

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Physique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Physique Appliquée
Option : Matériaux et composants

ETUDE DES EFFETS D'ORIENTATION CRISTALLOGRAPHIQUE SUR LA FORME DU FOND DE PORES DANS LE SILICIUM MACROPOREUX

Présenté par :

Nadjet BENZEKKOUR

Devant le jury composé de :

Mr. BENTAIBA	Maître de conférences	USDB	Président
Mr. BOUMAOUR	Maître de recherche	UDTS	Examineur
Mr. FERDJANI	Maître de conférences	USDB	Examineur
Mr. GABOUZE	Maître de recherche	UDTS	Promoteur

RESUME

Abstract:

The electrochemical etching of silicon in fluoride acid (HF) has attracted considerable interest because of the possibility of etching three-dimensional structures. Most important applications are its use in fabrication of sensors, semiconductor laser and realisation of electroluminescent diode.

Several morphologies can be product depending on silicon wafer type, preparation conditions and crystallographic orientations. It was observed the dependence of macropores formation with the orientation of p-silicon sample. The macropores morphology allows us to access to important information about the dissolution mechanism.

From the current-voltage (I-V) characteristic of the Si-P in HF solution, a considerable dependence of the first current pic (J_1) on the wafer crystallographic orientation was observed: $J_1(100) > J_1(110) > J_1(111)$. We have elaborate an empirical formula which represent the etch rate as a function of orientations from a [110] silicon wafer containing all perpendicular directions. From these we have drawn a polar diagram.

We have predated the steady state of pore form from the polar diagram and the geometric construction (Wulff-Jaccodine), which gives the final shape of the pore tip after a electrochemical etching.

Résumé :

L'attaque électrochimique du silicium dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) est d'un intérêt considérable vu la possibilité de réaliser des structures tridimensionnelles qui lui confères des applications dans le domaine optoélectronique : réalisation des diodes électroluminescentes, lasers à semi-conducteurs, détecteurs ...etc.

Différents morphologies peuvent être produites qui dépendent du type du substrat du silicium, des conditions de la préparation ainsi que l'orientation cristallographique.

Il a été constaté une dépendance de la formation de macropores avec l'orientation cristallographique du substrat. La morphologie des macropores permet d'accéder à d'importantes informations sur le mécanisme de dissolution.

Il a été observé que le premier pic du courant (J_1) de la caractéristique courant-tension (I-V) de Si-p dans une solution HF dépendait de façon marquée de l'orientation cristallographique du substrat : $J_1(100) > J_1(110) > J_1(111)$. Ainsi en partant de mesures de vitesses d'attaques relevées à partir d'un substrat orienté [110], contenant toutes les directions cristallographiques perpendiculaires à cette direction, nous avons élaboré une formule empirique représentant la vitesse d'attaque en fonction des orientations cristallographiques, à partir de laquelle nous avons tracé le diagramme polaire.

En partant de ce dernier et de la construction géométrique de Wulff-Jaccodine qui donne la forme stationnaire du pore, nous avons prédit la forme finale du fond du pore après l'attaque électrochimique.

ملخص :

التآكل الكهروكيميائي للبلبيسيوم في محلول يحتوي على عنصر الفلويور حضي باهتمام كبير نظرا لإمكانية تكوين بنيات أو تشكيلات ذو ثلاث أبعاد تسمح لنا باستعمالها في عدة ميادين، مثلا في صناعة صمام كهربائي متألق، ليزر نصف ناقل، كواشف.....الخ.

يمكن الحصول على عدة تشكيلات (أو مرفولوجيات) للمسام التي لها علاقة بنوع صفيحة السيليسيوم، ظروف التحضير و كذلك بالمتجه البلوري. وقد أستنتج حديثا أن هناك علاقة تربط تكوين المسام العيانية (macropores) بالمتجهات البلورية للسيليسيوم. المتجهات البلورية التي تتبعها المسام تسمح لنا بالتوصل إلى معلومات مهمة حول آلية تكوين هذه الأخيرة.

