. Liste des évènement-----	34
3.5. Modèle de numérisation de l'échantillon de dimension surfacique 20x20 sites et de profondeur $h_{bulk}=5$ couches de silicium dopé p-----	37
3.5.1. Distribution latérale du Bore sur la couche sous-jacente à la surface-----	38
3.5.2 Configuration de chaque site de la surface avant réaction d'HF/Si(100)-----	40
3.6 Organigramme du Simulateur-----	40
3.6.1. Le mode opératoire du logiciel de croissance <u>homoépitaxiale</u> -----	40
3.6.2. Sites à Probabilité Modifiée (S.P.M)-----	42



3.6.3 Gestion du calendrier "temps de réalisation" des événements-----42

3.6.4. Reconfiguration des sites de la surface-----43

#### **Chapitre IV : Résultat et discussion**

4 .1. Etude Cinétique du Taux de Couverture-----45

4.2. Etude Morphologique du Taux de Couverture-----46

4.3. Etude statistique du taux de couverture de la surface par le fluor via l'interaction d'HF/Si (100) 50

4.4. L'évolution temporaire de SiF et de SiF<sub>2</sub> en surface -----51

**Conclusion Générale**-----53

Annexe 1

Annexe 2

Annexe3

Références

## Liste des figures :

### Liste des Figures du Chapitre I : Les semi-conducteurs

<b>Figure 1.1a</b>	: Bandes d'énergie de différents types de matériaux	3
<b>Figure 1.1b</b>	: Représentations de l'atome de Silicium faisant apparaître. a. Les niveaux d'énergie et électrons les occupant. b. Le dernier niveau d'énergie. c. Les quatre liaisons covalentes possibles. d. association d'un atome de Silicium avec ses quatre voisins. e. En projection plane 3D.	5
<b>Figure 1.2</b>	: Niveau d'énergie des électrons dans le cas d'un atome isolé, de 5 atomes liés et d'un solide	5
<b>Figure 1.3</b>	: Représentation schématique (a) tableau périodique partie VA dopant la partie VA (b) cas du phosphore dopant le silicium	7
<b>Figure 1.4</b>	: un atome silicium, un atome de phosphore (donneur) pour le semi-conducteur silicium (Si) dopé N par le phosphore	8

### Liste des Figures du Chapitre II : Le Silicium Poreux

<b>Figure 2.1</b>	: Maille conventionnelle du réseau cristallin du silicium, (a) vue en perspective (b) projection sur le plan	10
<b>Figure 2.2</b>	: Coupe schématique d'une couche silicium poreux	11
<b>Figure 2.3</b>	: Nombres de publications sur le silicium poreux pareux	12
<b>Figure 2.4</b>	: Vues en clivage d'une surface de SP obtenu par les trois méthodes de gravure (a) stain-etching, (b) spark-etching et c) par anodisation électrochimique	13
<b>Figure 2.5a</b>	: Schéma d'une cellule d'anodisation simple bain avec contact métallique en face arrière	15
<b>Figure 2.5b</b>	: Schéma d'une cellule d'anodisation double bain avec contact liquide sur les deux faces	15
<b>Figure 2.6</b>	: Mécanisme de dissolution du silicium poreux dans l'acide fluorhydrique	15
<b>Figure 2.7a</b>	: Micrographie MEB d'une couche de silicium nanoporeux (a) vue en surface et (b) représentation structurale	16
<b>Figure 2.7b</b>	: Micrographie MEB du silicium mésoporeux de type p+ (a) vues en surface (b)Clivage et (c) représentation structurale	17
<b>Figure 2.7c</b>	: Micrographie MEB du silicium macroporeux(a) vues en surface,(b) représentation structurale	18

<b>Figure 2.8</b>	: Caractéristiques morphologiques du silicium poreux	19
<b>Figure 2.9</b>	: Variation de la porosité en fonction de la densité de courant obtenue pour deux concentrations en acide fluorhydrique sur un substrat de type p+	21
<b>Figure 2.10</b>	: Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation, dans le cas du silicium de type p ( $1\Omega.cm$ )-	21
<b>Figure 2.11</b>	: Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux échantillons ayant la même épaisseur ( $1\mu m$ ) et une porosité de départ de : 51% et 65%	22

### Liste des Figures du Chapitre III: Développement d'une Simulation Monte Carlo Cinétique de HF/Si(100)

<b>Figure 3.1</b>	: Différentes formes de mailles des systèmes cristallins de bravais	24
<b>Figure 3.2</b>	: Structure cristallin de silicium et de ses orientation (100) et (111)	25
<b>Figure 3.3</b>	: Projection diamant sur le plan (100)	25
<b>Figure 3.4</b>	: Représentation simplifiée de la projection de la structure diamant du silicium sur le plan (100)	26
<b>Figure 3.5</b>	: Projection sur le plan (100) de la structure cristalline du silicium de paramètre de maille $a$ le long de la direction $[100]$	27
<b>Figure 3.6</b>	: (a) Maille construite à partir de la maille élémentaire par translation des vecteurs de base $a'$ et $b'$ . (b) super cellule construite à partir d'une cellule élémentaire par translations des vecteurs de base $a'$ et $b'$	28
<b>Figure 3.7</b>	: Tout nœud (cercle plein en gris) est repéré par un doublet $(z, j)$ où $z$ désigne le numéro de la couche et $j$ le numéro du nœud sur cette couche (plan XY).	28
<b>Figure 3.8</b>	: Schema représentant la position des quatres 1 <sup>er</sup> voisins d'un site étudié. Leurs notations etant $V1(1)$ , $V1(2)$ , $V1(3)$ et $V1(4)$	29
<b>Figure 3.9</b>	: La numérisation s'effectue en affectant des « noms » et « numérotation » à chaque liaison pendante de l'atome de silicium ayant la géométrie tétraédrique .	29
<b>Figure 3.10</b>	: Projection de la géométrie tétraédrique du Silicium sur le plan (100).	30
<b>Figure 3.11</b>	: Enchaînement des atomes de silicium dans un assemblage compact de couches de périodicité quatre (a) schéma en 2D (b) Vue en 3D.	35
<b>Figure 3.12</b>	: principe schématique des processus de recombinaison de type Eley-Rideal et Langmuir –Hinshelwood	36
<b>Figure 3.13</b>	: Présentation numérisé de la forme globale de l'enveloppe du réseau de silicium dopé	37/38

avec du Bore. Exemple de dimension 20x20x10 sites de Si/B orienté (100)- (a et b)

- Figure 3.14** : (a) Représentation des cinq réseaux de Bravais en 2D. (b) Modèle atomique de la reconstruction  $B\sqrt{3}$  du Bore dans le Silicium cristallin orienté Si(100) 38
- Figure 3.15** : Modèle atomique de la reconstruction  $B\sqrt{3}$  du Bore dans le Silicium cristallin orienté Si(100). 39
- Figure 3.16** : Les configurations de chaque site en volume. 40
- Figure 3.17** : Organigramme de la simulation de l'interaction HF/Si(100) dopé avec le Bore 41

### Liste des Figures du Chapitre IV : Résultats et Discussion

- Figure 4.1** : Taux de couverture en fonction du temps 45
- Figure 4.2** : Taux de couverture en fonction du temps, divisé en quatre paliers différents 46
- Figure 4.3** : Morphologie de surface lors de l'interaction de HF/Si(100) à l'instant  $t_s=0.1s$  47
- Figure 4.4** : Morphologie de surface lors de l'interaction de HF/Si(100) à l'instant  $t_s=0.4s$  48
- Figure 4.5** : Morphologies de surface correspondant au troisième palier 49
- Figure 4.6** : Evolution de la vitesse du taux de couverture de la surface de silicium par la structure du fluorure de silicium  $SiF_x$  ( $x=1$ ), exprimée en Monocouche (MC) par seconde 50
- Figure 4.7** : Représentation numérique de la morphologie de surface, équivalente à la morphologie de surface de la figure 4.6 51

## **Liste des tableaux :**

Tableau 1.1	: Largeur de la bande interdite et distance interatomique pour les éléments de la colonne IV ayant une structure cristalline de type diamant.	4
Tableau 2.1	: Propriétés physiques du silicium	11
Tableau 2.2	: Les différentes classes du Silicium Poreux (SP) selon la taille des pores	16
Tableau 3.1	: Les quatre dispositions spatiales des liaisons tétraédriques des atomes des silicium vue dans la direction [100] sur chacune des couches en assemblage compact : 1-2-3-4	31
Tableau 3.2	: Règle d'écriture et de lecture des configurations d'occupation des sites du réseau de silicium Si(100) dans notre simulateur.	32

## **Liste des abréviations**

SC : semi-conducteur.

BC : Bande de Conduction.

BI : Bande Interdite.

BV : Bande de Valence.

Eg : Energie de Gap.

$E_F$  : Energie de Fermi.

T : Température.

ED : Niveau donneur.

EA : Niveau accepteur.

Si : Silicium.

SP : silicium poreux.

HF : Acide Fluorhydrique.

*P* : Porosité.

KMC : Kinetic Monté Carlo

SOI : Silicon On Insulator

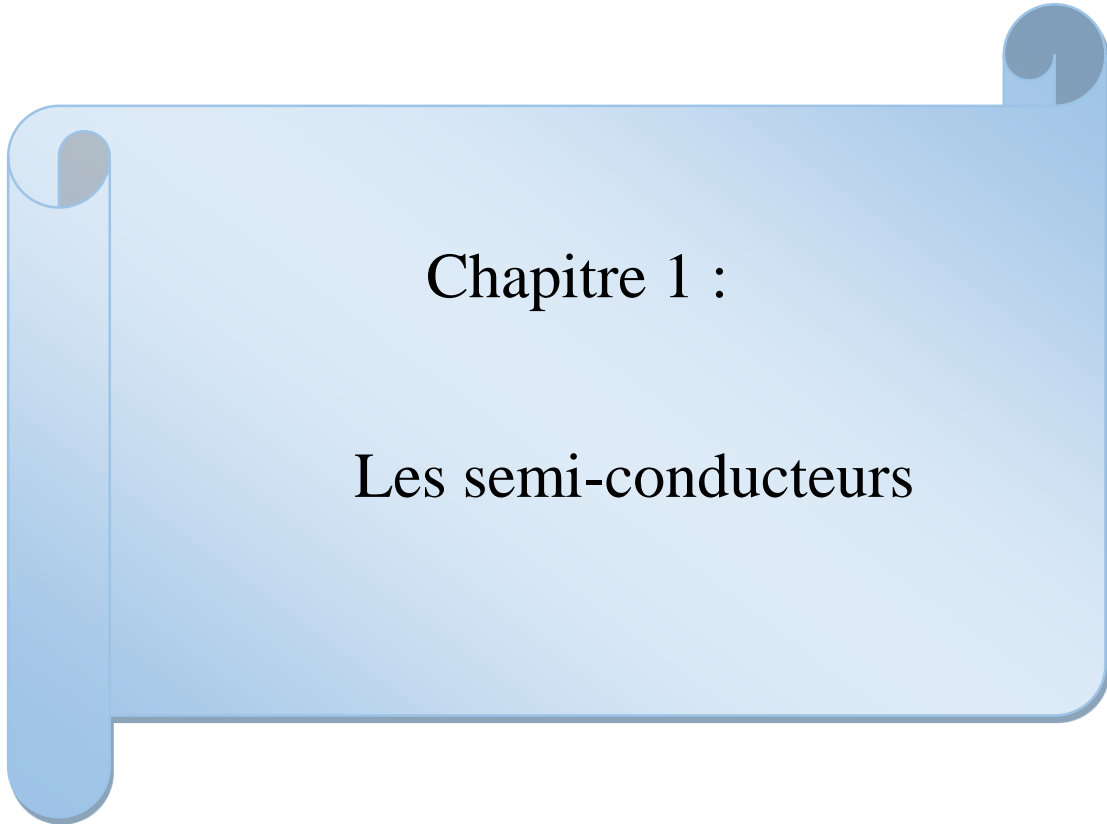
MC /ML : Mono Couche / Mono Layer

## **Introduction Générale**

Le monde du logiciel change. C'est un fait que les développeurs doivent avoir à l'esprit pour modéliser des systèmes qui soient capables de changer à tout moment, que ce soit des changements de besoins scientifiques ou technologiques. Heureusement, nous avons à notre disposition de nombreux outils (mathématiques et informatiques) pour modéliser les systèmes et permettre à ces mêmes systèmes de s'adapter rapidement, tout en réduisant l'impact négatif que ces changements nous imposent.

L'industrie électronique à base de silicium [1,4-5] utilise généralement et préférentiellement un substrat de silicium orienté selon la face (100). Ce type de substrat apparaît ainsi idéal pour la réalisation d'une chimie de surface contrôlée qualitativement et quantitativement (porosités, greffage de molécules organiques, passivation, etc.), d'où le choix de notre étude présentée dans ce projet de fin d'étude de master.

Ce manuscrit débutera par un rappel rapide de notions de semi-conducteur. Un second chapitre consiste en un descriptif des principales études trouvées dans la littérature ayant permis l'obtention de surfaces de silicium poreux Si (100). Dans un troisième chapitre, la procédure de développement d'un logiciel Monte Carlo cinétique d'HF/Si (100). Pour cela la mise en œuvre d'un modèle numérique était nécessaire au développement d'un outil informatique qui permet de décrire la formation du silicium poreux et l'étude de la morphologie de surface. Un dernier chapitre consiste en la présentation des résultats et leurs validations théorique et expérimentale.



Chapitre 1 :

Les semi-conducteurs

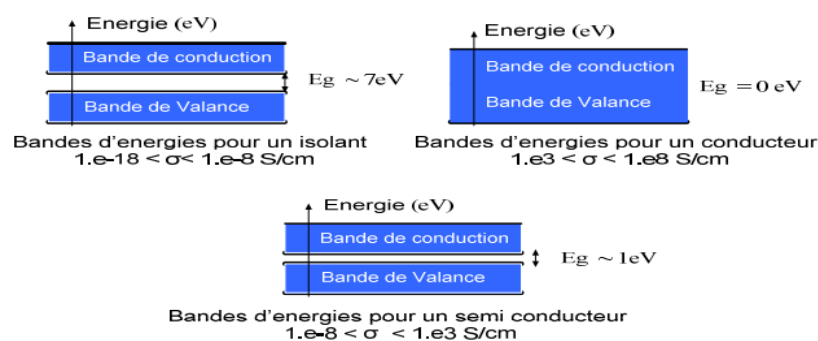


## 1.Généralité sur les semi-conducteurs :

Le comportement électrique des matériaux peut être expliqué à partir de la théorie des bandes [5]. Un matériau dont la largeur de la bande interdite est importante nécessitera un apport d'énergie important pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, empêchant ainsi la conduction d'un courant électrique. Ces matériaux vont donc naturellement limiter fortement la conduction du courant et sont dits **isolants**. Inversement un matériau dont les bandes de conduction et de valence sont enchevêtrées ne nécessite que peu ou pas d'énergie pour l'établissement d'un courant électrique car les électrons peuvent librement passer de la bande de valence à la bande de conduction. Ces matériaux sont dits **conducteurs**.

Lorsque la bande interdite existe mais que sa largeur permet d'obtenir le passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction avec une probabilité relativement élevée, les matériaux sont appelés **semi-conducteurs** [6].

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencé au début du 19<sup>ème</sup> siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Parmi les plus célèbres, nous trouvons le silicium Si et le germanium Ge de la colonne IV du tableau périodique [8]. Ces deux semi-conducteurs sont composés d'atomes identiques, mais d'autres, comme l'arséniure de gallium GaAs (III-V) sont composés d'atome d'éléments différents : Ga (III) et As (V). La composition de semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs purs. Avant l'invention du transistor bipolaire en 1947, les semi-conducteurs sont présents dans seulement deux dispositifs électroniques que sont les photodiodes et les redresseurs. Dans les années 1950, le germanium est le plus utilisé. Cependant, il ne peut pas être employé dans les applications nécessitant une faible consommation de courant et/ou soumises à de hautes températures. Le silicium, d'un coût moins élevé et permettant des applications à faibles consommatrice sera très utilisé dès 1960[1,8].



**Figure 1.1a:** Bandes d'énergie de différents types de matériaux [5]

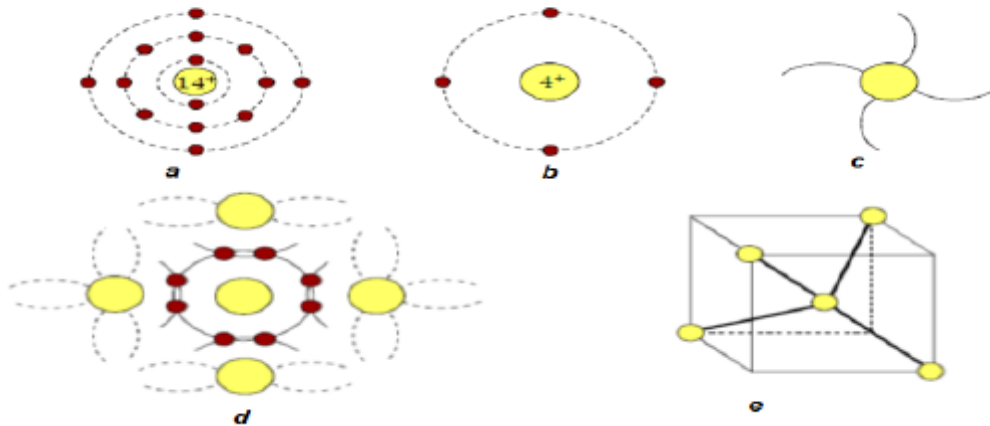
**Tableau 1.1** : Largeur de la bande interdite et distance interatomique pour les éléments de la colonne IV ayant une structure cristalline de type diamant [2]

Atome	Largeur de la bande interdite 300°K (eV)	Type de matériau	Distance interatomique 300°K (Å)
Carbone (C)	5.5 [3]	Isolant	2.07 [4]
Silicium (Si)	1.11 [5]	Semi-conducteur	2.35 [4]
Germanium (Ge)	0.67 [5]	Semi-conducteur	2.44 [4]

Le Tableau 1 regroupe quelques exemples de matériaux faisant partie de la colonne IV du tableau périodique et ayant donc la même structure électronique sur leurs dernières couches. Ces matériaux ont la même structure cristalline mais une distance interatomique variable [4]. Ainsi le diamant, qui est à base de carbone, est un semi-conducteur à grand gap car la distance interatomique est faible. Le Silicium (Si) et le Germanium (Ge) ont pour leurs parts des bandes interdites de taille intermédiaire et ont donc un comportement semi-conducteur [5]. Le Plomb, qui appartient aussi à la colonne IV, est quant à lui un très bon conducteur, même si sa structure diffère de celle du diamant.

### **1.1. Définition d'un Semi- conducteurs cas du Silicium :**

- Un semi-conducteur est un matériau qui présente une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux, cette conductivité varie sous l'effet de la température
- Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, et de son abondance naturelle même s'il existe également des dizaines d'autres semi-conducteurs utilisés, comme le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium.
- Pour le silicium : Numéro atomique  $Z = 14$  ; 2 électrons sur la première couche ( $n = 1$ ), 8 sur la seconde ( $n = 2$ ) ; 4 sur la dernière (nombre de places = 18) ( $n = 3$ )

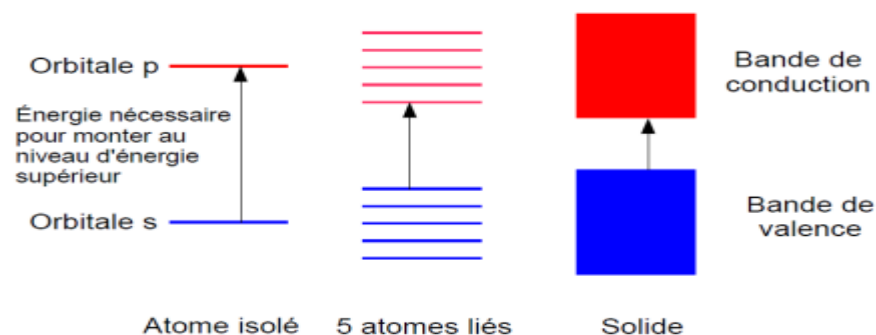


**Figure 1.1b** : Représentations de l'atome de Silicium faisant apparaître. **a**. Les niveaux d'énergie et électrons les occupant. **b**. Le dernier niveau d'énergie. **c**. Les quatre liaisons covalentes possibles. **d**. association d'un atome de Silicium avec ses quatre voisins. **e**. En projection plane 3D[6] .

## 1.2. Bandes d'énergie dans un semi-conducteur :

Le but du théorème des bandes est de donner une description du comportement de la totale des électrons du monocristal, et permet aussi d'expliquer la variation de la conductivité en fonction de la température population Dans un solide on distingue trois bandes électroniques :

- **La bande de valence (BV)** : correspond aux différents états possibles des électrons dans le cadre de liaisons, covalentes ou ioniques.
- **La bande de conduction (BC)** : correspond aux états possibles des électrons pouvant être libérés des liaisons et pouvant se mouvoir sous l'action d'un champ électrique.
- **La bande interdite (Eg)** : et correspond à des états d'énergie impossibles pour les électrons. Sa largeur est notée EG.



**Figure 1.2** : Niveau d'énergie des électrons dans le cas d'un atome isolé, de 5 atomes liés et d'un solide [2].

Les états intermédiaires d'énergie induits par ces liaisons permettent d'augmenter le nombre d'états discrets. Lorsque le nombre d'atomes devient important, comme dans le cas d'un solide (de l'ordre de  $10^{23}$  at.cm<sup>-3</sup>), les états discrets deviennent tellement nombreux qu'ils forment des pseudo-continuums, appelés bande d'énergie

Les conducteurs ont une conductivité qui décroît de façon linéaire en fonction de la température alors que les semi-conducteurs ont une conductivité croissante, suivant une loi exponentielle loi d'Arrhenius. Cette croissance est due à l'augmentation de la population d'électrons intrinsèques par génération thermique. A contrario, les conducteurs observent une augmentation des interactions entre électrons et atomes par agitation thermique, ce qui diminue leur conductivité.