لقد لوحظ أيضا أن شدة التيار في القمة الأولى للمميزة (تيار- فرق الكمون) تتعلق بشكل واضح بالوجهة البلورية لصفيحة السيليسيوم : $J_1(100) > J_1(110) > J_1(111)$. بالانطلاق من هذه النتائج و من قياسات سرعات التآكل الكهروكيميائي المأخوذة لعدة متجهات بلورية من خلال صفيحة سيليسيوم نوع p ذو المتجه البلوري [110], التي تحتوي على معظم الاتجاهات البلورية العمودية على المتجه [110], قمنا بوضع نموذج رياضي يميز تغير سرعات التآكل بدلالة المتجه البلوري و هذا بمعادلة رياضية و رسمنا هذا التغير في معلم ذو إحداثيات قطبية.

من خلال هذه النتائج و باستعمال إنشاء هندسي (إنشاء Wulff-Jaccodine) الذي يسمح لنا بالحصول على الشكل المستقر للمسام, قمنا بالتكهن بالشكل النهائي لنهاية المسام بعد التآكل الكهروكيميائي.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Elaboration du Silicium poreux (L.E.S) dans le cadre d'une convention entre le Département de Physique et l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS).

Avant tout, j'exprime ma reconnaissance à Monsieur N. GABOUZE, Maître de Recherche à l'UDTS, qui m'a accueillie au sein du groupe L.E.S. Je le remercie de m'avoir accordé sa confiance et m'avoir fait bénéficier de sa compétence, j'ai apprécié ses qualités professionnelles mais aussi humaines. Je lui exprime toute ma gratitude et toute mon estime.

Je suis très honorée de la présence à mon Jury :

M^r BENTAIBA, Maître de conférences et le Chef de Département de Physique à l'Université Saad Dahlab, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury.

M^r M. BOUMAOUR, Maître de recherche et Directeur de l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium, qui malgré ses multiples tâches et ses responsabilités a accepté de juger ce travail.

Je remercie ces Messieurs pour m'avoir autorisé à réaliser ce travail au sein de l'UDTS et pour l'attention qu'ils ont accordé à ce travail.

Ainsi que M^r K. FERDJANI, Maître de conférences à l'Université de Saad Dahlab, pour avoir accepté d'analyser mon travail.

Je remercie messieurs N. SOUAMI et D. SAHEL, pour les séances de l'observation au MEB, au niveau du CRNA. Sans oublier de présenter toutes mes félicitations

à D. SAHEL pour la naissance de sa fille 'DYNA' et je le remercie pour une deuxième fois de son aide et sa gentillesse.

D'autres observations au MEB ont été réalisées à l'aide de Madame BELAROUSSI au CDTA ainsi S. HAIRECHE et M. BOUCHENEFA à l'Université de Blida, qu'ils trouvent ici mes remerciements les plus sincères pour leurs aides.

Je remercie également messieurs H. MENARI et D. BOUHAFS, qui ont mis à ma disposition les mesures de spectrophotométrie et d'ellipsométrie.

Je remercie les membres de l'équipe du laboratoire d'élaboration du silicium poreux (L.E.S), et je tiens à dire à :

Mlle K. BELDJILALI, qu'elle a été comme une grande sœur pour moi, je la remercie de sa gentillesse et également pour son aide lors des premiers essais de polissage et de préparation des électrodes.

M^r et M^{me} BENREKAA, je les remercie pour leurs aides surtout pour les traitements des courbes.

M^r H. CHERAGA, dont je n'oublie pas ses conseils, aux premiers moments de mon séjour à l'UDTS, il m'a dit que la volonté viendra un jour pour cela je ne dois pas abandonner quelque soient les obstacles.

Mlles S. SAM, B. BELHOUSSE et R. CHEGGOU, je les remercie pour le temps qu'elles ont consacré à répondre à mes questions, et les explications scientifiques qu'elles me donnaient lorsqu'il s'agit du domaine de chimie ou de simulation. Sans oublier l'aide de B. BELHOUSSE aux analyses FTIR.

Mlle A. SLIMANI, je tiens à la remercier et je suis très reconnaissante de son aide.

Mr T. HADJERSI, Mme R. OUTEMZABET et Mlle A. DJEGHRI, je les remercie pour leurs aides et leurs encouragements.

Je souhaite à Mme F. BELLAL une bonne réussite pour sa thèse.

Je remercie Mlle N. CHIBOUB pour son aide et je lui souhaite une bonne soutenance.

Je remercie également tout le personnel de l'UDTS qui ont contribué à la réussite de ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	2
TABLE DES MATIERES	3
Liste des illustrations, graphiques et tableaux.....	4
INTRODUCTION.....	5

Chapitre 1: INTERFACE SOLIDE / ELECTROLYTE

Introduction	8
1) NOTION DE CRISTALLOGRAPHIE	8
1-1) Réseau ponctuel.....	8
1-2) Maille du réseau.....	8
1-3) Les réseaux de Bravais.....	9
1-4) Plans réticulaires.....	9
1-5) Les indices de Miller.....	10
1-6) Forme de plans - forme d'axes.....	10
1-7) Motif et structure cristalline.....	11
2) GENERALITES D'ELECTROCHIMIE	12
2-1) Niveaux d'énergie dans l'électrolyte.....	12
2-2) Potentiel électrochimique.....	14
2-3) Interface semi-conducteur / électrolyte.....	16
2-4) Méthodes hydrodynamiques.....	23

Chapitre 2: FORMATION DU SILICIUM POREUX

Introduction.....	27
1) FORMATION DU SILICIUM POREUX	28
1-1) Caractéristique courant-tension (J-V) du silicium dans un milieu fluoré.....	28
1-2) Mécanismes réactionnels.....	34
2) MORPHOLOGIE DU SiP	37
2-1) Influence des conditions électrochimiques sur la porosité et l'épaisseur du SiP.....	40

2-2) Les modèles de la formation du silicium poreux.....	41
2-3) Macroporeux du p-Si.....	43
2-4) La direction de propagation des pores et l'influence de l'orientation cristallographique.....	45
3) PROPRIETES OPTIQUES DU SiP	48
3-1) Luminescence.....	49
3-2) Réflectivité.....	49
3-3) Transmission et absorption.....	51

Chapitre 3: MODELISATION DE LA GRAVURE CHIMIQUE ANISOTROPE

Introduction	52
1) LA CONSTRUCTION DE WULFF-JACCODINE	53
1-1) Construction de Wulff-Jaccodine appliquée à un angle sortant	54
1-2) Construction de Wulff-Jaccodine appliquée à un angle rentrant	54
1-3) Construction de Wulff-Jaccodine en présence d'un masque	55
2) LA METHODE ESHAPE	57
2-1) Enveloppe	58
2-2) Eshape	60
3) LE MODELE CELLULAIRE	61
3-1) La structure de réseau	62
3-2) L'état de la cellule.....	62
3-3) L'effet des cellules voisines.....	62
3-4) Les règles qui déterminent l'état de la cellule	62
3-5) L'extension à trois dimensions	64

Partie expérimentale

Chapitre 4: DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

1) DISPOSITIFS DE REALISATION	66
1-1) Techniques expérimentales	66
1-2) Préparation de l'électrode	70
2) DISPOSITIFS DE CARACTERISATION.....	72
2-1) Caractéristique courant-tension	72
2-2) Mesures de la capacité de la jonction.....	72
2-3) La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	74

2-4) Microscope électronique à balayage (MEB ou SEM)	75
2-5) Caractérisation optique	77

Chapitre 5: LES VOLTAMMOGRAMMES DE L'INTERFACE Si/HF

1) LE VOLTAMMOGRAMME DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU Si-p	80
2) CARACTERISTIQUE COURANT-TEMPS (I (t)) DE Si-p	81
3) CARACTERISTIQUE CAPACITE-TENSION.....	82
4) L'INFLUENCE DES CONDITIONS DE FORMATION SUR LES VOLTAMMOGRAMMES	85
4-1) Régime statique	85
4-1-1) Les voltammogrammes pour différentes vitesses de balayage	85
4-1-2) Les voltammogrammes pour différentes orientations cristallographiques.....	86
4-2) Régime hydrodynamique	89
4-2-1) Les voltammogrammes pour différentes vitesses de rotation	89
4-2-2) Les voltammogrammes pour différentes concentrations	93
Conclusion	95