### **1.3. Les différents types des semi-conducteurs :**

#### **1.3.1. Semi-conducteurs intrinsèques :**

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur non dopé, c'est à dire qu'il contient peu d'impuretés (atomes étrangers) en comparaison avec la quantité de trous et d'électrons générés thermiquement. Pour mieux appréhender le comportement des semi-conducteurs, l'étude plus en détail des populations d'électrons et de trous dans chacune des bandes de conduction et de valence s'avère nécessaire.

#### **1.3.2. Semi-conducteurs extrinsèques :**

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc..) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc..).

### **1.4. Le dopage :**

#### **1.4.1. Semi-conducteurs de type N :**

Un semi-conducteur type N est un semi-conducteur intrinsèque (ex : silicium Si) dans lequel on a introduit des impuretés de type donneurs (ex : phosphore p). Ces impuretés sont ainsi appelées parce qu'elles donnent un électron à la bande de conduction pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur.

La figure (1.3) montre deux représentations de liaison de base d'un semi-conducteur. Chaque atome de silicium partage ses quatre électrons de valence avec les quatre voisins formant quatre liaisons covalentes. La figure (1.3.b) montre du silicium de type *n*, où un atome de phosphore en substitution avec cinq électrons de valence a remplacé un atome de silicium et un électron chargé négativement est donné au réseau dans la bande de conduction. L'atome de phosphore est appelé un donneur(d'électrons).

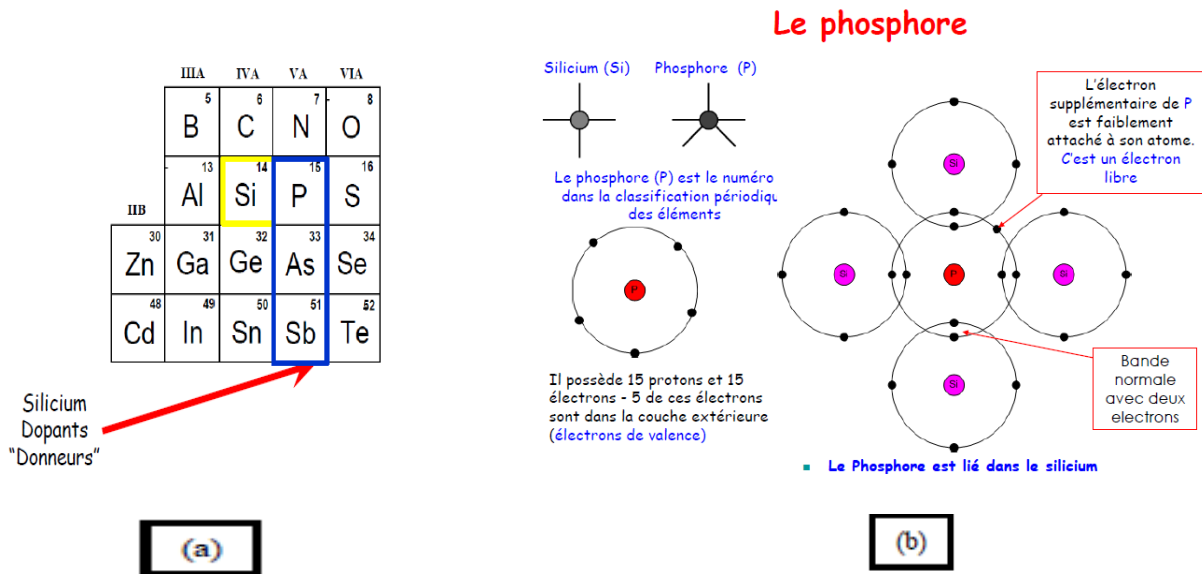
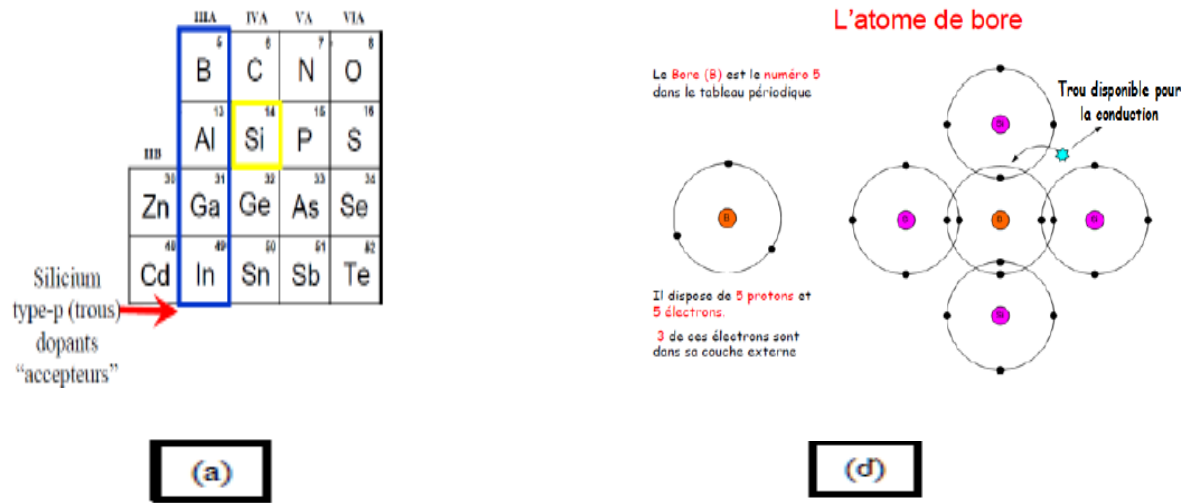


Figure 1.3 : Représentation schématique (a) tableau périodique partie VA dopant la partie IVA , (b) cas du phosphore dopant le silicium [6] .

### 1.4.2. Semi-conducteurs de type P :

Un semi-conducteur type P est un semi-conducteur intrinsèque (ex : silicium Si) dans lequel on a introduit des impuretés de type accepteurs (ex : Bore B). Ces impuretés sont ainsi appelées parce qu'elles acceptent un électron de la bande de conduction pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur.

La figure (1.4) montre que lorsqu'un atome de bore avec trois électrons de valence remplace un atome de silicium, un trou chargé positivement est créé dans la bande de valence et un électron supplémentaire sera accepté pour former quatre liaisons covalentes autour du bord. On obtient un semi-conducteur de type *p*, et le bore est un atome accepteur (d'électrons).

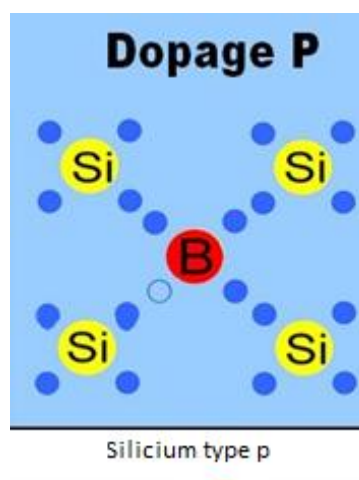


**Figure 1.4 :** Représentation schématique (a) tableau périodique partie IIIA dopant la partie IVA , (d) cas du bore dopant le silicium [6] .

### 1.4.3. Position des atomes de bore dans le silicium monocristallin :

Ce paragraphe introduit la distribution du Bore dans le silicium dopé p, à température ambiante.

L'élément « Bore » dopant le silicium, étant trivalent, la quatrième liaison du silicium dans le volume reste libre, comme le montre le schéma suivant :



Le bore se situe en sub-surface (couche sous-jacente à la surface). Il est intéressant de noter que le bore étant également plus petit que le silicium ( $r_B=0,88 \text{ \AA}$  et  $r_{Si}=1,11 \text{ \AA}$ ), les liaisons Si-B sont plus courtes ( $\approx 1,92 \text{ \AA}$ ) que les liaisons idéales Si-Si ( $\approx 2,35 \text{ \AA}$ )



Chapitre 2 :

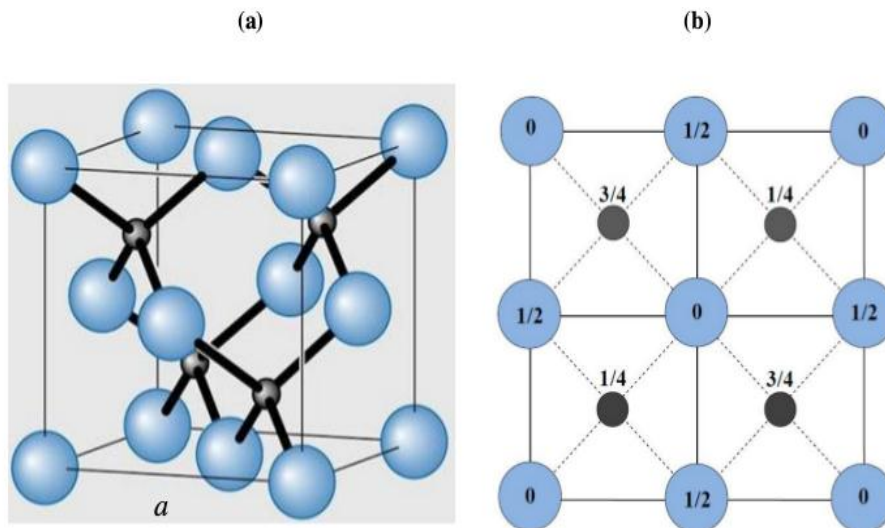
Le Silicium poreux

## 2. Aperçu sur le silicium :

Le silicium, de symbole Si est un élément de numéro atomique 14, situé dans la quatrième colonne de classification périodique des éléments de Mendeleïev, est l'élément le plus abondant sur terre après l'oxygène, et sa configuration électronique est  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ .

Le silicium cristallise dans une structure type diamant, constituée de deux réseaux cubiques toutes faces centrées (cfc) décalées entre elles d'un quart de la diagonale, dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés. La cellule est de symétrie d'espace  $Fd\bar{3}m$  (N216). Le paramètre de maille expérimental est égal à 3,57 Å. La base primitive de cette structure possède deux atomes identiques de coordonnées (0,0,0) et  $(1/4, 1/4, 1/4)$  définies dans une base cartésienne. La maille conventionnelle de la structure diamant (Figure 2-1) contient huit atomes de silicium :

(Si)  $\{(0,0,0); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 0); (0, 1/2, 0); (0, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 1/2)\}$ .



**Figure 2.1** : Maille conventionnelle du réseau cristallin du silicium : (a) vue en perspective ; (b) projection sur le plan (100)

Le silicium dont les propriétés physiques sont présentées dans le Tableau 2.1, a la propriété d'être isolant à basse Température et conducteur à haute température. La bande de valence est séparée de la bande de Conduction par une bande interdite en énergie, dont la largeur, appelée gap est d'environ 1.12 eV (gap indirect) à une température  $T=0\text{K}$ . Les liaisons atomiques du silicium sont covalentes, chaque liaison est généralement formée par deux électrons provenant chacun d'un atome lié.

Le silicium déjà largement utilisé sous sa forme massive pour ses propriétés semi-conductrices, présente de nouvelles propriétés électriques et optiques lorsqu'il est réduit à



des tailles nanométriques tel que le silicium poreux [7].

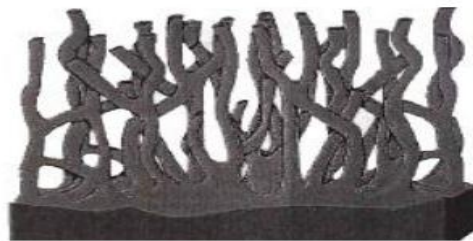
**Tableau 2-1** : Propriétés physiques du silicium

Numéro atomique	14
Configuration électronique	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	2330
Largeur de la bande interdite ( eV)	1.12
Mobilité électronique (cm <sup>2</sup> .V/sec)	≤1500
Masse atomique (uma)	28,0855
Conductivité thermique (W /cm,K)	1.48

### **2.1. Généralités sur le silicium poreux (SP) :**

Le SP est une texture de silicium qui peut être décrite comme une structure de silicium avec des pores et des cristallites qui peuvent être générée de nombreuses façons à partir d'un substrat monocristallin, poly cristallin ou amorphe.

Le silicium poreux (SP) est une éponge cristalline avec une grande surface (200 à 600 m<sup>2</sup>.cm<sup>-3</sup>) qui est produite par une attaque électrochimique du silicium dans un acide fluorhydrique (HF) concentré.



**Figure 2.2** : Coupe schématique d'une couche silicium poreux [8]

### **2.2. Historique du silicium poreux :**

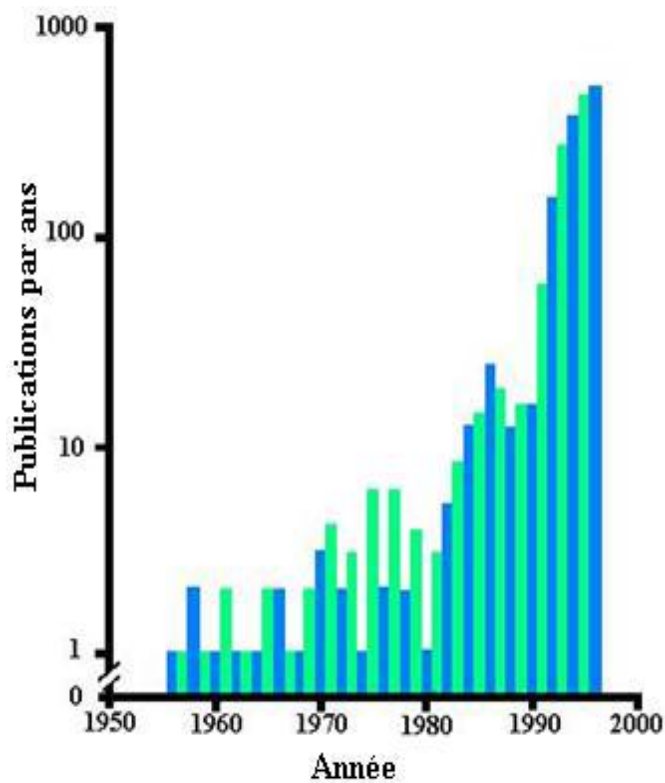
C'est en 1956 que Uhlirs [8] à Bell Labs aux USA découvre une forme de microstructure du silicium. Au cours d'une étude sur l'électro polissage du silicium par une solution d'acide fluorhydrique (HF), il observe que la surface des wafers (substrat) est entièrement recouverte d'un dépôt noir assimilé alors à une forme particulière d'oxyde.

En 1956, Fuller et Ditzenberg [9] font la même observation mais dans une solution de HF/HNO<sub>3</sub> soumise à un courant électrique. Après analyses, ils observent l'aspect poreux du matériau, le silicium poreux est né. Watanabe et al. [10] réalisent un film épais de SiO<sub>2</sub> depuis un film de silicium poreux qu'ils oxydent. La première utilisation concrète des caractéristiques du silicium

poreux a été faite par Imai [11] en 1981 qui réalise une structure isolée électriquement grâce au silicium poreux. C'est cette utilisation comme isolant électrique de type SOI (Silicon On Insulator) du silicium poreux qui prédomine jusqu'au début des années 90 [12].

En 1990 seuls 200 papiers environ ont été publiés sur le silicium poreux durant les 35 années écoulées depuis sa découverte (Figure 2.3).

Dès 1990, Canham et al. [13] et Lehman et Gösele [14] s'intéressent aux propriétés de Photoluminescence du silicium poreux. Les propriétés physiques du silicium poreux ont été ensuite étudiées en détail par Vial et Derrien [15] et ont conduit à la réalisation de nombreuses applications comme matériau photo luminescent [16-17]



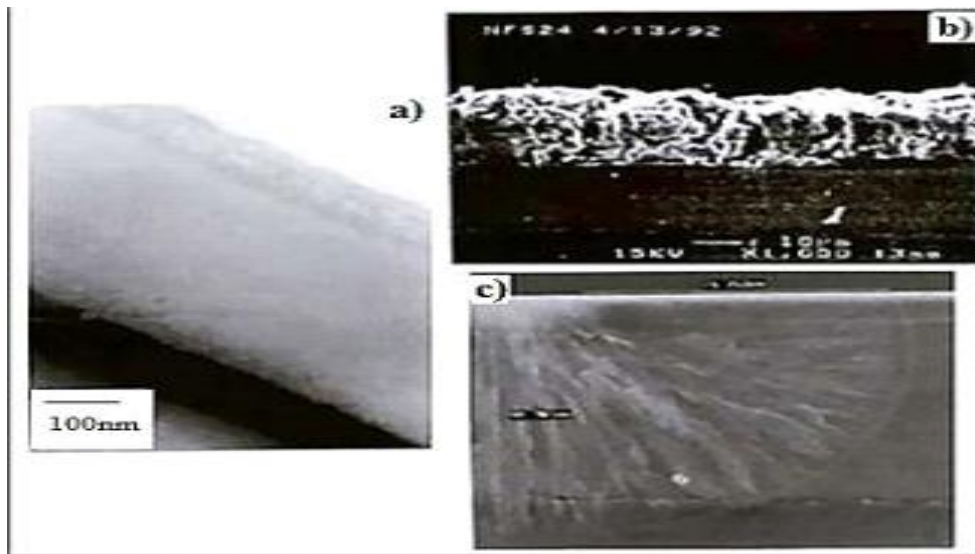
**Figure.2.3:** Nombres de publications sur le silicium poreux parus par an de 1956 à 1996 [13].

### **2.3. Méthodes de fabrication du silicium poreux :**

La fabrication du silicium poreux peut se faire par trois grandes méthodes selon la figure 2.4 :

- a- la dissolution chimique ou « stain etching » [18]
- b- la structuration de surface par gravure plasma ou «spark etching »[19]
- c- l'anodisation électrochimique [14 ,20]

Les deux premières méthodes sont limitées à la réalisation de fines couches de l'ordre de quelques micromètres.



**Figure 2.4** : Vues en clivage d'une surface de SP obtenu par les trois méthodes de gravure, a) stain-etching, b) spark-etching et c) par anodisation électrochimique [21]

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

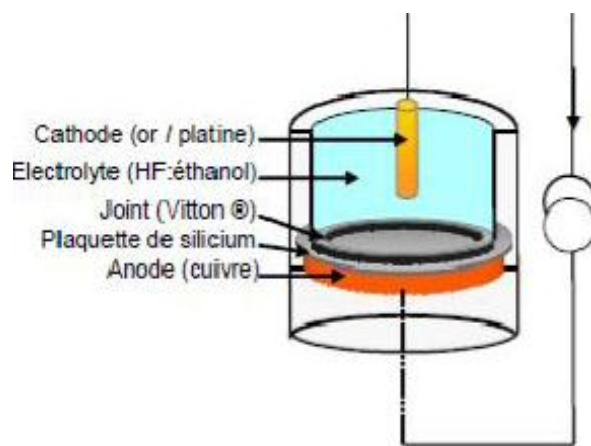
Cette méthode a été utilisée pour ce travail et sa mise en œuvre est décrite dans ce chapitre [17]

#### **2.4. Anodisation électrochimique :**

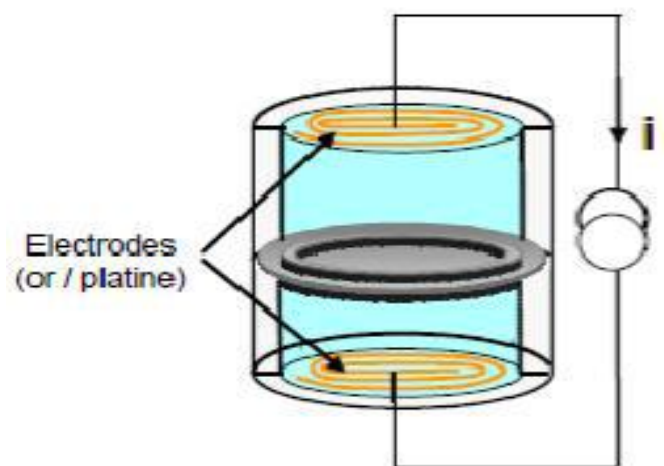
La production de silicium poreux est assurée par un procédé d'humidification connu sous le nom d'anodisation électrochimique. Cette méthode consiste à appliquer un champ électrique entre une cathode métallique (comme l'or ou le platine) et une anode en silicium, qui est ensuite immergée dans une cellule contenant un électrolyte à base de fluorure (HF). Cet acide provoque la dissolution du silicium, ce qui donne lieu à une structure poreuse bien définie dans certaines conditions expérimentales (concentration de [HF], densité de courant  $J$ , température et lumière). Par conséquent, comme nous le verrons plus loin, les paramètres d'anodisation (densité de courant  $J$  et composition de l'électrolyte) seront optimisés (en fonction du type de substrat de silicium utilisé) pour produire des monocouches de silicium poreux avec des surfaces spécifiques et des tailles des pores bien définies. En effet la porosité, la taille des pores et la surface spécifique du silicium poreux sont les trois principales caractéristiques qui définissent sa morphologie.