Chapitre 6: CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

Introduction	96
1) ANALYSE DE LA SURFACE DU SiP A L'AIDE DE LA SPECTROSCOPIE IR	96
2) LA MORPHOLOGIE DE LA COUCHE MACROPOREUSE	102
3) PROPRIETES OPTIQUES	105
3-1) La réflexion totale	105
3-2) Indice de réfraction	107
Conclusion	108

Chapitre 7: LA PREDICTION DE LA FORME DU FOND DU PORE

Introduction	109
1) MESURE DE LA VITESSE DE DISSOLUTION	109

2) ETUDE MORPHOLOGIQUE	111
3) PREDICTION DE LA FORME DE FOND DU PORE	115
Conclusion	121
CONCLUSION GENERALE	122
Liste des symboles et des abréviations.....	124
REFERENCES	125

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Représentation des plans réticulaires principaux a- (100), b- (111), c- (110).....	10
Figure 1.2 : Structure diamant (du silicium) et sa maille élémentaire (en pointillé).....	11
Figure 1.3 : Distribution des niveaux d'énergie d'un couple redox dans l'électrolyte $W(E)$ est la densité d'état pleine ou vacante.....	12
Figure 1.4 : Correspondance des échelles de Fermi d'énergie absolue et du potentiel électrochimique.....	15
Figure 1.5 : Représentation des différentes couches à l'interface SC/EL.....	17
Figure 1.6 : Représentation schématique de l'interface Si-n / électrolyte.....	19
Figure 1.7 : Les différentes situations de la zone de charge d'espace.....	21
Figure 1.8 : (A) Représentation schématique des courbes voltampérométriques sur une électrode disque tournante $C_1 < C_2$ (C : la concentration de la solution). (B) Représentation schématique de la droite de Levich.....	25
Figure 2.1 : Caractéristique $J(V)$ de l'interface Si/HF (0.2 M). (A) : silicium de type p, (a) à l'obscurité, (b) sous illumination. (B) : silicium de type n, (a) à l'obscurité, (b,c,d) sous illumination d'intensité croissante.....	29
Figure 2.2 : Logarithme du courant anodique en fonction du potentiel pour des échantillons de silicium de type p^+ , p, n^+ , en contact avec une solution de HF 1 %.....	30
Figure 2.3 : Caractéristiques $J(V)$ de la jonction Si-p (3 Ω .cm) / HF (0.1 %, pH=3). Vitesse de balayage 10 mV/s. Electrode tournante : 2500 rpm.....	31
Figure 2.4 : Variations des densités de courant J_1, J_2, J_3 et J_4 , de la figure 2.3 (même conditions) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode, selon $J^1 = f(\omega^{1/2})$. J_k^1 est la densité de courant cinétique.....	32
Figure 2.5 : Vitesses de croissances de macropores mesurée expérimentalement et les valeurs calculées (par l'éq (1) et $J_{tip} = J_{crit}$) pour $n = 2$ et 4.....	34
Figure 2.6 : Schéma du mécanisme réactionnel proposé par Lehmann et Gösele pour la dissolution du silicium par voie électrochimique.....	35