### 2.5. Les cellules d'anodisation :

On distingue deux types de cellules d'anodisation pour la fabrication de silicium poreux : cellule d'anodisation simple et à double réservoir. Les figure 2.5a et 2.6b représentent respectivement les cellules d'anodisation « simple bain » et « double bain » pour la fabrication du silicium poreux. Dans la cellule « simple bain », une face de la plaquette de silicium est en contact avec une anode de cuivre et l'autre face avec un électrolyte dans laquelle plonge une électrode de platine ou d'or (cathode). Dans la cellule « double bain », les deux faces sont en contact avec des électrolytes dans les quelles plongent deux électrodes. L'établissement d'un courant entre les deux électrodes déclenche le processus d'anodisation [17]



**Figure 2.5.a :** Schéma d'une cellule d'anodisation « simple bain » avec contact métallique en face arrière.



**Figure2.5.b :** Schéma d'une cellule d'anodisation « double bain » avec contact liquide sur les deux faces

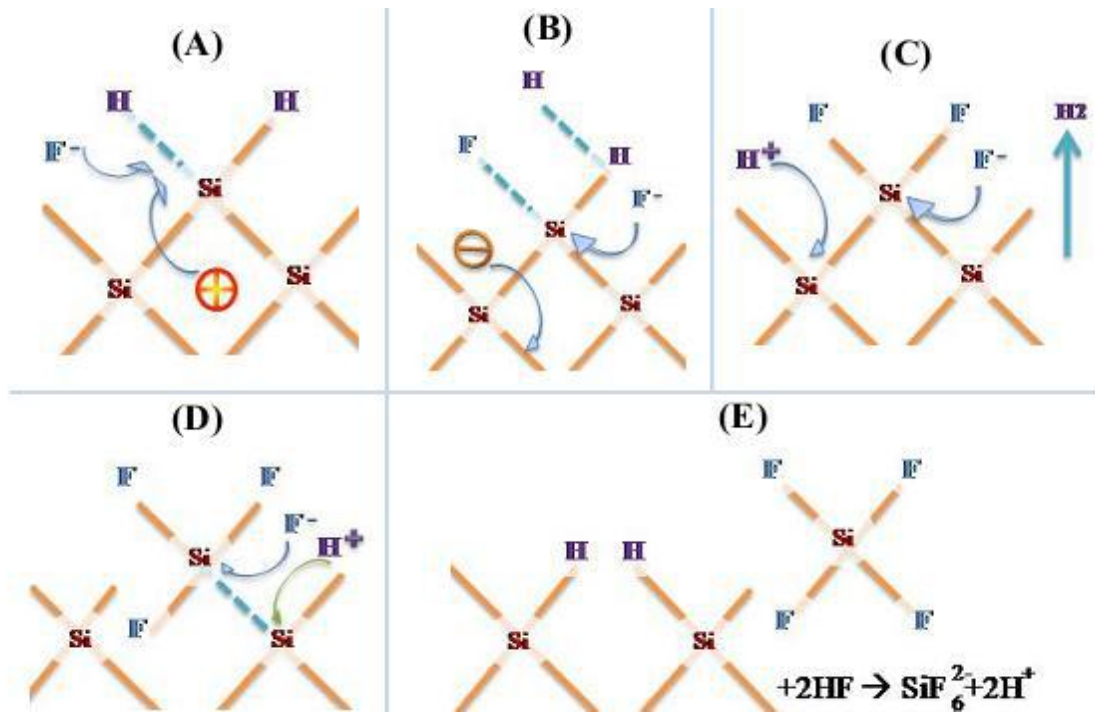
### 2.6. Mécanisme de l'attaque chimique par anodisation :

L'électrochimie de la dissolution du silicium reste sujet à interprétations et plusieurs théories ont été avancées [23], Lehmann et Gôsele [24] proposent le mécanisme détaillé sur la figure 2.6: La réaction électrochimique de dissolution du silicium monocristallin est contrôlée par les énergies des liaisons en jeu, la plus forte étant celle de la liaison Si-F. La dissolution est initiée par la polarisation qui induit l'arrivée d'une charge positive polarisant la liaison Si-H. La présence d'un ion fluor provoque la rupture de cette liaison Si-H et la formation d'une liaison Si-F (figure 2.6,A).

La polarisation induite par cette première liaison entraîne une deuxième substitution d'un atome d'hydrogène par un ion fluore avec la production d'une molécule de dihydrogène et l'injection d'un électron dans l'électrode (figure 2.6, B et C).

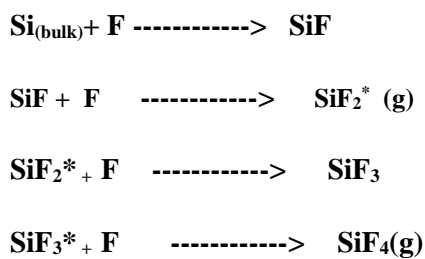
Les liaisons Si-F étant plus fortement polarisées, les liaisons Si-Si sont fragilisées et attaquées par l'acide fluorhydrique ou l'eau entraînant la libération d'une molécule de SiF<sub>4</sub> et la passivation de la surface par des atomes d'hydrogène (figure 2.6, D et E).

La surface est à nouveau passivée par des liaisons Si-H. La surface est donc alternativement recouverte d'atomes d'hydrogène et de fluor [17].



**Figure 2.6:** Mécanisme de dissolution du silicium poreux dans l'acide fluorhydrique [24].

Les mécanismes suscités sont conformes aux réactions suivantes [25] :



## 2.7. Les Différents types de silicium poreux :

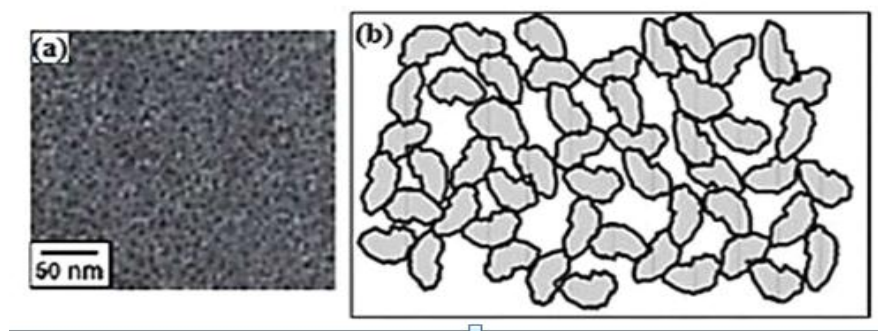
Le silicium poreux est formé lors d'une attaque électrochimique du silicium dans une solution à base d'acide fluorhydrique et d'éthanol [26]. Cette attaque est contrôlée par la valeur de la densité de courant ou le potentiel traversant le wafer de silicium. Différentes morphologies de porosité sont obtenues selon le type et le dopage du substrat de silicium [27-28]. On distingue trois types de silicium poreux selon la tailles des pores (Tableau 2.2).

**Tableau 2.2** : Les différentes classes du SP selon la taille des pores.

Type du substrat	Morphologie de la couche poreuse	Nature du silicium poreux	Diamètres des pores (nm)
P	Homogène et isotope	Nanoporeux	< 5
p+, n+	Structure colonnaire	Mésoporeux	5-50
n (sous éclaircissement)	Structure spongieuse	Macroporeux	>50

### 2.7.1. Silicium nanoporeux :

Les couches du silicium nanoporeux peuvent être assimilées à un arrangement aléatoire de nano cristallites de silicium quasi-sphériques de rayon 1 à 3 nm séparées par des pores de même taille, et leur morphologie est spongieuse, homogène et isotrope avec des cavités quasisphériques et interconnectées entre elles (figure2-7a). Le silicium nano-poreux peut être obtenu à partir de silicium de type-p ou de type -n sous éclaircissement [30]



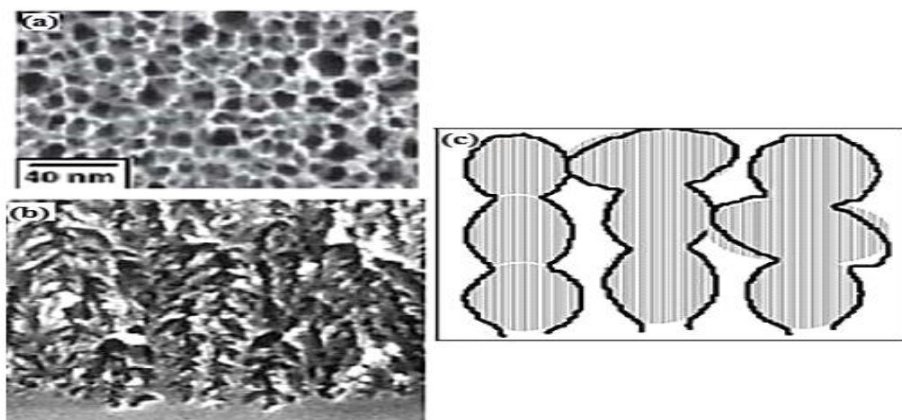
**Figure 2.7a:** Micrographie MEB d'une couche de silicium nanoporeux (a) vue en surface et (b) représentation structurale [29].



### **2.7.2. Silicium mésoporeux :**

Le silicium mésoporeux est constitué de structures colonnaires claires et de longs pores parcourant perpendiculairement la surface du wafer avec de petites ramifications. Les mésopores sont obtenus avec des substrats fortement dopés de type (p+) ou de type (n+) sous éclairage. L'attaque s'effectue facilement du fait de la forte concentration des porteurs dans le matériau. Les pores obtenus sont des canaux orientés dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon et présentent de multiples ramifications.

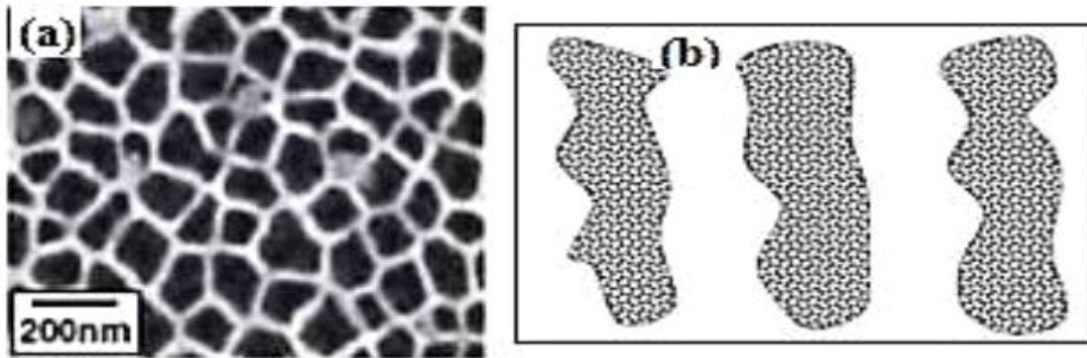
Les mésoporeux présentent une double distribution des pores : une fine distribution des cristallites dont la taille est supérieure à 5 nm et une distribution beaucoup plus large pouvant aller jusqu'à quelques dizaines de nanomètres (figure 2.7b)



**Figure 2.7b:** Micrographie MEB du silicium mésoporeux de type p+ (a) vues en surface, (b) et (c) représentation structurale [29-30]

### **2.7.3. Silicium macroporeux :**

Le silicium macroporeux est obtenu avec des substrats de type n. Il est à noter qu'avec ce type de substrat, à température ambiante, la concentration intrinsèque en trous h+ est trop faible pour une attaque électrochimique conduisant à la formation du SP. Il est donc nécessaire d'effectuer l'anodisation sous éclairage afin de générer suffisamment de charges électriques pour la réaction avec les ions fluorure. On observe alors la formation de pores de taille de l'ordre du micron comme le montre la figure 2.7c. Les pores sont colonnaires et perpendiculaires à la surface du substrat et leur diamètre varie entre 0.1 et 1  $\mu\text{m}$ .



**Figure 2.7c :** Micrographie MEB du silicium macroporeux(a) vues en surface,(b) représentation structurale [29-30]

## **2.8. Paramètres de fabrication de silicium poreux :**

Une description complète du silicium poreux nécessite la connaissance de caractéristiques spécifiques telles que la porosité, la texture et la taille des pores, Ces derniers sont pour la plupart liés à de nombreux paramètres :

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

## **2.9. Propriétés structurales du silicium poreux :**

### **2.9.1. Une diversité morphologique :**

Les travaux de X.G. Zhang [31, 32] ont permis de décrire de manière très exhaustive les différentes morphologies que revêt le silicium poreux produit par anodisation du silicium. La synthèse de ce travail bibliographique est résumée par la figure 2.8 Les morphologies qui y sont exposées sont classées suivant six caractéristiques. La forme du pore principal peut-être circulaire, carrée, croisée ou dendritique. Ce type de géométrie se rencontre généralement dans les macropores. Ces derniers peuvent avoir les parois couvertes ou être remplis de silicium microporeux. Une même couche poreuse peut comprendre différentes morphologies. Ainsi, s'il est possible d'obtenir une couche homogène de silicium microporeux, il est également courant d'observer une couche macroporeuse surmontée d'une couche microporeuse




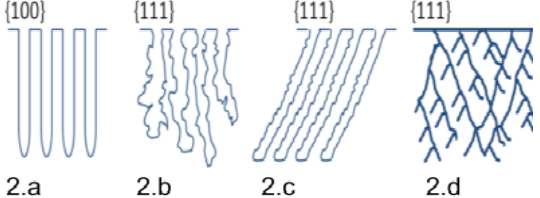
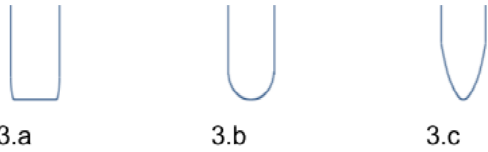
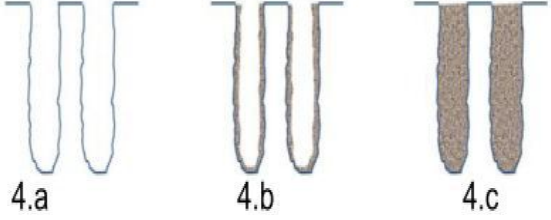
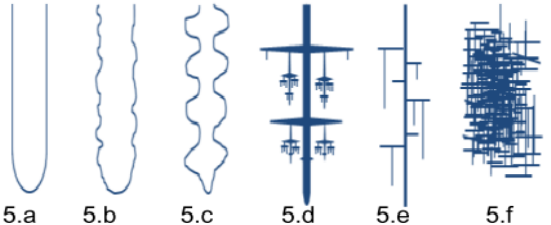
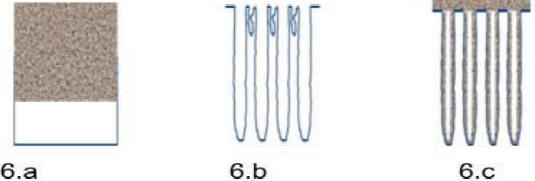
 <p>1.a      1.b      1.c      1.d</p>	<p><b>1. Géométrie de la section</b></p> <p>a. Circulaire b. Carrée c. Croisée d. Dendritique</p>
 <p>2.a      2.b      2.c      2.d</p>	<p><b>2. Orientation des pores</b></p> <p>a. Alignés sur le plan {100} et sur la source des trous b. Partiellement alignés sur la source des trous c. Partiellement alignés sur {100} et la source des trous d. Alignés sur {100}</p>
 <p>3.a      3.b      3.c</p>	<p><b>3. Géométrie du fond des pores</b></p> <p>a. Plat b. Circulaire c. Ellipsoïdale</p>
 <p>4.a      4.b      4.c</p>	<p><b>4. Remplissage des macropores</b></p> <p>a. Non remplis b. Partiellement remplis de microporeux c. Complètement remplis de microporeux branches courtes</p>
 <p>5.a      5.b      5.c      5.d      5.e      5.f</p>	<p><b>5. Branchage</b></p> <p>a. Pore lisse b. Branche de dimension inférieure au diamètre du pore c. Pores Secondaires d. Dendritique e. Pores Secondaires et tertiaires f. Branchage chaotique, fournis ; branches courtes</p>
 <p>6.a      6.b      6.c</p>	<p><b>6. Variation de la couche avec la profondeur</b></p> <p>a. Couche de microporeux b. Couche de macroporeux avec des pores de dimensions inférieures près de la surface c. Couche de macros pores partiellement remplis de microporeux surmonté d'une couche épaisse de microporeux.</p>

Figure 2.8 : Caractéristiques morphologiques du silicium poreux [32]

D'autre part, les pores peuvent être plus ou moins branchés comme l'indique la figure 2.8, jusqu'à former un enchevêtrement chaotique de branche courte. Cette dernière morphologie est typique du silicium microporeux dont les pores sont fortement interconnectés et ne suivent aucune orientation préférentielle. La gravure préférentielle se rencontre généralement dans les couches mésoporeuses ou macroporeuses. L'orientation peut être cristallographique ou alors être gouvernée par la direction de la diffusion des trous responsables de la réaction d'anodisation. La même remarque peut être faite en ce qui concerne la forme du fond des pores. Les caractéristiques morphologiques du silicium poreux sont très diversifiées et vont donner lieu à une multitude de propriétés. Pour pouvoir caractériser les couches poreuses, une donnée importante est la porosité qui, elle aussi, va influencer sur les propriétés du matériau poreux [33].

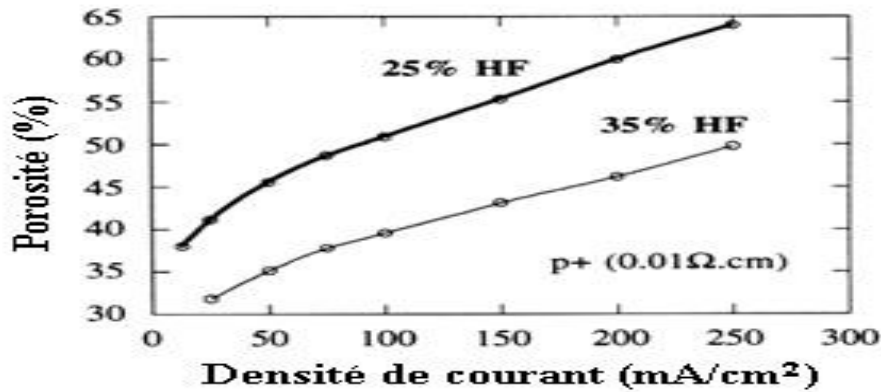
### **2.9.2. La porosité :**

La porosité est un facteur essentiel dans la catégorisation des matériaux poreux, en plus de la morphologie ( $p$ ). La porosité d'une couche de silicium poreux est définie comme la proportion volumétrique d'air par rapport au volume total. Elle dépend principalement d'un substrat, qui est déterminé par le couple courant anodisation-concentration d'acide fluorure HF.

Ces deux variables ont des effets différents sur la porosité : pour une concentration d'acide donnée (figure 2.9), plus la densité de courant est élevée, plus la porosité est élevée ; pour une concentration d'électrolyte donnée, plus la densité de courant est faible, plus la porosité est faible. La gravimétrie peut être utilisée pour déterminer la porosité ( $p$ ) à l'aide de la formule suivante :

$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100$$

Où  $m_1$  et  $m_2$  sont la masse de l'échantillon avant et après la création de la couche poreuse,  $m_3$  est la masse après dissolution complète de la couche poreuse de silicium dans la soude.

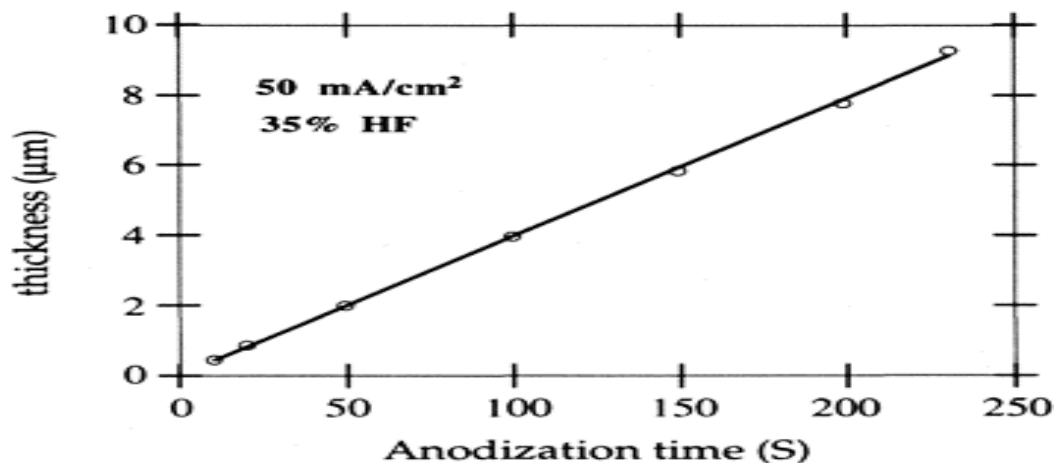


**Figure 2.9 :** variation de la porosité en fonction de la densité de courant obtenue pour deux concentration en acide fluorhydrique sur un substrat de type p+[34].

### 2.9.3. L'épaisseur :

L'épaisseur des couches poreuses de silicium peut aller de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Après avoir clivé l'échantillon à l'aide d'un microscope électronique, ou après avoir dissous la couche poreuse d'une partie du substrat à l'aide d'un profilomètre, l'épaisseur peut être déterminée.

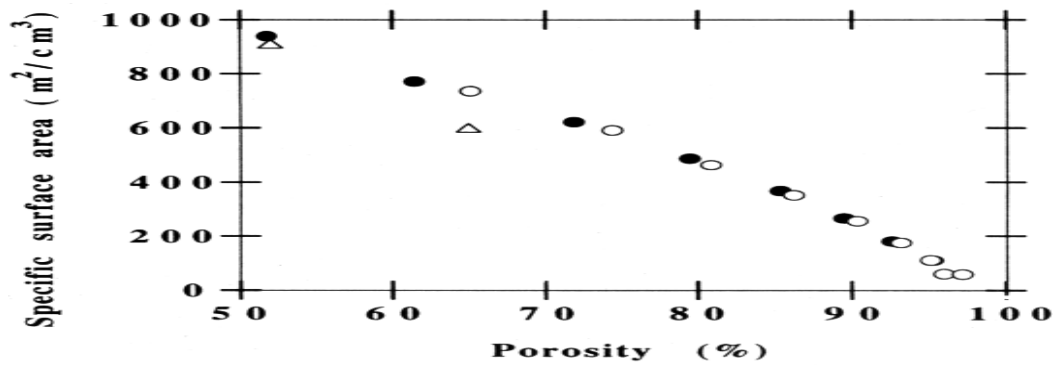
Pour une concentration de HF et un courant d'anodisation donnés, l'épaisseur des couches résultantes est proportionnelle au temps d'anodisation (figure 2.10), et ceci est vrai pour de nombreux types de substrats.



**Figure 2.10 :** Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation, dans le cas du silicium de type p (1Ω.cm) [34]

### 2.9.4. Surface spécifique du silicium poreux :

La couche poreuse présente une surface interne importante en raison de sa nature poreuse. Le rapport entre la surface développée et le volume de la couche définit la surface spécifique. La méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) d'adsorption des gaz [35] est la principale responsable de la détermination de ce paramètre. Comme le montre la figure 2.11, plus la porosité augmente, plus la surface spécifique diminue, passant de 900 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> pour une porosité de 50% à environ 100 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> pour une porosité de 95% [34].



**Figure 2.11** : Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux échantillons ayant la même épaisseur (1  $\mu\text{m}$ ) et une porosité de départ de : 51% et 65%. [34].