Figure 2.7 : Section transversale d'un Si poreux de type p faiblement dopé (25 Ω .cm) de porosité modérée (52 %) montrant sa morphologie d'éponge, d'après [48]. ($C_{HF} = 40\%$, $J = 30 \text{ mA/cm}^2$).....	38
Figure 2.8 : Morphologie colonnaire du Si poreux de type p^+ (0.01 Ω .cm) de porosité modérée (5 %), d'après [48]. ($C_{HF} = 20\%$, $J = 30 \text{ mA/cm}^2$).....	39
Figure 2.9 : Double structure d'une couche mésoporeuse obtenue par attaque EC d'un substrat n-Si fortement dopé (10^{18} at/cm^3).....	40
Figure 2.10 : Taux de croissance du pore pour différents types et taux de dopage et pour différentes densités du courants dans HF aqueux 3 %.....	45
Figure 2.11 : Cliché MET en coupe transversale de couche de silicium poreux formée à partir d'un substrat (110) de type n (0.82 Ω .cm). Le schéma rend compte de la projection des directions cristallographiques du silicium (110) dans le plan (112).....	46
Figure 2.12 : Formation de macropores sur différentes orientations de substrat p-Si pour deux électrolytes organique.....	47
Figure 2.13 : Des photos SEM en coupes transversales des couches poreuses formés sur différentes orientations de substrats n-Si, avec un schéma de la structure de pore formé sur le plan (111) (projection sur le (111)).....	48
Figure 2.14 : Variation des indices de réfraction et des coefficients d'extinction en fonction de la longueur d'onde du Si cristallin (c-Si) et d'un Si poreux de porosité moyenne (60 %).....	50
Figure 3.1 : Construction de Wulff-Jaccodine dans le cas d'un angle sortant.....	54
Figure 3.2 : Construction de Wulff-Jaccodine dans le cas d'un angle sortant.....	55
Figure 3.3 : Construction de Wulff-Jaccodine dans le cas du bord de masque.....	56
Figure 3.4 : La méthode de Wulff-Jaccodine a 2D.....	57
Figure 3.5 : L'évolution des coins.....	57
Figure 3.6 : (A) Evolution d'un coin et l'enveloppe des tangentes. (B) L'intersection de deux tangentes adjacentes près d'un coin.....	58
Figure 3.7 : Taux de gravure et l'Eshape résultant.....	61
Figure 3.8 : Vue de haut d'un réseau de cellules de silicium. La taille indique la profondeur.....	63
Figure 3.9 : Classification des plans basés sur les proches voisins.....	64
Figure 4.1 : Schéma de montage à trois electrodes.....	66
Figure 4.2 : Electrode tournante à disque.....	68

Figure 4.3 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la mesure de la caractéristique I (V).....	69
Figure 4.4 : Echantillon [110] préparé pour une attaque électrochimique.....	71
Figure 4.5 : Schéma du montage utilisé pour les mesures de la capacité de la jonction....	73
Figure 4.6 : Interféromètre de Michelson.....	75
Figure 4.7 : Schéma optique du spectrophotomètre.....	77
Figure 4.8 : Schéma du montage ellipsométrique.....	79
Figure 5.1 : Caractéristique I (V) du silicium type p ($1 \Omega \cdot \text{cm}$) dans une solution de $0.05 \text{ M (HF)} + 0.05 \text{ M (NH}_4\text{F)} + 0.9 \text{ M (NH}_4\text{Cl)}$	80
Figure 5.2 : Caractéristique I(t) de Si-p polarisé à 0.25 V dans une solution $c_F = 0.1 \text{ M}$	82
Figure 5.3 : L'allure de la courbe C(V) obtenue d'un échantillon de silicium de type p non traité.....	83
Figure 5.4 : Caractéristique $C^{-2}(V)$ d'un substrat de p-Si non traité.....	84
Figure 5.5 : Caractéristiques I(V) à différentes vitesses de balayage.....	85
Figure 5.6 : L'évolution du pic J_{PS} avec la vitesse de balayage.....	86
Figure 5.7 : Voltammogrammes de Si type-p/HF pour différentes orientations cristallographiques.....	87
Figure 5.8 : Vitesse de croissance du pore mesurée expérimentalement (carrée) et celle calculée par l'équation (1) pour $n = 2$ et 4 (lignes) comme une fonction de la concentration de la solution. Le substrat est le p-Si (100) $1 \Omega \cdot \text{cm}$	88
Figure 5.9 : La vitesse de croissance du pore pour différentes orientations du substrat....	89
Figure 5.10 : L'évolution de J_i ($i = 1, 2, 3$ et 4) avec la racine carrée de la vitesse de rotation.....	90
Figure 5.11 : Représentation de Koutecky-Levich pour les résultats donnés dans la figure [10].....	91
Figure 5.12 : Représentations de J^{-1} en fonction de $N^{-1/2}$ à partir des caractéristiques J (V) pour des échantillons orientés (A) [110], (B) [111] et (C) [113].....	93
Figure 5.13 : Dépendance des densités des courants J_1, J_2, J_3 et J_4 avec la concentration C_F pour différentes orientations cristallographiques. Si-p ($1 \Omega \cdot \text{cm}$), vitesse de rotation 300 rpm , vitesse de balayage de potentiel = 5 mV/sec [95].....	94
Figure 6.1 : Spectres infrarouge d'un échantillon de Si (a) avant et (b) après la polarisation pendant 10 min	97