**Chapitre3 :**  
**Développement d'un Simulateur Monte Carlo**  
**cinétique d'HF/Si(100)**

### 3.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons décrire notre modèle de simulation de l'interaction HF/Si(100) type p. Pour cela, seule une compréhension approfondie des phénomènes entrant en jeu au cours de l'étape de réaction, va nous permettre d'établir la liste des événements et des configurations constituant le modèle.

Parce que la construction d'un logiciel de simulation passe avant tout par un compromis entre la réalité physique et la rapidité d'exécution des simulations, nous expliquerons quels ont été les choix dans les simplifications de nos équations.

### 3.2. Notion de Maille Cristalline :

En cristallographie, la maille est la plus petite partie cristalline qui caractérise l'organisation spatiale des atomes dans le cristal.

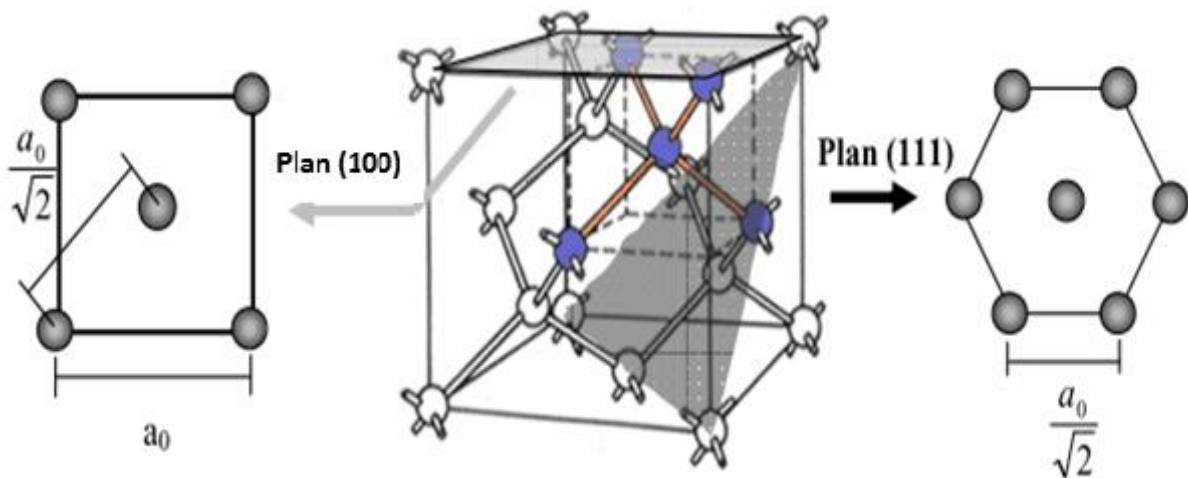
Dans la maille de silicium (figure 3.1), chaque atome de silicium forme des liaisons tétraédriques en liant les quatre électrons de valence de sa couche électronique périphérique avec ceux des quatre voisins les plus proches. Ce sont ces liaisons covalentes qui sont responsables de la création du cristal de silicium.

Afin de la simuler cette structure on définit la maille élémentaire :

#### 3.2.1. La maille élémentaire :

Choix de plan réticulaire

Experimentalement nous travaillons sur le plan Si(100)



**Figure 3.1 :** structure cristalline de silicium et de ses orientation (100) et (111).

**3.2.2. Projection de la structure « Si » diamant (3D) en « Si » (100) (2D) :**

Pour commencer la numérisation on choisit le plan cristallin qui doit être conforme à l'étude théorique et expérimentale. La figure 3.2 représente la structure cristalline du silicium et sa projection sur le plan réticulaire (100), auquel nous nous intéressons.

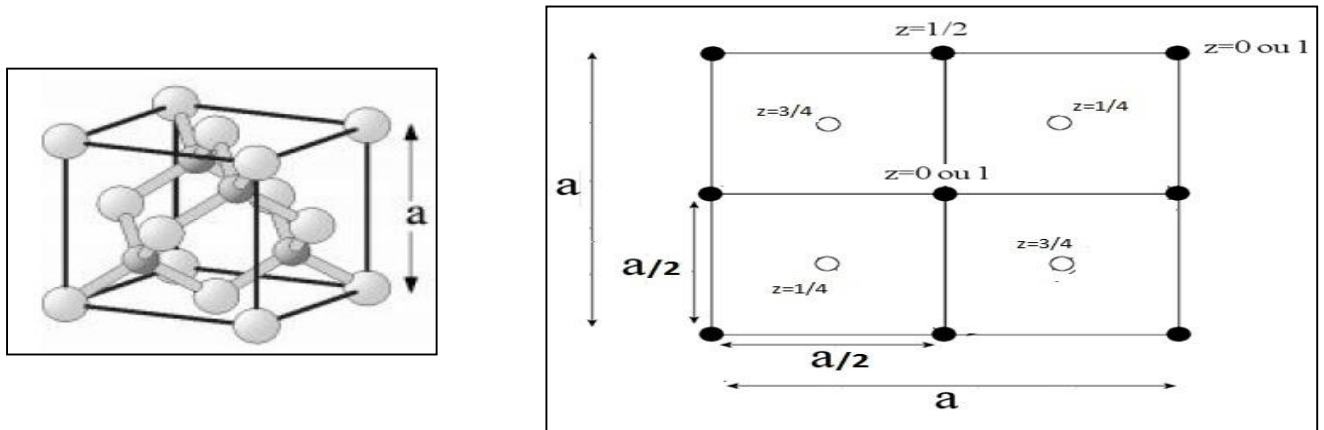


Figure 3.2 : projection de la structure diamant sur le plan (100)

**3.2.3. Projection et simplification sur le plan (100) de la structure du silicium**

Par remplacement des atomes ayant les mêmes coordonnées  $z$  par le même symbole, l'image (1) devient l'image (2)

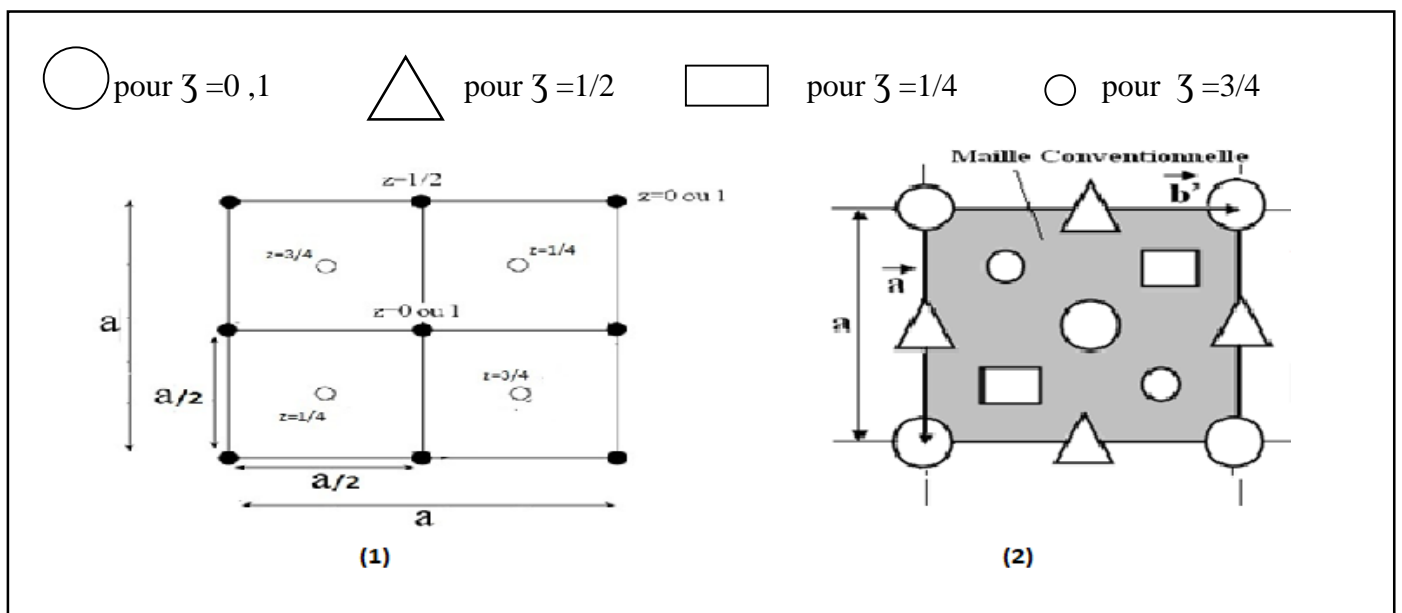
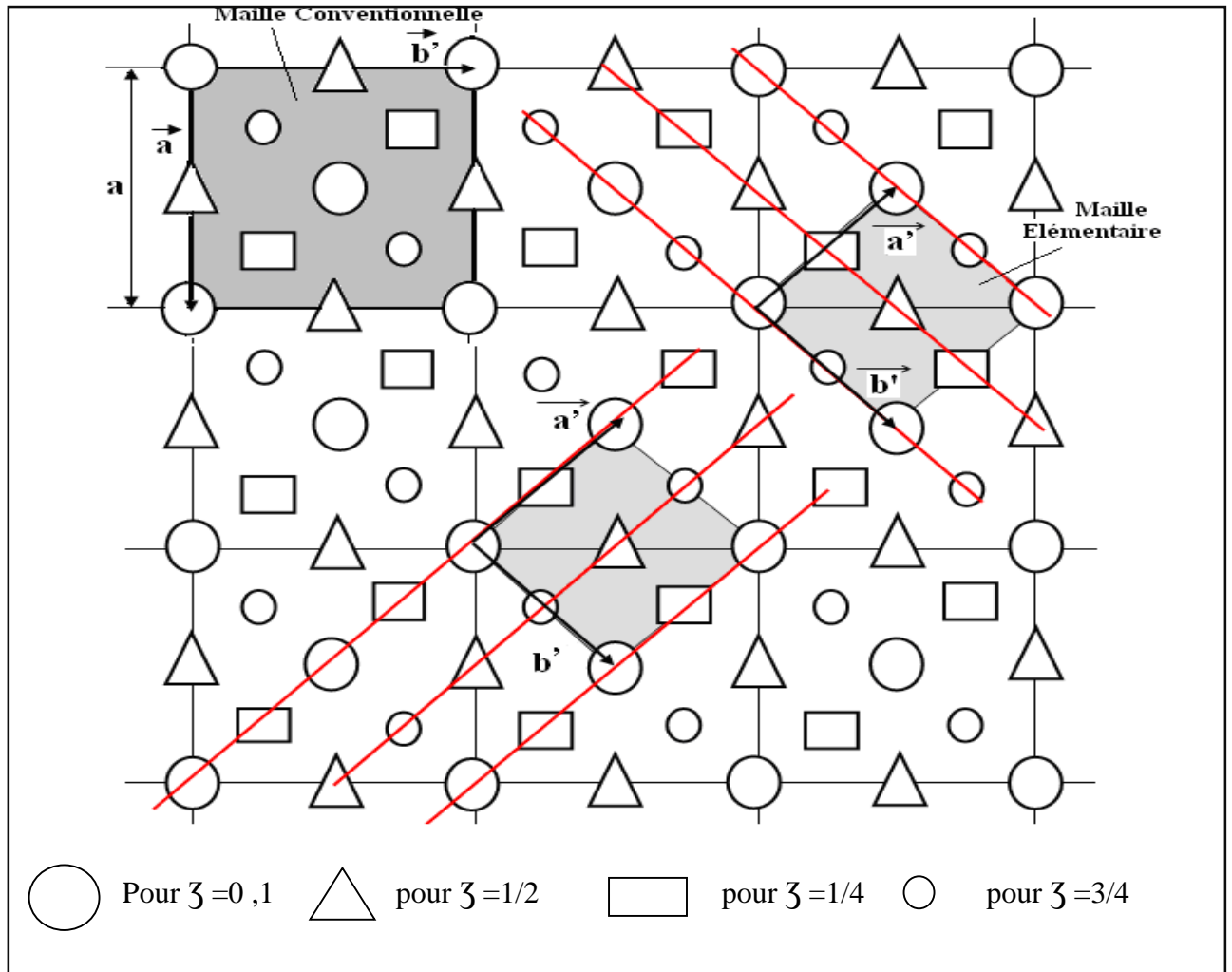


Figure 3.3 : représentation simplifiée de la projection de la structure diamant du silicium sur le plan (100).

Notre simulation à l'échelle atomique prend en compte l'orientation Si (100) pour étudier la diffusion des atomes de fluor dans des arrangements d'atomes de silicium en surface et en volume.

La figure 3.4 montre une représentation plane d'une maille élémentaire, sur le plan de projection (100), comme étant la maille de la plus basse multiplicité possible qui rend compte au mieux de la symétrie d'orientation de la structure étudié.

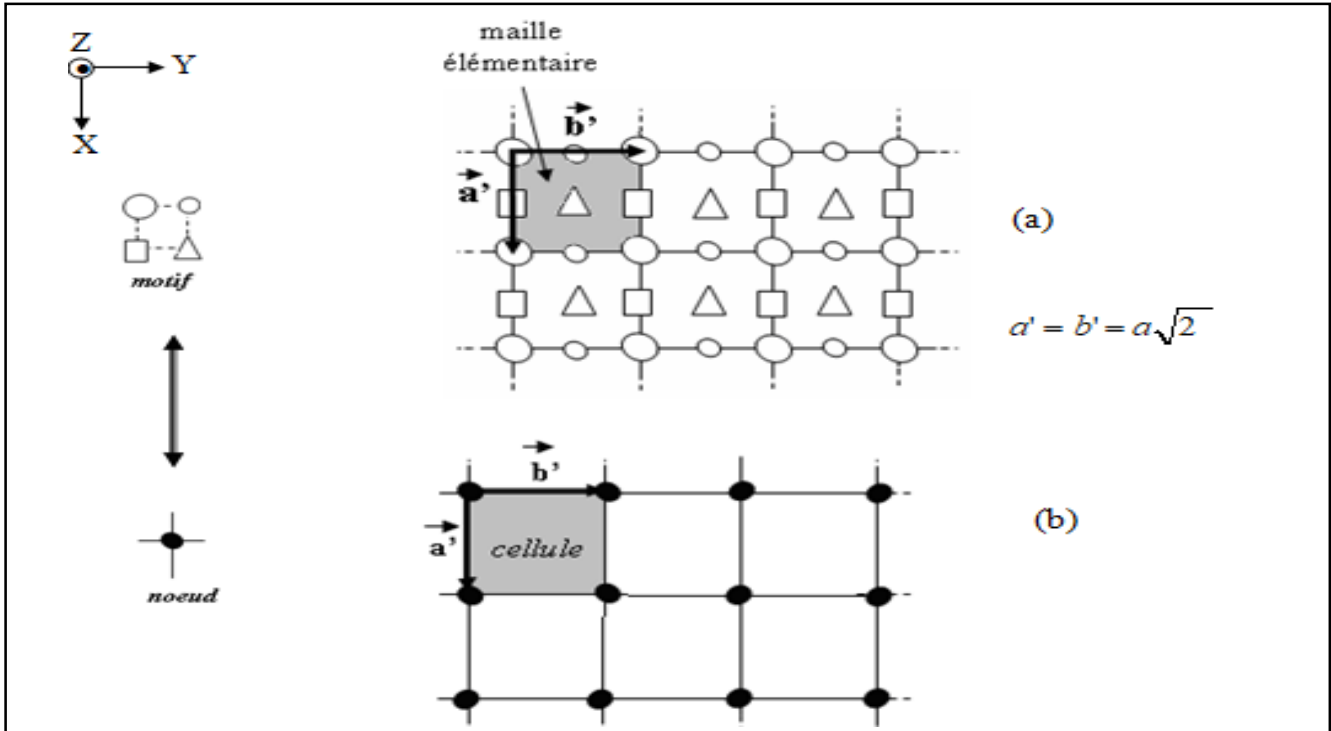


**Figure 3.4:** Projection sur le plan (100) de la structure cristalline du silicium de paramètre de maille  $a$ . La période, le long de la direction [100], est de 4 plans de silicium dont les atomes sont schématisés par les symboles

On peut encore simplifier cette représentation reproduite sur la figure 3.5.a en introduisant la notion de *cellule* qui est très semblable à celle de la maille avec la seule différence qu'une cellule fait apparaître l'emplacement des motifs, dits nœuds en cristallographie, au lieu des atomes eux-mêmes.



Le fil conducteur de cette démarche proposée est de réduire la quantité d'information à manipuler sur machine en créant un ensemble de représentations simplifiées des données initiales, tout en préservant au mieux les caractéristiques du modèle étudié.

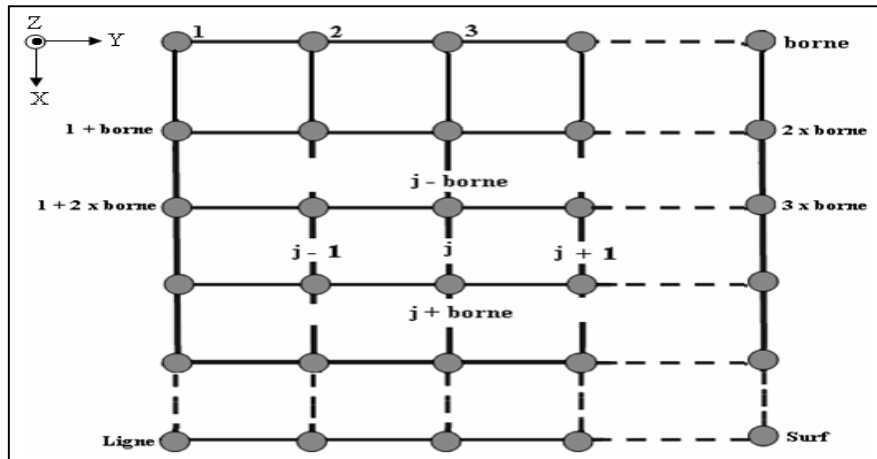


**Figure 3.5 :** (a) Maille construite à partir de la maille élémentaire par translation des vecteurs de base  $a'$  et  $b'$ . (b) super cellule construite à partir d'une cellule élémentaire par translations des vecteurs de base  $a'$  et  $b'$ .

### 3.2.4. Système de numérotation du maillage :

Après avoir créé un maillage du Si (100), nous allons alors choisir un système de numérotation à affecter aux nœuds. Il s'agit d'une numérotation par bande en ordre ascendant, comme le montre la figure 3.6. Tout nœud est ainsi repéré par un doublet  $(Z, j)$  où  $Z$  désigne le numéro de la couche étudiée et  $j$  la position du nœud sur cette couche. Par ailleurs, sur la représentation plane de la figure 3.6, un nœud  $j$  de la couche *proches voisins* de coordonnées :  $(Z, j \pm 1)$  et  $(Z, BORNE \pm j)$ . En 3D un nœud  $(Z, j)$  a six *plus proches voisins* de coordonnées  $(Z, j \pm 1)$ ,  $(Z, BORNE \pm j)$  et  $(Z \pm 1, j)$ .

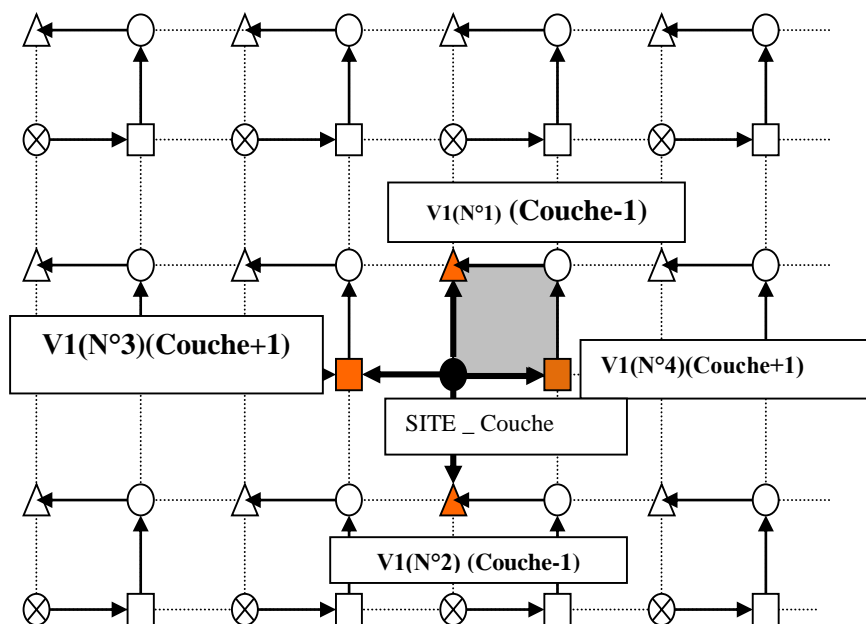
Cette opération consiste à faire en sorte que le calcul par simulation Monte Carlo s'opère avec un espace mémoire minimum obtenu par réduction du nombre de coordonnée et l'introduction de variable de voisinage.



**Figure 3. 6 :** Tout nœud (cercle plein en gris) est repéré par un doublet  $(Z, j)$  où  $Z$  désigne le numéro de la couche et  $j$  le numéro du nœud sur cette couche (plan XY).

### 3.2.5. Numérisation de plus proches voisins (1<sup>er</sup> voisins) :

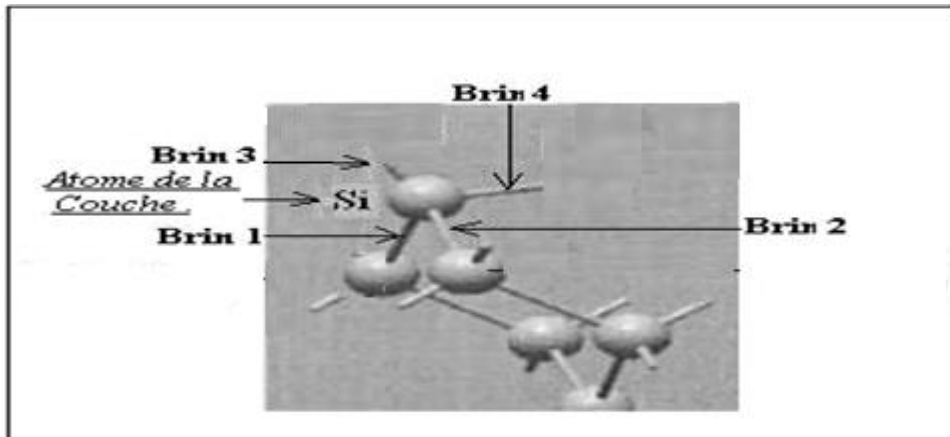
a/La Position des 1<sup>er</sup> VOISINS d'un atome de la surface (Site\_Couche)



**Figure 3.7 :** Schéma représentant la position des 1ers voisins d'un site étudié.  $V1(1)$ ,  $V1(2)$ ,  $V1(4)$  : Les 4 sites, premiers plus proches voisins du site choisi. Couche-1 et Couche+1 sont les couches sur lesquelles se trouvent les sites premiers voisins. SITE\_Couche est le site étudié situé sur la couche d'interface entre couche-1 et couche+1.