Figure 6.2 : Les spectres infrarouges obtenus pour des durées de polarisation différentes montrant la region de vibration des liaisons Si - H.....	98
Figure 6.3 : Les spectres d'absorbance IR comme une fonction du potentiel pour $C_F=0.05$ M et $pH=3$, d'un échantillon Si-p (100)[95].....	99
Figure 6.4 : Les spectres d'absorbance IR pour différents potentiels ($C_F=0.05$ M et $pH=3$), de trois échantillons Si-p (100), (110) et (111) dans la zone de vibration des liaisons Si-H [95].....	100
Figure 6.5 : Observations au MEB en vue plane de deux échantillons Si-p : (1) Si-p (100), (2) Si-p (111).....	102
Figure 6.6 : Observation au MEB en vue transverse de Si-p (100).....	103
Figure 6.7 : Spéctres EDS du silicium type p attaqué dans les conditions précédentes. (a) Si (100), (b) Si (111).....	104
Figure 6.8 : Schéma de la distribution des charges en équilibre et le champ électrique autour des pores dans une électrode semi-conducteur type-p [6].....	104
Figure 6.9 : Réflexion totale d'un échantillon Si-p (100) dans une solution 50/50 (HF/Ethanol) pour $t=0, 2, 5, 50$ min.....	106
Figure 7.1 : Les profondeurs des pores (μm) tracées en fonction de l'angle de l'orientation θ à partir d'un échantillon orienté [110].....	110
Figure 7.2 : Photos du MEB du contour d'un échantillon orienté [110].....	112
Figure 7.3 : Orientation des liaisons du silicium en fonction de l'orientation cristallographique de la surface. Les schémas sont dessinés selon la représentation de Fischer. D'après [35].....	115
Figure 7.4 : Schéma du tracé des plans tangents à chaque vecteur de vitesse selon toutes les directions cristallographiques présentes dans le demi-espace.....	116
Figure 7.5 : Profil final après l'attaque électrochimique du p-Si obtenu par simulation...119	
Figure 7.6 : La forme du fond de pore simulée (à gauche) et observée au MEB (à droite).....	120

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

Liste des symboles

- A : Surface de l'électrode.
- C : Concentration de la solution.
- C^0 : Concentration de l'espèce A au sein de la solution.
- C^S : Concentration de l'espèce A en surface (mole.m^{-3}).
- C_g : Capacité la couche de Gouy
- C_h : Capacité la couche d'Helmholtz.
- C_{SC} : Capacité la zone de charge d'espace.
- C_{ss} : Capacité associe aux états de surface.
- D : Coefficient de diffusion de l'espèce A ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).
- $E_{F,SC}^0$: Niveau de Fermi.
- E°_{ox} : Energie la plus probable pour les états vacants.
- E°_{red} : Energie la plus probable pour les états occupés.
- E^0_{redox} : Energie standard d'une solution contenant un couple redox
- F : Constante de Faraday (C.mole^{-1}).
- f_{air} : Fraction en volume de l'air dans le SiP.
- J_{crit} : Courant critique
- J_d : La densité de courant de diffusion
- J_k : La densité de courant cinétique.
- J_{tip} : La densité locale du courant au bout du pore.
- K : Constante de Boltzmann.
- N : Le nombre de tours par seconde
- N_i : La densité d'impuretés supposées toutes ionisées.
- N_d^+ : Concentration en donneurs ionisées.
- N_{Si} : La densité atomique du silicium ($5 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$).