### 3.2.6. Numérisation des liaisons pendantes d'un atome du substrat :

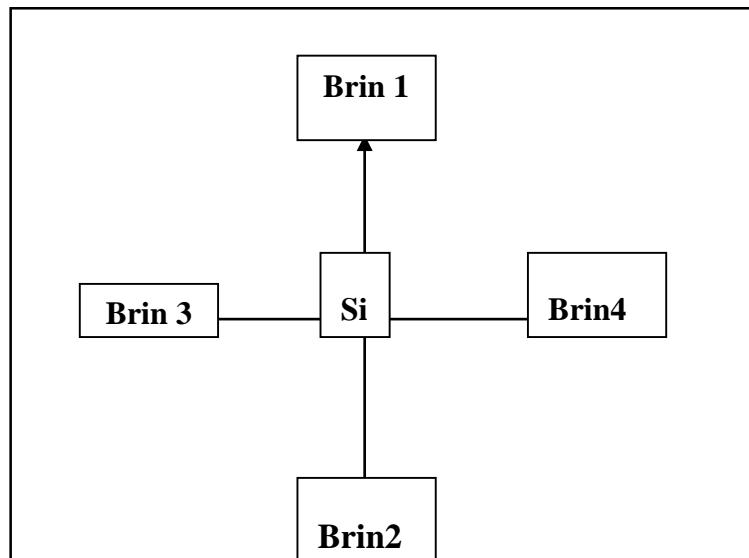
a- Numérisation de la géométrie tétraédrique d'un Atome de Silicium (3D)



**Figure 3.8:** La numérisation s'effectue en affectant des « noms » et « numérotation » à chaque liaison pendante de l'atome de silicium ayant la géométrie tétraédrique.

### b- Projection sur le Plan (100) :

En projetant la géométrie tétraédrique du Silicium sur le plan (100) on obtient la forme schématisée par la figure 3.9 suivante :

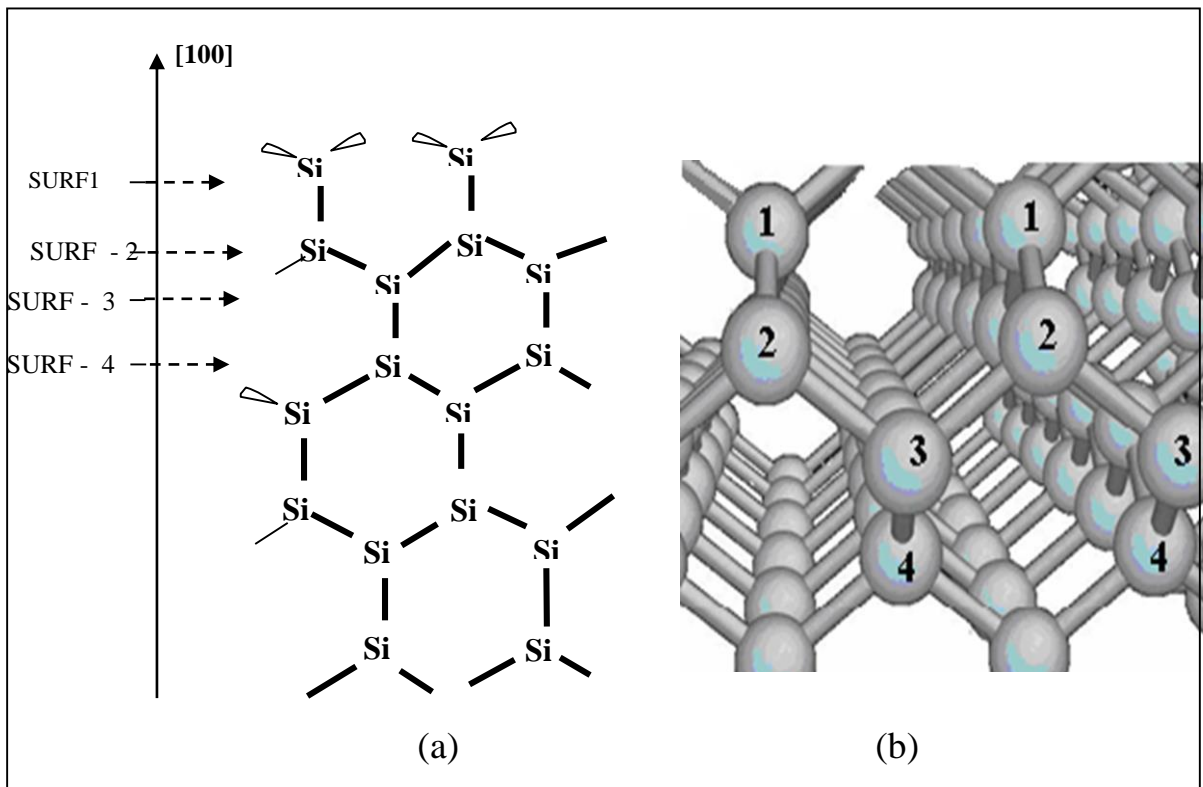


**Figure 3.9 :** projection de la géométrie tétraédrique du Silicium sur le plan (100)

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

**C- Type de la couche et du site :**

Toute succession de couches, assemblées de façon à ce que les atomes soient contraints à occuper un minimum d'espace, réalise un assemblage compact. La figure 3.10 montre la structure du réseau de silicium comme une suite indéfinie du quadruplet : 1-2-3-4 de couches compactes normales à la direction [100]. Le tableau 3.1 donne l'ensemble des dispositions spatiales des liaisons tétraédriques des atomes de silicium pris en compte dans notre simulateur.



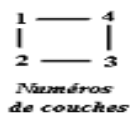
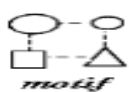
**Figure 3.10 :** Enchaînement des atomes de silicium dans un assemblage compact de couches de périodicité quatre (a) schéma en 2D (b) Vue en 3D.

Autrement dit, il existe quatre possibilités d'arrangement compact des atomes de même couche ont la même orientation des liaisons. Les atomes de la couche sous-jacente présentent une orientation des liaisons déduites de la première par une rotation de  $\pi/2$  autour de leur axe de symétrie normale au plan (100).

Pour démarrer une simulation Monte Carlo, il nous faut tout d'abord définir une configuration initiale des atomes du réseau de silicium.

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

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



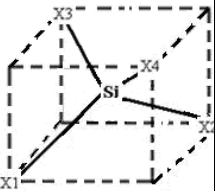

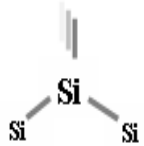

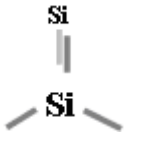
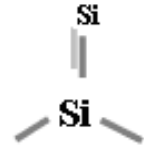
Le tableau 3.1 montre que les liaisons pendantes dans le réseau de silicium sont différentes en leurs orientations selon le numéro de leurs couches. C'est la raison pour laquelle nous avons introduit la notion de « type du site » dans le simulateur en fonction de l'orientation de chaque liaison pendante nommée « Brin ».

### 3.3. Ecriture des configurations

#### 3.3.1. Ecriture des configurations des sites occupés par le silicium :

L'écriture « Si<sub>1234</sub> » est une notation affectée à chaque atome de silicium du réseau cristallin pour décrire son édifice de coordination dans le réseau. La lettre « Si » est la référence de l'atome étudié dans le réseau et les quatre indices a,b,c et d désignent ses atomes de coordinations (1<sup>er</sup> voisins). Ces indices ne désignent que l'occupation du site premier voisin par les atomes de silicium ou du vide (sites vacants). Sur le tableau 3.2 figure les détails de lecture de quelques configurations parmi 320 configurations, telles qu'elles sont utilisées dans notre code.

**Tableau 3.2 :** Règle d'écriture et de lecture des configurations d'occupation des sites du réseau de silicium Si(100) dans notre simulateur.

CONFIGURATIONS							(Si) <sub>interstitiel</sub>
ECRITURE Si <sub>x1x2x3x4</sub>	Si <sub>1234</sub> =Si <sub>ssss</sub>	Si <sub>ssvv</sub>	Si <sub>svss</sub>	Si <sub>vvsv</sub>	Si <sub>vvvv</sub>	Si <sub>vvvv</sub>	Si <sub>vvvv</sub>
LECTURE	Atome «Si» quatre fois lié au réseau de silicium (Quatre 1 <sup>er</sup> voisins « Si »)	Atome «Si» deux fois lié au réseau de silicium (Deux 1 <sup>er</sup> voisins « Si »)	Atome «Si» trois fois lié au réseau de silicium (Trois 1 <sup>er</sup> voisins « Si »)	Atome «Si» une fois lié au réseau de silicium (Un 1 <sup>er</sup> voisin « Si »)	Atome «Si» une fois lié au réseau de silicium (Un 1 <sup>er</sup> voisin « Si »)	Atome «Si» en interstitiel (Aucun 1 <sup>er</sup> voisin « Si »)	

## Explication par Catégorie :

### 3.3.2. Liste des Configurations des Sites occupés par le Silicium :

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

#### 3.3.2.1. Avant réactions HF/Si(100) : 16 Si(non dopé) + 64 Si(avec dopage) =80

##### **A/ Catégories de Configurations de Silicium Tétraédrique en Surface avant réaction de HF/Si(100)**

Si-2xLié et passivé en Hydrogène : SSSHH (ou SSSVV);

##### **B/Catégories de Configurations de Silicium Tétraédrique en Volume avant réaction d'HF/Si (100)**

1/ Configurations de Volume de Silicium Cristallin **non dopé et sans défaut de lacune**

Si-4xLié: SSSSS

2/ Configurations de Volume de Silicium Cristallin **non dopé et avec défaut de lacune** :

Si-1xLié : SISVVV, SIVSVV, SIVVSV, SIVVVS,

Si-2xLié: SSSVV, SISVSV, SISVVS, SIVSSV, SIVSVS, SIVVSS,

Si-3xLié: SSSSV, SSSVS, SISVSS, SIVSSS,

3/ Configurations de Volume de Silicium Cristallin **dopé et sans défaut de lacune** :

Si-dopéB (4xLié) : SIBSSS, SIBBSS, SSSBBS, SIBSBS, SISBBS, SIBBBS, SSSSSB, SIBSSB, SISBSB, SIBBSB, SSSBB, SIBSBB, SISBBB, SIBBBB,

4/ Configurations de Volume de Silicium Cristallin **dopé et avec défaut de lacune** :

Si-dopéB (1xLié) : SIBVV, SIVBVV, SIVVBV, SIVVVB

Si-dopéB (2xLié) : SIBSVV, SISBVV, SIBBVV, SIBVSV, SIVBSV, SISVBV, SIBVBV, SIVSBV, SIVBBV, SIBVVS, SIVBVS, SIVVBS, SIVVBB

Si-dopéB (3xLié) : SIBSSV, SISBSV, SIBBSV, SSSBV, SISBBV, SIBBBV, SIBSBV, SIBSVS, SISBVS, SIBBVS, SIBVSS, SISVBS, SIBVBS, SIVSBS, SIVBBS, SISVVB, SIBVVB, SIVSVB, SSSVB, SIBSVB, SIVBVB, SIBVBV, SIBBVB, SIVVSB, SISVSB, SIBVSB, SIVSSB, SIVBSB, SIVBBS, SIVBBB, SIVBSS, SIBSSS,

#### 3.3.2.2. Au cours des réactions HF/Si(100) : 67 Si(non dopé)+110Si(dopé)=177

1/Cas de configurations en cours de réaction, de Silicium Si(100) non dopé :

SIFSVV, SIFVVV, SIFFVV, SIFVSV, SIFSSV, SISVVF, SIVFSV, SISFSV, SIVSFV, SIFFSV, SIFSVV, SIFFVV, SIFVVS, SIFSVS, SIVFSS, SIFSSS, SIFFSS, SIVVFS, SISVFS, SIVVFS, SIVSFS, SSSSFS, SIFSFS, SIVFFS, SIFSSS, SIFFFS, SISVVF, SIVSVF, SIVSFB, SIVSSB, SIVBSB, SIVBBS, SIVBBB, SIVBSS, SIBSSS,

SIFFSF,SIVVFF, SISVFF, SIFVFF, SIVSFF, SISSFF, SIFSFF,SISFFF, SIFSSS, SIFFVVS,  
SIFVSS, SIVFSF, SISFSF,SIFFSV, SIVFVS, SISFVS.

\***Interstitial**: SIVVVF, SIFVVV, SIVFVV, SIVVVF, SIFVVF, SIVVVF, SIFFVF,  
SIFVVF,SIVVVF,SIVVVF,SIVVVF,

\***Autres Site Vacant ou molécule interstitiel** : V, INTSIF2, SIFFFF

2/Cas de dopage et réactions :

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

### **3.3.3. Liste des Configurations des Sites occupés par le Bore :**

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

#### **3.3.3.1. Avant réactions d'HF/Si (100) :** 26 configurations

**B-1xLié** : BSVV, BBVV, BVSV, BVBV, BVVS, BVVB,

**B-2xLié** : BSSV, BBSV, BSBV, BBBV, BSVS,

**B-3xLié** : BBVS, BVSS, BVBS, BSVB, BBVB, BVSB, BVBB, BSSS, BBSS, BSBS, BBBS,  
BSSB, BBSB, BSBB, BBBB,

#### **3.3.3.2. Au cours des réactions d'HF/Si dopé B (100) :** 37 configurations

BFVV, BFSV, BFBV, BVFV, BSFV, BBFV, BFFV, BFVS, BFSS, BFBS, BVFS, BSFS,  
BBFS, BFFS, BFVB, BFSB, BVFB, BSFB, BBFB, BFFB, BVVF, BSVF, BBVF, BFVF,  
BVSF, BSSF, BBSF, BFSF, BVBF, BSBF, BBBF, BFBF, BVFF, BSFF, BBFF.

\***Interstitial** : BFFF(g), BVVV,

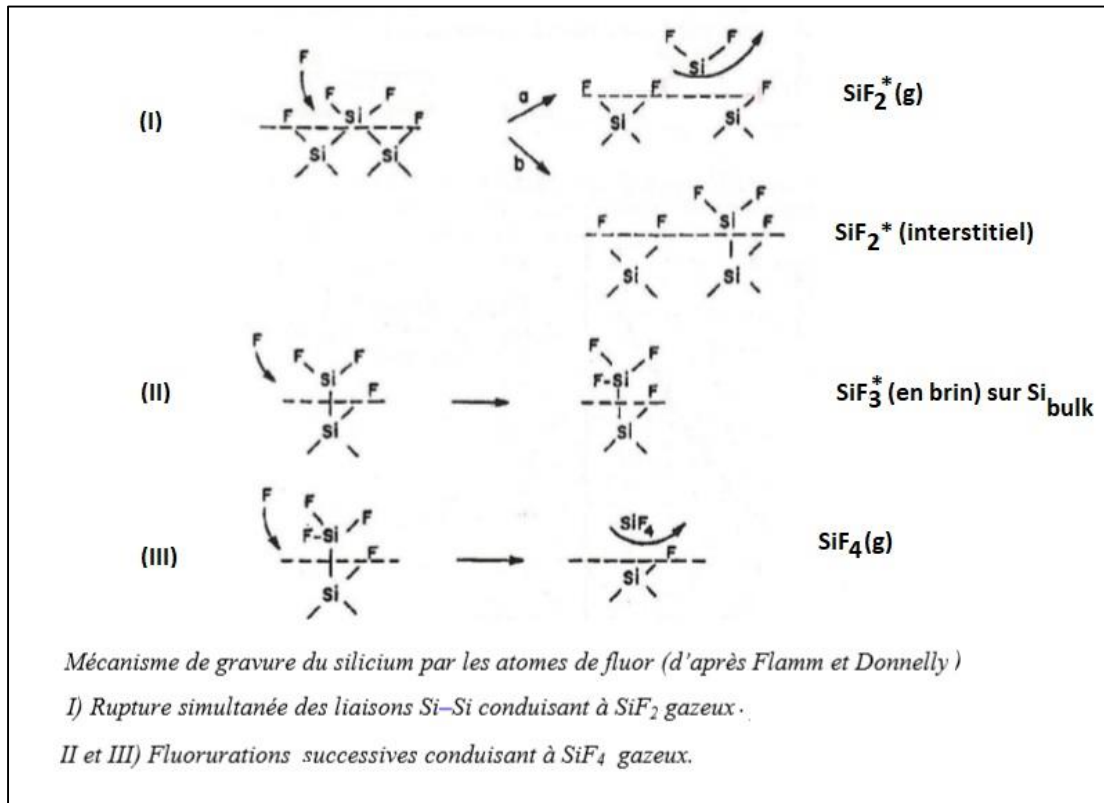
### **3.4. Liste des évènements :**

La cinétique d'adsorption des molécules HF sur Si(100) suit le mécanisme de **chimisorption dissociative** qui s'effectue en deux temps :



- 1) adsorption de la molécule HF dans un état physisorbé (ou précurseur)
- 2) passage de l'état précurseur physisorbé à l'état chimisorbé par chimisorption dissociative d'HF.

La probabilité de chimisorption est dépendante de la probabilité de trouver un site d'adsorption de configuration adéquate.



**Figure 3.11** : représentation schématique du mécanisme de réaction du fluor avec le silicium : formation de SiF ou SiF<sub>2</sub>\*(g) ou SiF<sub>3</sub> ou SiF<sub>4</sub>(g)

Les évènements introduits dans notre modèle de simulation sont basés sur le modèle de Flamm et Donnelly sur la gravure du silicium via des mécanismes moléculaires se déroulant sur la surface du silicium. Dans ce modèle le fluor issu de la molécule HF, peut pénétrer dans le réseau cristallin du silicium, provoquer la rupture des liaisons arrières Si-Si et finalement libérer le silicium sous forme de deux produits de désorption volatils : un radical libre, SiF<sub>2</sub> (interstitiel), et un produit stable SiF<sub>4</sub>. La fluoruration du silicium par étapes peut ainsi être schématisée comme indiqué sur le schéma de la figure 3.11.

Il existe différents mécanismes qui peuvent être impliqués dans le procédé de gravure électrochimique à travers l'interaction de HF/Si(100). Parmi ces mécanismes nous citons :

1/ mécanisme de réaction : du Fluor avec le Silicium et formation de SiF ou SiF<sub>2</sub>\* (interstitiel) ou SiF<sub>2</sub> (silicium passivé avec le fluor) et SiF<sub>3</sub>. Ce mécanisme est appelé aussi « adsorption chimique » qui correspond l'adsorption dissociative de HF et à la formation d'une liaison covalente avec les atomes de la surface. La molécule est dite alors très réactive.

2/mécanisme d'adsorption : du SiF\*<sub>2</sub>(interstitiel) sur le même site et formation de brin Si-2F

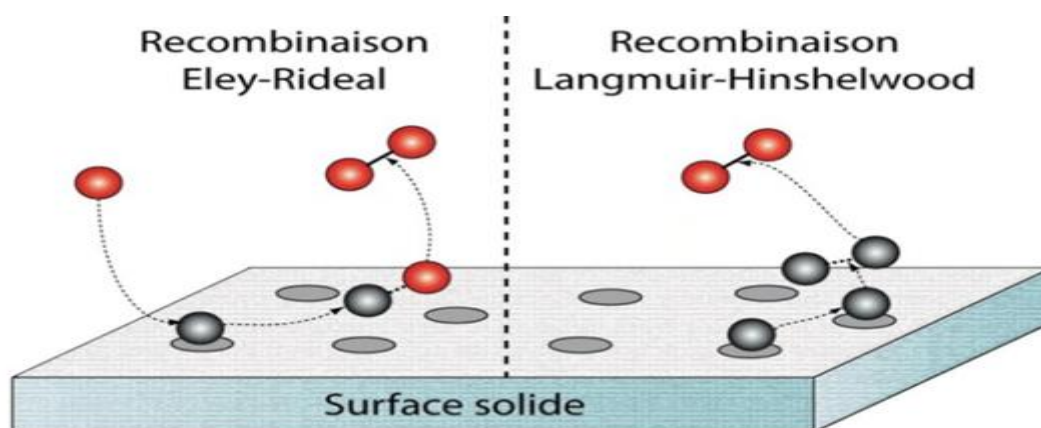
3/mécanisme de désorption : de Silicium faiblement lié au réseau (Si-1Xlié au réseau) et du SiF<sub>4</sub>(g)

4/mécanisme de reconstruction : de brins en surface

5/mécanisme de migration de SiF<sub>2</sub>\*

Certains de ces mécanismes son de type Langmuir-Hinshelwood, entre espèces adsorbées à la surface du silicium et d'autres sont de type Eley-Rideal, entre une espèce adsorbée et une espèce non adsorbée.

Le mécanisme de type Eley-Rideal (ER) met en jeu un atome de la phase externe (gaz ou liquide) qui vient interagir avec un atome initialement adsorbé sur la surface. Ces deux atomes se lient chimiquement et la molécule formée désorbe ensuite dans la phase externe (le complexe surface et les deux atomes présente une durée de vie très brève, de l'ordre d'une vibration moléculaire). C'est le cas de la formation du SiF<sub>2</sub>\* (interstitiel) et du H<sub>2</sub>(g). Ce processus est parfois exothermique et ne dépend que du système étudié.



**Figure 3.12** : principe schématique des processus de recombinaison de type Eley-Rideal et langmuir –Hinshelwood

Le mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood (LH) fait intervenir deux atomes préalablement adsorbés sur la surface Ces deux atomes, en équilibre thermique avec la surface, peuvent

diffuser et se recombinaient. Comme précédemment, la molécule formée peut se désorber dans la phase externe. Cette réaction a lieu seulement si l'un des deux atomes possède suffisamment d'énergie pour migrer vers le site du second atome. Ce type de mécanisme est souvent endothermique puisqu'il nécessite la rupture de deux liaisons de l'atome en surface. Ce cas n'est pas encore activé dans notre simulation (formation de SiF<sub>4</sub> à partir de SiF<sub>3</sub> et de F adsorbés en surface).

### **3.5. Modèle de numérisation de l'échantillon de dimension surfacique 20x20 sites et de profondeur h<sub>bulk</sub>=5 couches de silicium dopé p :**

La numérisation de la surface, a été effectuée selon le modèle suivant :

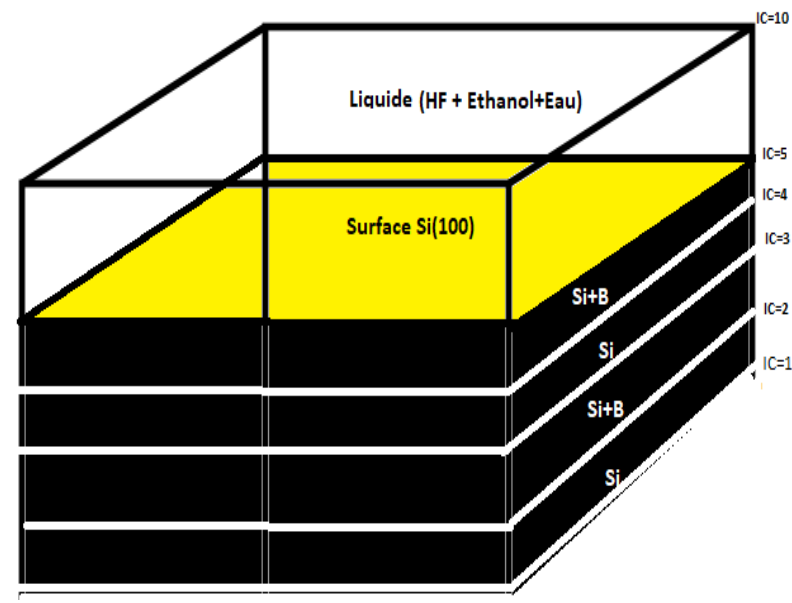
1/Une coordonnée « IS » pour désigner le numéro de site

2/et une coordonnée « IC » pour désigner le numéro de la couche

Ce modèle de numérisation, de deux coordonnées (IC, IS) pour la description de tout le volume du cristal, nous permet de minimiser l'utilisation de l'espace mémoire du PC lors de la programmation du modèle.

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

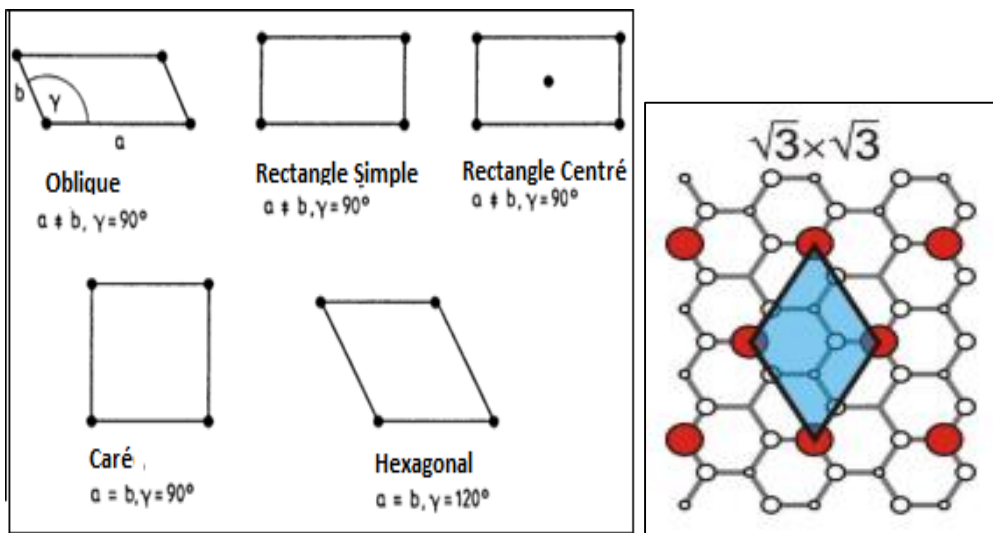
**Figure 3. 13a :** Présentation de la forme de numérotation de la surface Si(100) de notre simulateur Exemple de dimension 20x20 sites de Si/B orienté (100)



**Figure 3. 13b :** Présentation de la forme globale de l'enveloppe du réseau de silicium dopé p (avec du bore) numérisé. Exemple de dimension 20x20x10 sites de Si/B orienté (100)

**3.5.1 Distribution latérale du Bore sur la couche sous-jacente à la surface :**

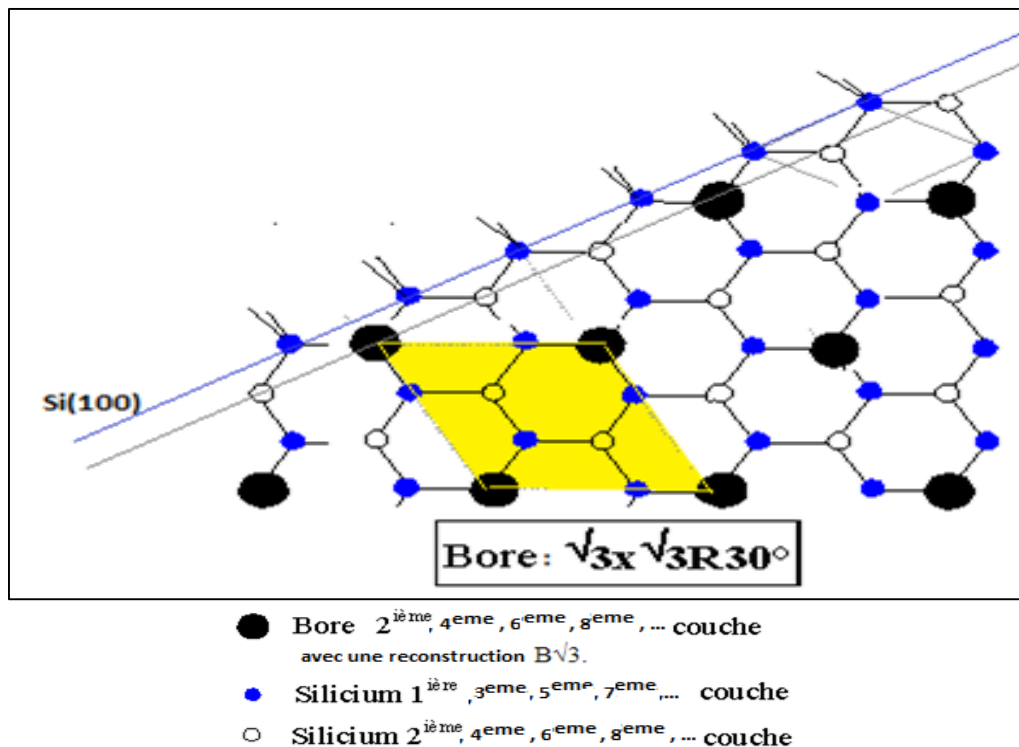
En 2D, il n'y a que cinq réseaux de Bravais symétriquement distincts. Ils sont illustrés par la figure 3.15. Chaque structure de surface peut être décrite par l'un de ces réseaux de Bravais.



**Figure 3.14:** la figure -a- représente les Cinq réseau de Bravais en 2D . -b-Modèle atomique de la reconstruction  $B\sqrt{3}$  du Bore dans le Silicium cristallin orienté Si(100) .

Le Bore dopant le silicium présente une reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  sur Si(111)[36-39]. Cette reconstruction du silicium induite par la présence du bore a été mise en évidence par des expériences en RHEED (diffraction d'électrons rapides) et en spectroscopie Auger [40]. Les premières images STM en résolution atomique de la surface montrèrent un arrangement périodique  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  d'adatoms (*noté parfois  $B\sqrt{3}$* ) [42]. L'intérêt pour cette surface motiva de nombreuses études [43-46] dans le but d'établir un modèle atomique.

Dans le cas de notre modélisation, la surface étudiée étant Si(100). La figure 3.16 montre la position des atomes de bore dans l'orientation [100]. Les couches surface-1 et surface - 3 contiennent les atomes de bores, toutes les  $\sqrt{3}$  fois le paramètre de maille du silicium. La structure est, donc celle de la cellule élémentaire de l'hexagonal, avec un angle de  $30^\circ$  de la base cristalline de la cellule.

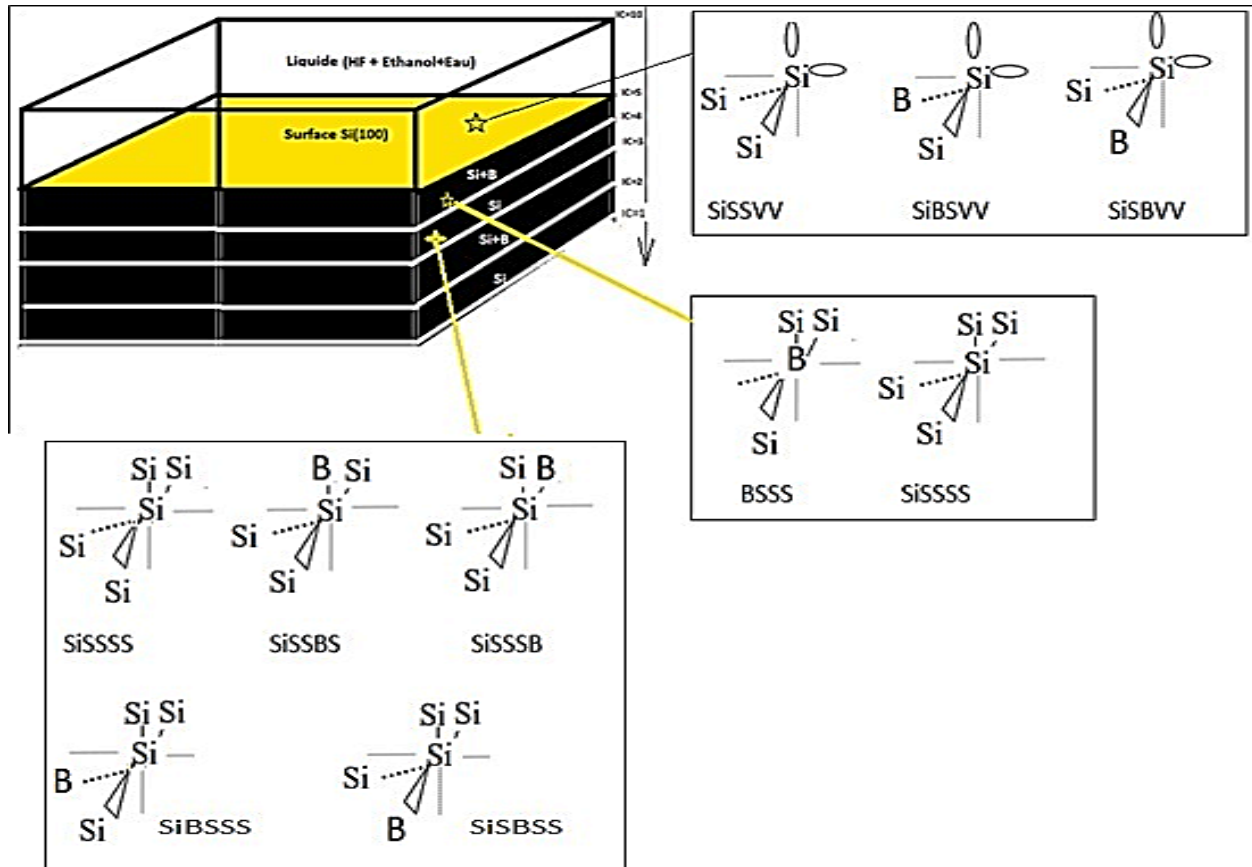


**Figure 3.15:** Modèle atomique de la reconstruction  $B\sqrt{3}$  du Bore dans le Silicium cristallin orienté Si(100).

Ainsi entre les atomes de silicium et de bore, il existe des liaisons covalentes, dont l'énergie nécessaire pour dissocier ces liaisons (énergie de cohésion) est de l'ordre de 1.9 ev[44].

On peut remarquer que la plus forte liaison est celle entre un atome de silicium et un atome de bore (1.9 ev) tandis que la liaison entre deux atomes de silicium est la plus faible (1.6 ev) [46].

**3.5.2 Configuration de chaque site de la surface avant réaction d'HF/Si(100) :**



**Figure 3.16:** Les configurations de chaque site en volume

**3.6 Organigramme du Simulateur :**

**3.6.1. Le mode opératoire du simulateur :**

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

(1) Un module "initialisation". (2) Un module de recherche des sites à probabilités modifiées et de calcul des temps de réalisation des événements. (3) Un module de reconfiguration de la surface, comme le montre l'organigramme de la figure 3.17.

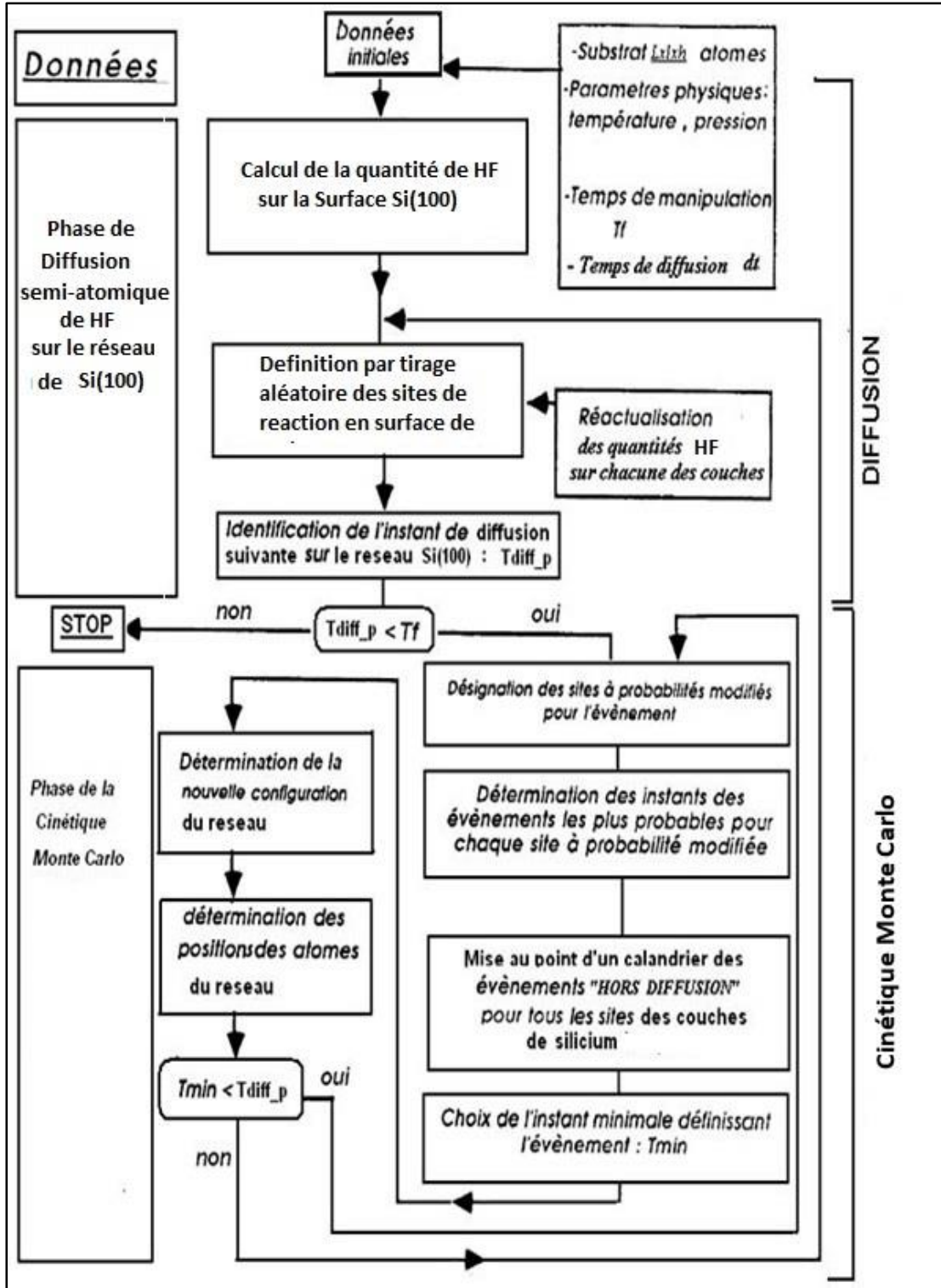


Figure 3.17 : Organigramme de la simulation de l'interaction HF/Si(100) dopé avec le Bore



### **3.6.2. Sites à Probabilité Modifiée (S.P.M) :**

Concrètement, chaque événement modifie l'environnement de l'atome en mouvement par un changement des paramètres définissant respectivement le nombre de liaisons libre et de liaison occupées, de chaque site, avec ses premiers et seconds voisins.

Ainsi, les sites à probabilité modifiée (S.P.M) sont des sites occupés dont la probabilité de réaction change suite à un événement. Les S.P.M sont comptabilisés après chaque événement. Ensuite les événements probables sont déterminés pour chacun de ces sites.

Les S.P.M sont alors les atomes premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes voisins des sites concernés par l'évènement (site de départ et site d'arrivée). Dans notre simulation, nous avons introduit, en plus, tous les sites de la surface, comme étant les SPM correspondant à la diffusion de HF dans le silicium.

Cette procédure de recherche des S.P.M nous évite de recalculer les temps correspondants aux atomes qui ne sont affectés en aucune façon par l'évènement en cours. Ceci nous permet ainsi d'économiser le temps de calcul sans être moins précis.

### **3.6.3. Gestion du calendrier "temps de réalisation" des événements**

La simulation progresse comme une suite d'événements se réalisant à des instants précis. Ainsi à chaque transition atomique est attribué un temps appelé "temps de réalisation " de l'évènement. Celui-ci est défini par un tirage aléatoire de Monte Carlo et est déterminé suivant la loi:

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

«  $\lambda$  »: La probabilité de réalisation de l'évènement par unité de temps

«  $z_i$  » : Un nombre aléatoire uniformément réparti entre 0 et 1

La procédure de calcul de « $\lambda$ » diffère selon qu'on traite le cas d'un événement "impact" ou d'un événement "de surface".

Pour les événements d'impact, « $\lambda$ » est déterminé par la cinétique dans la phase gazeuse ou liquide, et nous avons:

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



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

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

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

«  $\nu$  » est la fréquence de vibration des atomes prise égale à  $10^{14} \text{ s}^{-1}$   
"ΔE » est l'énergie d'activation associée à chaque événement  
« k » est la constante de Boltzmann  
« T » est la température du substrat

Nous disposons ainsi de deux calendriers relatifs :

- ⇒ à l'impact d'atomes depuis la phase liquide Cal.1
- ⇒ au mouvement des atomes sur la surface de réaction Cal.2

L'étape finale se fait par comparaison des temps minima relatifs à chacun des calendriers "impact" et d'"événement de surface". L'événement dont le temps d'occurrence est le plus faible sera choisi et opéré. Ainsi nous traiterons soit un événement "impact" soit un "événement de surface". La sélection entre les différents événements possibles à partir d'une configuration donnée est effectuée par un double critère énergétique et aléatoire comme l'indique le nom de la méthode « Monte Carlo cinétique ».

#### **3.6.4. Reconfiguration des sites de la surface**

Ainsi, après la réalisation de chaque événement, la configuration du cristal est remise à jour par la détermination aussi bien des états d'occupation de chaque site que du nombre de liaisons libres des atomes adsorbés.

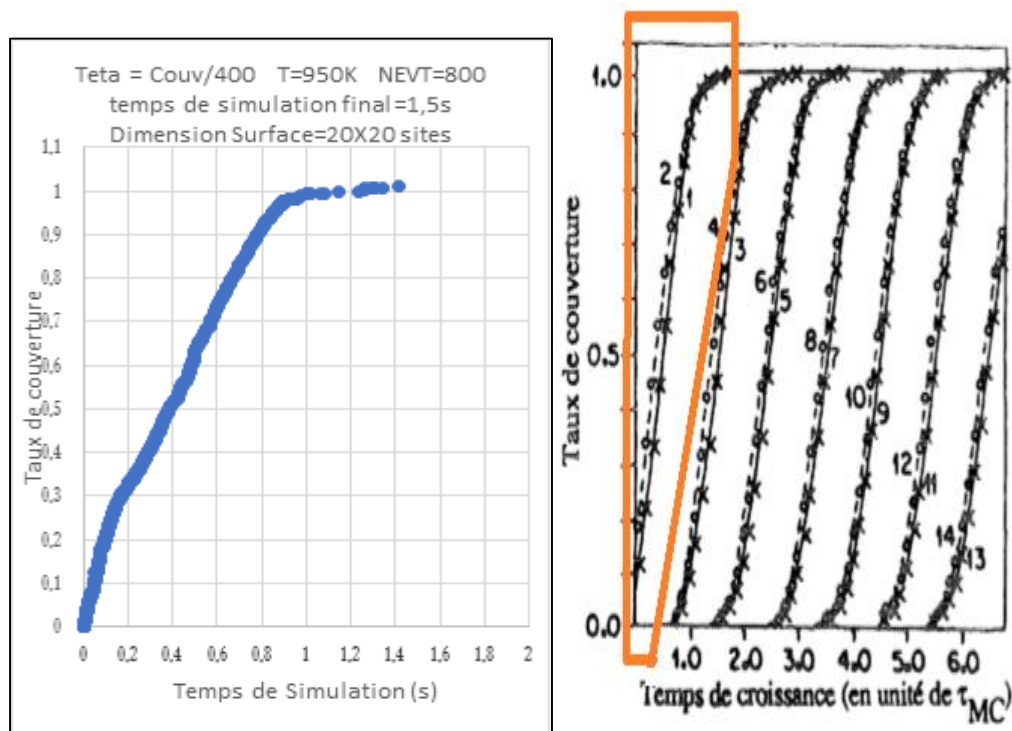
## CHAPITRE4 :

### Résultats et discussion

Etude Cinétique, Morphologique  
et Statistique de l'Interaction de  
HF/Si(100) type p

### 4.1 : Etude Cinétique du Taux de Couverture :

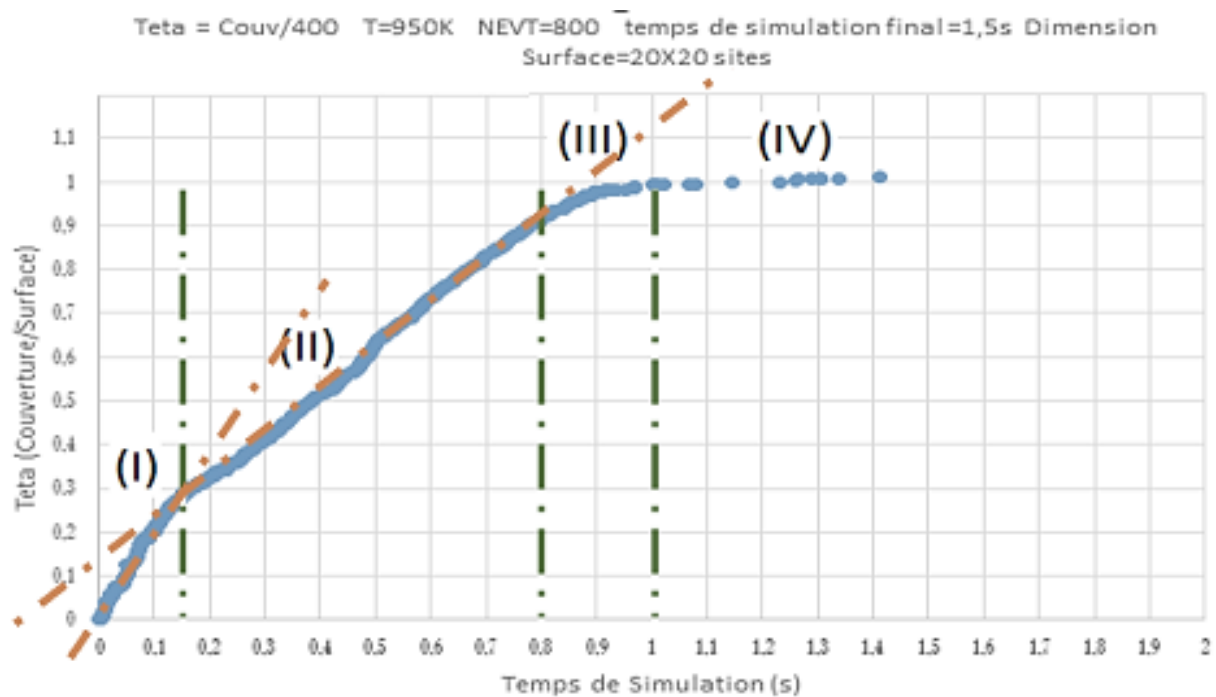
La cinétique constitue l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. Elle est exprimée, dans notre cas, par le taux de chimisorption des molécules de HF sur la surface du silicium Si(100), en fonction du temps de simulation (figure 4.1).



**Figure 4.1 :** Taux de couverture en fonction du temps (a) Evolution de la chimisorption de HF/Si(100) type p(notre simulation) (b) modèle CRLI (Configuration Limited Réactive Incorporation) de Madhukar et al. [47] relatif à la chimisorption d'une molécule sur une surface (1ere courbe : 1ere couche) avec les indices 2 pour la chimisorption d'une espèce diatomique (molécule) et 1 pour une espèce atomique (Reste à adapter à la gravure la température).

Dans leurs simulations, A. Madhukar et al. [47] ont étudié les deux modes d'adsorption en surface, dont l'un est appelé RLI (Réactive Limited Incorporation) dont l'adsorption est limitée par la nature et la faible vitesse des réactions, et l'autre appelé (CLRI) (Configuration Limited Réactive Incorporation) correspond à des chimisorptions qui ne sont limitées que par le type de configurations de sites d'adsorption. Ce dernier mode est celui qui correspond à notre cas d'interaction HF/Si(100)

Pour le régime (CRLI)), la vitesse est très élevée au début (presque 1,5 à 2 fois la valeur moyenne) car à chaque arrivée de HF sur la configuration SiSSVV des sites de la surface, les ions  $F^-$  s'incorporent dans cette configuration. La couche de  $SiF_x$  se complète donc relativement vite, aux premiers instants de l'évolution de la couverture en fonction du temps de simulation. Pour une meilleure analyse du tracé de la Figure 4.1, la courbe est divisée en quatre paliers (figure 4.2)

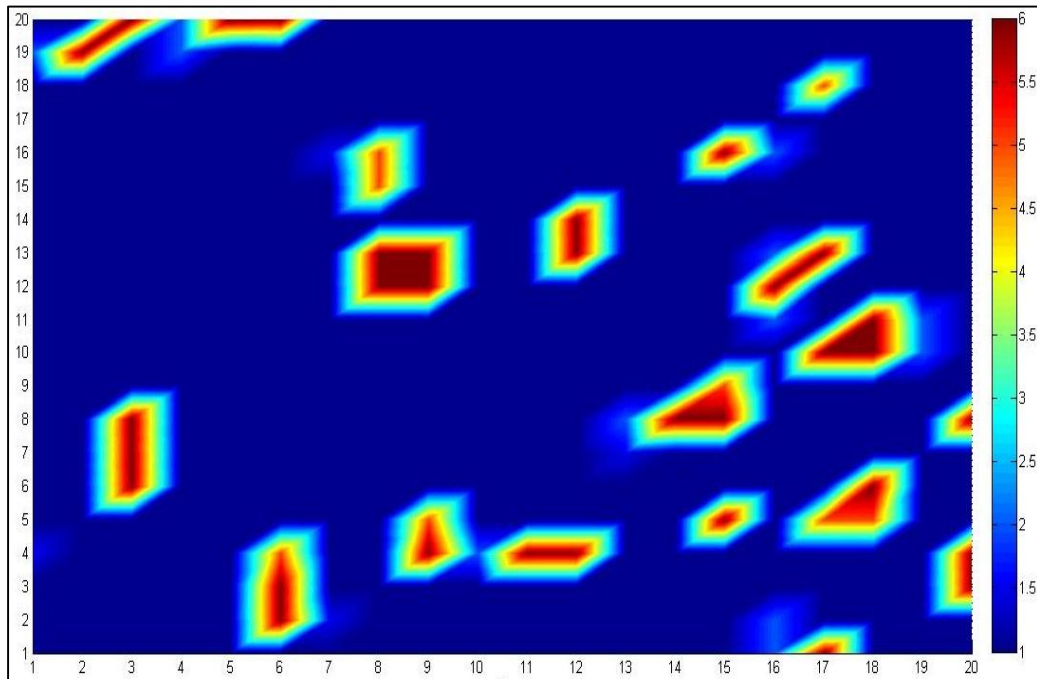


**Figure 4.2 :** Taux de couverture en fonction du temps, divisé en quatre paliers différents. (reste le travail concernant l'adaptation de la température à celle de la gravure)

## 4.2 Etude Morphologique du Taux de Couverture :

L'analyse des mécanismes réactionnels associés à chaque palier, est résumée comme suite :

- ⇒ **1<sup>er</sup> palier : Phase linéaire 1 :** C'est une phase correspondant aux premiers instants de l'adsorption des molécules HF sur la surface Si(100).

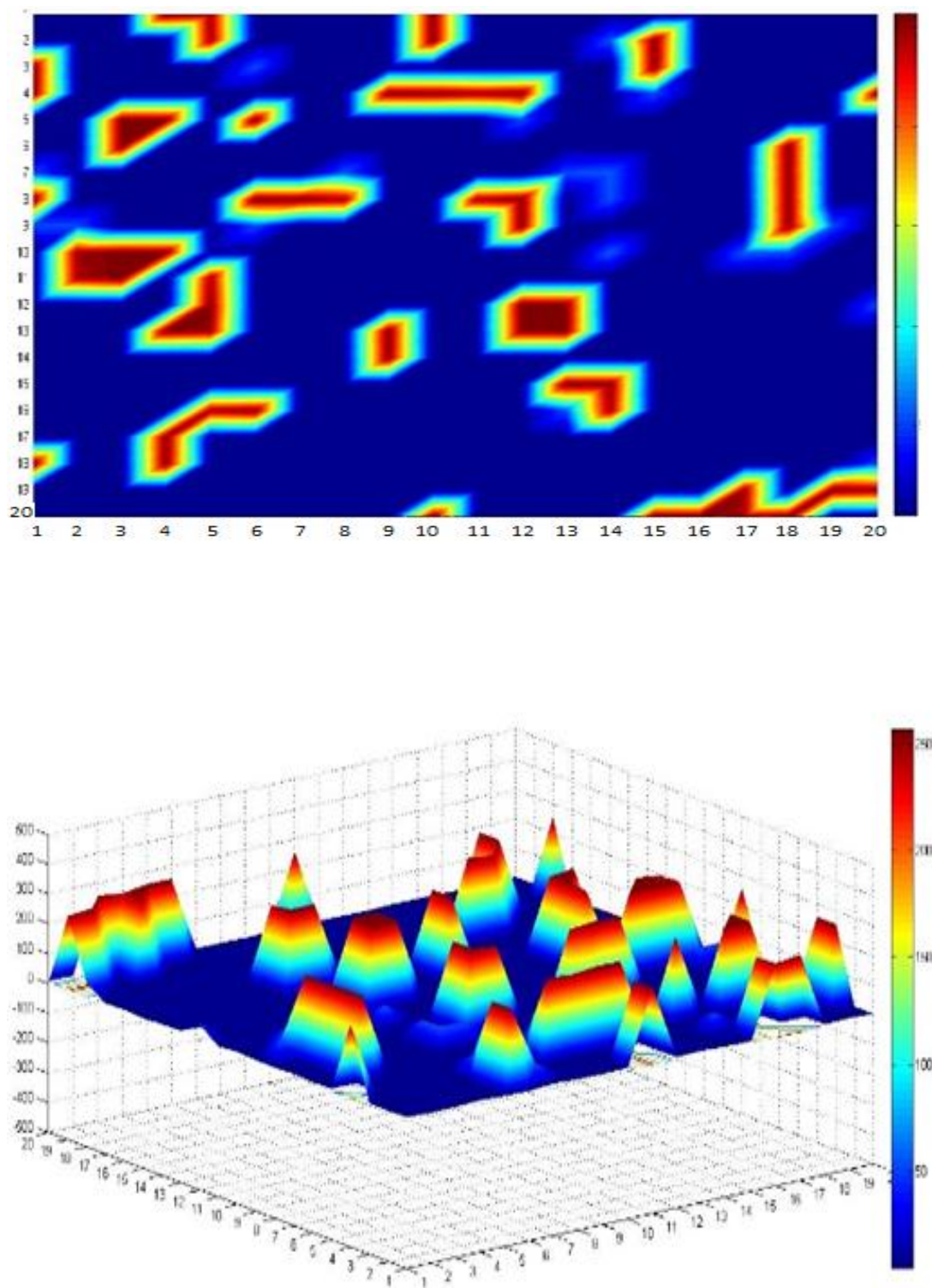


**Figure 4.3 :** Morphologie de surface lors de l'interaction de HF/Si(100) à l'instant  $ts=0.1s$

Les réactions évoluent avec une vitesse de  $2\text{ s}^{-1}$ . Il s'agit de la formation des premiers petits amas sur la surface. Comme le montre la morphologie de surface de la figure 4.3.

⇒ **2<sup>ème</sup> palier : Phase linéaire 2** : durant cette deuxième phase de l'évolution des réactions de HF/Si(100), la vitesse est plus faible ( $1\text{ s}^{-1}$ ) que celle obtenue aux premiers instants de l'évolution de HF/Si(100). Ce ralentissement est dû à l'état structural de la surface dont une partie des configurations de la couverture est exposée à l'HF pour former les composantes  $\text{SiF}_x$  avec  $x>1$  (figure 4.4).

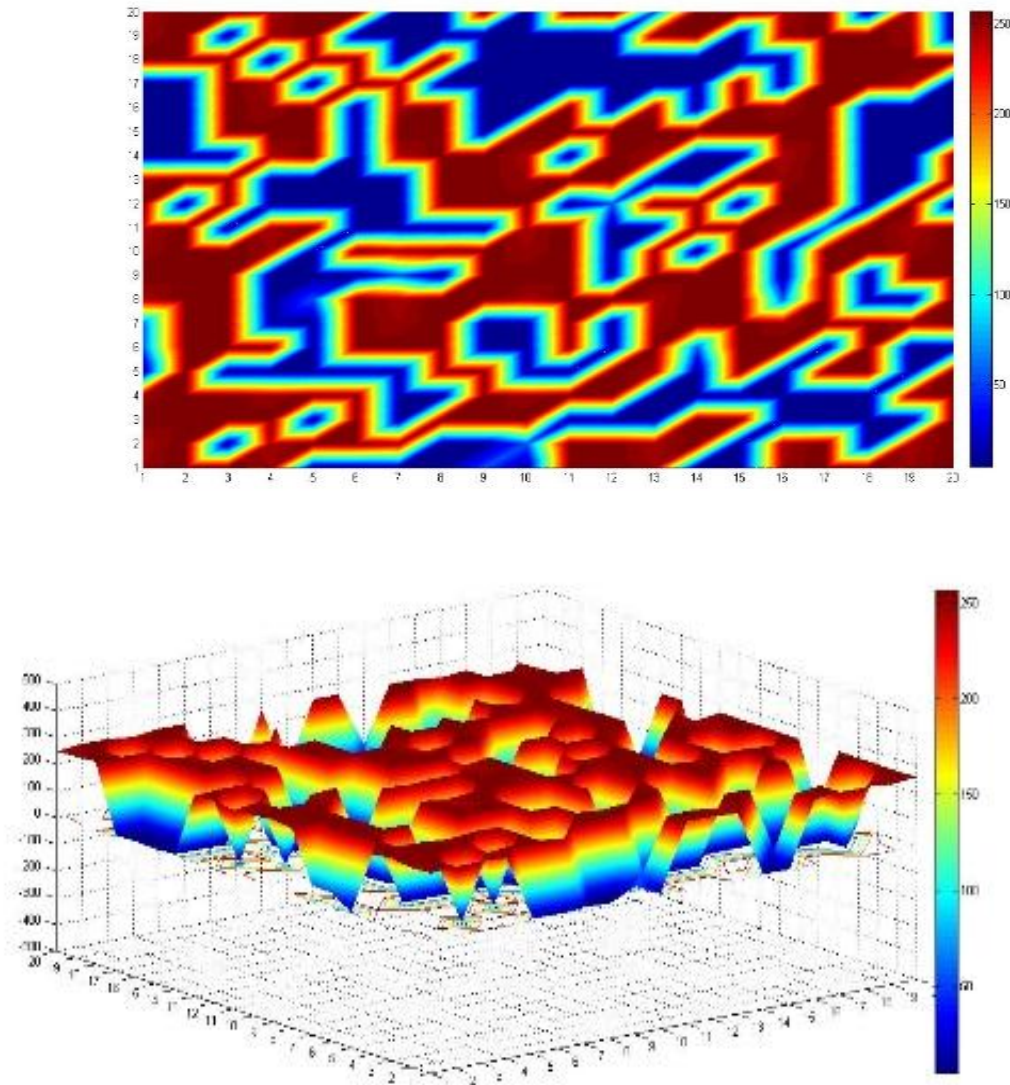
⇒ La vitesse de l'évolution du taux de couverture étant exprimée en fonction de la première composante de  $\text{SiF}$  ( $x=1$ ), première graine transformant la configuration d'un site de la surface de la structure dominée par les deux liaisons pendantes (libres ou passivées hydrogène) à une structure de fluorure de silicium. La deuxième composante de  $\text{SiF}_x$  ( $x=2$ ) étant une réaction de HF/ $\text{SiF}_x$  et non HF/Si(100).



**Figure 4.4 :** Morphologie de surface lors de l'interaction de HF/Si(100) à l'instant  $t_s=0.4s$   
(a)Morphologie de surface en 2D (b) Morphologie de surface en 3D

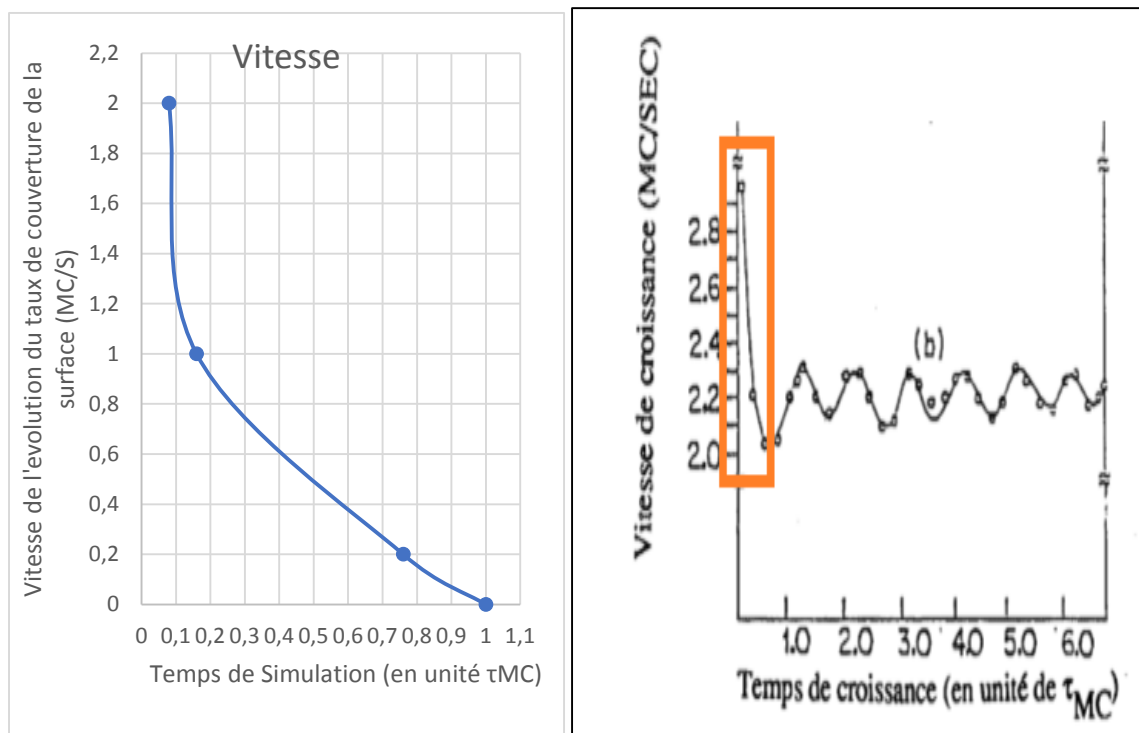


⇒ **3eme palier : Phase de transition** : C'est la phase de coalescence des germes de  $\text{SiF}_x$  ( $x=1,2$ ) comme le montre la figure 4.5. Le nombre de site de silicium n'ayant eu aucune réaction avec le fluor étant faible, la couverture tend vers la phase finale de saturation (palier4 : phase limite et stationnaire) où le taux de couverture tend vers 1.



**Figure 4.5** : Morphologies de surface correspondant au troisième palier.

La vitesse de l'évolution du taux de couverture, depuis les premiers instants de la simulation de l'interaction  $\text{HF}/\text{Si}(100)$  jusqu'à l'obtention d'une monocouche de structure  $\text{SiF}_x$  ( $x=1, 2$ ), est représentée sur la figure 4.6.(a) qui est en concordance avec le résultat de simulation de Madhukar [47] représenté sur la figure 4.6. (b).



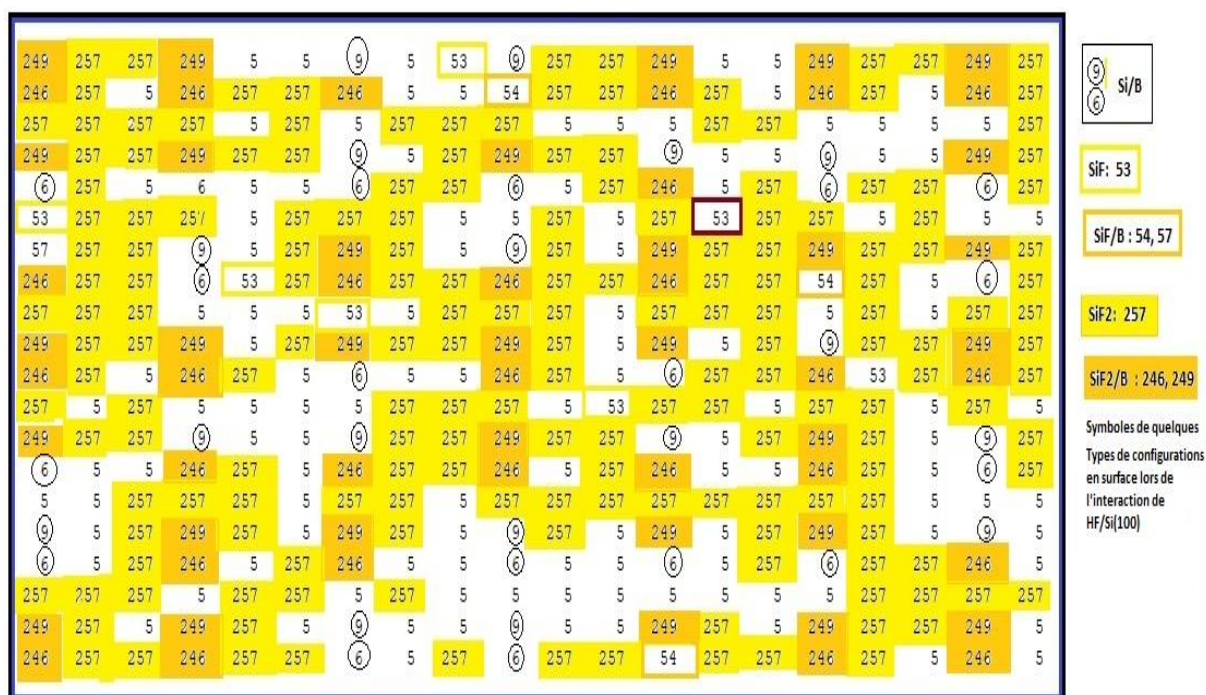
**Figure 4.6 :** Evolution de la vitesse du taux de couverture de la surface de silicium par la structure du fluorure de silicium  $\text{SiF}_x$  ( $x=1$ ), exprimée en Monocouche (MC) par seconde (a) modèle de notre simulation KMC, (b) modèle CRLI de simulation KMC de Madhukar et al lors de l'adsorption dissociative d'une molécule sur une surface [47]

### **4.3 : Etude statistique et morphologique des Configurations des sites de surface en fonction des atomes de dopage :**

Pour une meilleure analyse de la morphologie de surface, la figure 4.9 est une représentation numérique de la configuration de chaque site .

On peut voir clairement, l'évolution de la couverture  $\text{SiF}_x/\text{Si}(100)$  et la formation soit de la première composante correspondant à  $x=1$  (Si-1XLié au Fluor : symboles, 53, 54 et 56) , soit la formation de la deuxième composante du fluorure de silicium, correspondant à  $x=2$  ((Si-2XLié au Fluor : symboles, 246, 249 et 257), par coalescence des germes initialement créés en phase I et II.. Ces germes sont d'autant plus nombreux durant la première phase, lors de l'adsorption rapide d' $\text{HF}$  sur la surface passivée hydrogène.





**Figure 4.7 :** Représentation numérique de la morphologie de surface, équivalente à la morphologie de surface de la figure 4.6

L'évolution de la deuxième réaction du fluor sur SiF entraînant la formation de SiF<sub>2</sub>\* interstitiel pour certains sites (initialement noté par le symbole «5» avant réaction, et «53, 257» après la 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> réaction avec HF, respectivement).

L'équilibre est atteint (palier IV) à l'issue de 2 seconde de simulation, à T=950K, avec la formation de SiF<sub>2</sub> comme composante majoritaire, dans les conditions thermodynamiques suscitées.

De nombreux travaux théoriques et expérimentaux, concernant le détachement de SiF<sub>2</sub> de la surface [49-50] renforcent nos résultats, en particulier l'adsorption dissociative de HF/Si(100) qui est toujours très rapide lors des premiers instants des réactions.

#### **4.4 : Prédiction du silicium poreux :**

Nous pouvons remarquer que certains sites de silicium en surface ont des liaisons avec le dopant « atome de Bore » de la couche sous-jacente (symboles 6 et 9 avant réaction de Si avec F, et 54, 56 après réaction avec 1F et enfin 246 et 249 après la formation de SiF<sub>2</sub>). Ces atomes

de silicium en surface auront alors des liaisons pendantes passivés par les fluors, en remplacement de l'hydrogène, et ne peuvent se détacher du Bulk de la même manière que les  $\text{SiF}_2$  entourés de silicium en premiers voisins (voir Annexe 3).

Seuls les atomes de silicium, ayant les deux premiers voisins en volume des atomes de siliciums, peuvent passer en interstitiel  $\text{SiF}_2^*$ , à cause de la forte liaison Si-B par rapport à Si-Si et la grande électronégativité du fluor par rapport au silicium (voir Annexe 3).

## **Conclusion Générale et Perspective**

La connaissance à un niveau atomique des aspects structuraux, dynamiques, et des propriétés des matériaux est particulièrement importante pour mieux comprendre et maîtriser leur fabrication. Dans de nombreux cas, l'obtention du détail microscopique par les techniques expérimentales conventionnelles s'avère extrêmement difficile, s'accompagnant d'un coût souvent conséquent et elle demeure même, dans certains cas, tout simplement inaccessible.

Cependant, la véritable explosion des moyens informatiques et le développement d'algorithmes performants, rendent possible l'étude de structures atomiques de complexité croissante par les méthodes de la simulation multi échelle

L'objectif de ce travail est d'accéder aux détails atomiques d'une interaction de HF/Si(100) et de comprendre les principaux mécanismes dirigeant la formation d'une couche de silicium poreux au travers « d'expériences informatiques ». Cette approche, parmi d'autres, peut être vue comme le pont reliant l'observation expérimentale macroscopique à son pendant microscopique.

Cette première version du code ( en langage C++) pour l'étude à l'échelle atomique des mécanismes responsable de la purification du silicium cristallin, comportait essentiellement 3 mécanismes élémentaires correspondant aux trois chemins réactionnels suivant :

- 1/ l'adsorption dissociative de HF sur la surface de silicium Si(100) et la formation du fluorure de silicium(SiF) avec le fluor (F) en position de 1<sup>er</sup> brin sur l'atome de silicium de surface,
- 2/ l'adsorption dissociative de HF sur le fluorure de silicium (SiF) en surface et formation du difluorure de silicium SiF<sub>2</sub>, avec le deuxième fluor en 2eme brin sur l'atome de Silicium formant le SiF.
- 3/le passage de SiF<sub>2</sub> en interstitiel dans le cas où le silicium formant le SiF<sub>2</sub> n'a que des atomes de silicium en premiers voisins dans le Bulk (hors surface).

Ces mécanismes apportent un premier éclairage sur les processus physico-chimiques des réactions les plus attendues durant les différentes phases d'interaction de HF/Si(100), via la simulation à l'échelle atomique par la Méthode de Monte Carlo cinétique.

Ce logiciel comptait également de nombreux mécanismes de surface et de volume dit de densification. Ces mécanismes qui sont indispensables dans la description de l'interaction HF/Si(100) car ils assurent la transition entre les complexes chimisorbés en surface, à savoir SiF et SiF<sub>2</sub>, obtenue à la suite de la décomposition du HF sur les sites cristallins du réseau de silicium, ce qui tend à construire la structure Si poreux. Cette dernière partie sur les réactions

en volume et les mécanismes correspondant seront actionnés dans la prochaine version de ce logiciel.

Dans cette première version, une étude DFT de ces mécanismes n'avait pas pu être réalisée avant leur implémentation dans le logiciel, du fait de la complexité de ces réactions. Une estimation de leurs énergies d'activation à partir des références théoriques et expérimentales a été utilisée

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

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

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

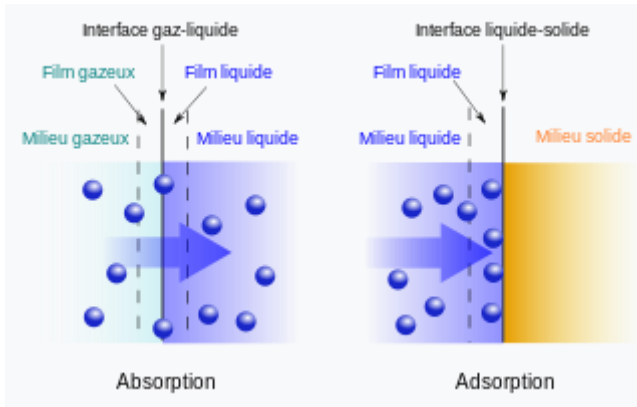
**Liste des Configurations des Sites Occupés par le Bore :**

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

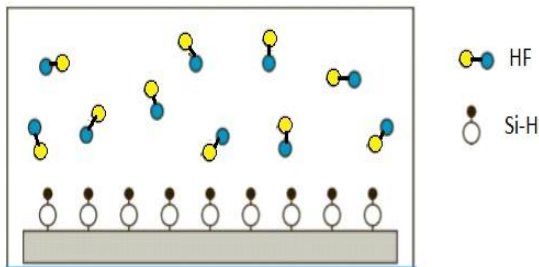
BVVV=0,	BSVV=1,	BBVV=2,	BFVV=3,	BVSV=4,
BSSV=5,	BBSV=6,	BFSV=7,	BVBV=8,	BSBV=9,
BBBV=10,	BFBV=11,	BVFB=12,	BSFV=13,	BBFV=14,
BFFV=15,	BVVS=16,	BSVS=17,	BBVS=18,	BFVS=19,
BVSS=20,	BSSS=21,	BBSS=22,	BFSS=23,	BVBS=24,
BSBS=25,	BBBS=26,	BFBS=27,	BVFS=28,	BSFS=29,
BBFS=30,	BFFS=31,	BVVB=32,	BSVB=33,	BBVB=34,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

**Annexe 2 :**

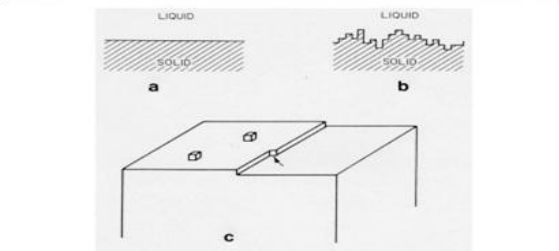
**Illustration du phénomène d'adsorption à l'interface Liquide-Solide**



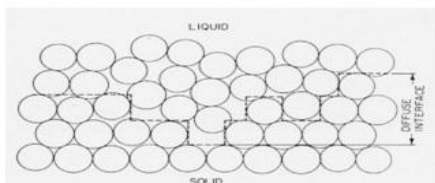
Ref : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Adsorption>



J.-P. Girardet : Croissance cristalline en phase liquide : éléments théoriques. 9/33



Surfaces de séparation facettées (a,c) et rugueuse (b) entre phases solide et liquide [11]. Par rapport au cas idéal (a), l'interface (c) présente deux unités adsorbées, une marche et un décrochement.



Représentation de la transition liquide-solide à travers une zone diffuse, dont l'épaisseur est typiquement de quelques unités structurales.

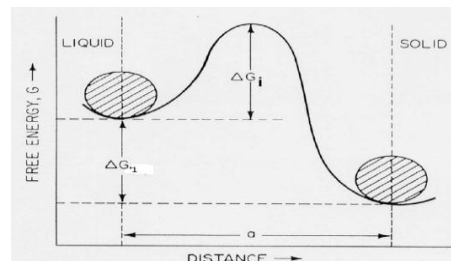
Ref:[11] M.C. Flemmings, Solidification processing, Mc Graw-Hill Inc. (1974)

**Illustration du phénomène d'adsorption à l'interface Liquide-Solide**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (**adsorbats**) se fixent sur une surface **solide** (adsorbant) depuis une phase **gazeuse** ou **liquide**.

Ce processus est donc basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de **Van der Waals**, les interactions **dipolaires**, ou les **liaisons chimiques covalentes** ou **ioniques**.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la **désorption**.



**Annexe 3 :****Énergies de liaison (kJ/mol)**

X	X <sub>2</sub>	HX	BX <sub>3</sub>	AlX <sub>3</sub>	CX <sub>4</sub>
F	159	574	645	582	456
Cl	243	428	444	427	327
Br	193	363	368	360	272
I	151	294	272	285	239

	Si-Si	Si-O	C-Si	H-Si	Si-F	Si-Cl
énergie de liaison	222	452	318	318	565	381
longueur	233	163	185	148	160	202

Caractéristiques des principales liaisons de l'atome de silicium. Les énergies sont en kJ/mol et les longueurs en pm.

The difference in **electronegativity** between silicon, *Si*, and fluorine, *F*, is equal to 2.08.

According to the **Pauling electronegativity scale**, silicon has an electronegativity value of **1.90**. Fluorine, which is the *most electronegative* atom, has an electronegativity value of **3.98**.

H 2.20	Electronegativity Values for Some Elements					
Li 0.98	Be 1.57	B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98
Na 0.90	Mg 1.31	Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16
K 0.82	Ca 1.00	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96

[http://www.f.u-tokyo.ac.jp/~fukuyama/interactive\\_trial/virtual%20textbook/electronegativity/electronegativity.html](http://www.f.u-tokyo.ac.jp/~fukuyama/interactive_trial/virtual%20textbook/electronegativity/electronegativity.html)

As a result, the difference between the two will be

$$\Delta EN = EN_{\text{fluorine}} - EN_{\text{silicon}}$$

$$\Delta EN = 3.98 - 1.90 = 2.08$$



**Annexe 4 :**

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

Propriété	Valeur à TA <sup>1</sup>	Référence
Température de fusion (°C)	1410	WebElements(4)
Température d'ébullition (°C)	2355	WebElements (4)
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	2,33	Lyon et al.(5)
Résistivité (kΩ.cm)	220	Sze et al.(6)
Mobilité des électrons (cm <sup>2</sup> /(Vs))	1500	Sze et al.(6)
Mobilité des trous (cm <sup>2</sup> /(Vs))	450	Sze et al.(6)
Energie de gap (eV)	1,12	Sze et al.(6)
E <sub>I-I</sub> (eV)	1,6	Pelaz et al.(7), Gilmer et al.(8)
E <sub>I-Bs</sub> (eV)	1,9	Caturla et al.(9)
E <sub>Bs-Bi</sub> (eV)	1,5	Caturla et al.(9)
E <sub>Bs-Bs</sub> (eV)	0,9	Liu et al.(10)

*Tableau 1 : Les propriétés physico-chimiques du silicium intrinsèque. « I » est l'atome de silicium en position interstitielle, « Bs » est l'atome de bore en position substitutionnelle et « Bi » est l'atome de bore en position interstitielle.*

Dans le cas du silicium, la mobilité des électrons est quasiment trois fois plus importante que celle des trous (voir le Tableau 1). Pour améliorer la conductivité électrique, des dopants (comme le bore) sont implantés dans ce le silicium. Ainsi entre les atomes de silicium et de bore peuvent se créer des liaisons, dont l'énergie nécessaire pour dissocier ces liaisons (énergie de cohésion-E) est présenté dans le Tableau 1. On observe ainsi que la plus forte liaison est celle entre un atome de silicium et un atome de bore, tandis que la liaison entre deux atomes de silicium est la plus faible.

**Références :**

- (4) WebElements (1993). Periodic Table of the Elements et \*TA : température Ambiante  
 (5) K. G. Lyon, G. L. Salinger, C. A. Swenson et G. K. White (1977). J. Appl. Phys 48 (3), 865.  
 (6) S.M. Sze (1981). "Physics of Semiconductor Devices", pg. 29.  
 (7) L. Pelaz, M. Jaraiz, G.H. Gilmer, H. Gossmann, C.S. Rafferty, D.J. Eaglesham et J.M. Poate (1997). Appl Phys Lett 70, 2285-2287.  
 (8) G.H.Gilmer, T. Diaz de la Rubia, D.M. Stock et M. Jaraiz (1995). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 102, 247-255.  
 (9) M.J. Caturla, M.D. Johnson et T.D. de la Rubia (1998). Appl Phys Lett 72, 2736-2738.  
 (10) X. Liu, W. Windl et M.P. Masquelier (2000). Appl Phys Lett 77, 2018-2020

\*Thèse « PRECIPITATION DU BORE DANS LE SILICIUM IMPLANTE ET REDISTRIBUTION DU BORE ET PLATINE LORS DE L'INTER-DIFFUSION REACTIVE DANS LES FILMS MINCES NICKEL/SILICIUM »  
 Oana Cojocaru-Miredin, Université RouenAA

## **Les Références :**

- [1] **H. Mathieu**, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Dunod, 6<sup>e</sup>ed., 2008
- [2] **J. Bustillo** , Caractérisation non destructive du silicium poreux par méthode ultrasonore, 2013
- [3] **C. Kittel**, Introduction to solid state physics. Wiley, 1971.
- [4] **W.M. Haynes and D. R. Lide**, CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready reference Book of Chemical and Physical Data. CRC Press, 2010
- [5] **B. G. Streetman**, Solid state electronic devices. Prentice-Hall, 1990.
- [6] **A. Kharroubi** cours physique des semi-conducteurs 2017.
- [7] **H. Lachenanani**, Adsorption et condensation de gaz dans le silicium poreux, Thèse 2020
- [8] **A. Uhlir**, Electronic shaping of germanium and silicon, Bell Syst. Tech. J. Vol 35,333 347(1956).
- [9] **C. S. Fuller and J. A. Ditzenberger**, Diffusion of donor and acceptor element in silicon, J.Appl. Phys., Vol 27, 544-553(1956).
- [10] **Y. Watanabe and T. Sakai**, Application of a thick anode film to semiconductor devices, Rev. Electron. Commun. Labs. Vol 19, 899-903(1971).
- [11] **K. Imai and Y. Yoriome**, Jpn. J. Appl. Phys., Vol 18, 281(1979).
- [12] **K. Barla, R. Herino and all**, Stress in oxidized porous silicon layers, J. Appl. Phys. Vol 59, 439-441(1986).
- [13] **L.T. Canham**, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemicaldissolution of wafers, Appl. Phys. Lett. Vol 57, 1046-1048(1990).
- [14] **V. Lehman and U. Gösele**, Porous silicon formation: a quantum effect, Appl. Phys. Lett. Vol 58, 856-858(1991).
- [15] **J.C. Vial and J. Derrien** Porous Silicon : Science and Technology, Berlin, Springer - Verlag, and Les Ulis, Les Editions de Physique, p355(1995).
- [16] **Q. Chen, J. Zhu, X.G. Li, C.G. Fan, Y.H. Zhang**, Photoluminescence in porous silicon obtained by hydrothermal etchning, Phys. Lett. A Vol 220, 293-296(1996).
- [17] **M. Ouddah**, étude du silicium poreux destiné aux cellules solaires, Thèse 2009.
- [18] **D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov, M. Kamenova**, Preparation of thin porous silicon layers by stain etching. Thin Solid Films, 297, pp.9-12(1997).

- [19] **R.E. Hummel, A. Morrone, M. Ludwig, S.S. Chang**, On the origin of photoluminescence in the spark-eroded silicon. *J. Appl. Phys.* 63, pp. 2771-2773(1993).
- [20] **R. L. Smith and S. D. Collins**, Porous silicon formation mechanisms, *J. Appl. Phys.* 71(8), R1 (1992).
- [21] **É. Vázquez, E. Szilágyi, and All**, *Thin Solid Films* 388, 295-302(2001).
- [22] **A. Splinter, O. Bartels and W. Benecke**, *Sensors Actuator B: Chemical*, 76, 354-360(2001).
- [23] **R.L. Smith, S.D. Collins**, Porous silicon formation mechanisms, *JAP* 71/8, p R1R7(1992).
- [24] **V. Lehman and U. Gösele** Porous silicon formation: a quantum effect, *Appl. Phys. Lett.* Vol 58, 856-858(1991).
- [25] **V.M. Donnelly**, Reviw Article: Reactions of fluorine atoms with silicon, revisited again, *J.Vac.Sci. Technol. A* (2017).
- [26] **R. Herino G. Bomchil and all**. Porosity and pore size distribution of porous silicon layers, *J. Electrochem. Soc.*, 1987, Vol 134, 1994(2000).
- [27] **H. Foll**, properties of silicon-electrolyte junctions and their application to silicon, characterization, *Appl. Phys, A*, Vol 53, 8-19(1991).
- [28] **I. Rahmoun**, Réalisation et caractérisation de Silicium poreux pour des applications optoélectroniques, Thèse 2009.
- [29] **M. Y. Ait Hammouda**, étude et réalisation de microcapteurs de flux thermique en technologie silicium , université des sciences et technologies de Lille, Thèse 2007
- [30] **M. Hecini** , Optimisation des conditions d'élaborations de silicium poreux par voix électrochimique Application a la conception d'un biocapteur, Thèse 2014.
- [31] **X. Zhang**, *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*, Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, USA, 2001.
- [32] **X. Zhang**, Morphology and formation mechanisms of porous silicon, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, p. C69(2004).
- [33] **L. Coudron**, Etude de procédés de gravure électrochimique du silicium pour l'intégration monolithique de composants passifs sur silicium poreux et la réalisation de chemins d'interconnexion, Thèse 2011.

- [34] **A. Halimaoui**, Porous silicon material processing properties and applications, in Porous silicon science and technology, edited by J. C. Vial and J. Derrien, ISBN 3-540-58936-8, Editions de physique - Springer, p 33 (1994).
- [35] **L.T. Canham**, Properties of Porous Silicon, edited by L.T Canham, Inspec, IEE, London, 1997
- [36] **R. Zhachuk, J. Coutinho and all**, Si(111) strained layers on Ge(111) : evidence for c(2x4) domains, Phys. Rev. B 96, 085401 (2017)
- [37] **X.F. Lin, I. Chizhov and all**, scanning tunneling spectroscopy examination of surface electronic structures of Si (111) ( $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ ) R30° Sn surface, App. Surf. Sci., 104:223–227. xii, 35 (1996).
- [38] **H. Luth**, Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films (Fifth Edition). Springer Verlag Berlin Heidelberg. xi, xii, 8, 9, 12, 13, 14, 23, 24, 26, 30 (2010).
- [39] **I. Lyo, E. Kaxiras and all**, Adsorption of boron on Si (111): Its effect on surface electronic states and reconstruction, Phys. Rev. Lett., 63.12:1261. 3(1989).
- [40] **Web :** <http://pelletier.chez-alice.fr>
- [41] **WebElements** , Periodic Table of the Elements(1993).
- [42] **K. G. Lyon, G. L. Salinger and all**, J. Appl. Phys 48 (3), 865(1977).
- [41] **S.M. Sze**, Physics of Semiconductor Devices, p29(1981).
- [42] **L. Pelaz, M. Jaraiz, G.H. Gilmer and all**, Appl. Phys. Lett. 70, 2285-2287 (1997).
- [43] **G.H.Gilmer, T. Diaz and all**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 102, 247-255(1995).
- [44] **M.J. Caturla, M.D. Johnson and all**, Appl. Phys. Lett 72, 2736-2738(1998).
- [45] **J. Orton, T. Foxon**, Molecular Beam Epitaxy: A Short History of physics, ; chapter 4, Pages112–169, 2015(1998).
- [46] **X. Chen**, Deposition and etching of SiF<sub>2</sub> on Si surface :MD study , Physics Procedia 32 885-890(2012)
- [47] **V. M. Donnelly**, Review Article : Reaction of fluorine atoms with silicon, revised, again, J.Vac. Sci. Technol. A 35 (5) 2017.
- [48] **R. Knizikevicius**, Statistical insights into the reaction of fluorine atoms with silicon, Scientific Reports, Nature Research, 2020.