- n : La valence (nombre de porteurs de charge par atome de silicium dissous).
- n : Nombre d'électrons par molécule oxydée ou réduite.
- n : Le nombre d'électrons mis en jeu par la réaction.
- n_{air} : L'indice de réfraction de l'air.
- n_{c-Si} : L'indice de réfraction du Si massif.
- n_{SiP} : L'indice de réfraction du SiP.
- Q_{SC} : La charge totale par unité de surface dans la zone de charge d'espace.
- q : Charge de l'électron.
- R : Constante des gazes
- Re : Le nombre de Reynolds.
- R (θ) : Taux de gravure pour différentes orientations de la tangente.
- S : Surface du disque = πr_1^2 (m²).
- T : Température.
- V_a : Potentiel appliqué à l'électrode.
- ν : Viscosité cinétique (m² s⁻¹).
- W : La largeur de la zone de charge d'espace.
- Z : Nombre de charges de l'ion.
- ϵ_0 : Permittivité du vide.
- ϵ : Constante diélectrique du milieu.
- λ_{ox} et λ_{red} : Energies de réorganisation.
- v : Vitesse (ou taux) de dissolution.
- ϕ_F : La position du niveau de Fermi dans le silicium massif.
- ϕ_S : La hauteur de la barrière de potentiel.
- ω : Vitesse angulaire (rad.s⁻¹).
- θ : Angle qui caractérise l'orientation cristallographique.

Liste des abréviations

BC	: Bande de conduction.
BV	: Bande de valence.
C.E	: Contre-électrode.
c-Si	: Silicium cristallin.
EC	: Attaque électrochimique.
ECS	: Electrode au calomel saturée notée.
EDS	: Energy Dispersion Spectrometry.
EMA	: Model du milieu effective.
ENH	: Electrode normale à hydrogène.
FIPOS	: Silicium poreux oxydé isolant.
FTIR	: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
HF	: Acide fluorhydrique.
IHP	: Le plan interne d'Helmholtz.
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry.
MEB	: Microscopie électronique à balayage.
MET	: Microscope électronique à transmission.
OHP	: Le plan externe d'Helmholtz.
OX	: Espèce oxydée.
PEC	: Attaque photoélectrochimique.
Red	: Espèce réduite.
Réf	: Electrode de référence.
SC	: Semi-conducteur.
SiP	: Silicium poreux.
SOI	: Silicium sur isolant.
W	: Electrode de travail.

INTRODUCTION

Les premiers travaux effectués par Uhler [1] sur la polarisation anodique du silicium de type p (dopé au bore) dans l'acide fluorhydrique datent de 1956. La motivation primaire de trouver une méthode d'électropolissage du silicium a été rapidement oubliée lorsqu'il a découvert que la corrosion du silicium s'effectuait de manière localisée résultant en la formation d'une couche de nature inconnue à la surface du silicium. Par la suite Turner [2] a constaté en 1958 que le seul composant solide dans la couche était le silicium. Pendant une vingtaine d'années l'intérêt pour ce nouveau matériau, nommé silicium poreux (SiP), a été focalisé sur la facilité de l'oxyder et donc pour son utilisation comme isolant dans les circuits électriques. Un intérêt énorme dans un sens plus général a été généré dans les années quatre-vingts dix par la découverte de Canham [3] de la photoluminescence du silicium poreux à température ambiante dans le domaine spectral du visible, suivie en 1991 de celle d'Halimaoui [4] et al de l'électroluminescence. Ceci fait du SiP un matériau d'un très grand intérêt pour toute application optoélectronique, car obtenu à base de Si, qui est l'élément le plus utilisé dans le domaine de la microélectronique. L'étude de différentes propriétés ainsi que le mécanisme de formation du SiP ont ensuite fait l'objet de travaux de nombreux groupes de recherche.

L'attaque électrochimique de Si de type p en milieu d'acide fluorhydrique (HF) aqueux conduit généralement à une structure d'éponge faite d'un réseau de pores de taille de 2-5 nm (nanoporeux). La formation des macropores avec un diamètre de l'ordre de μm , a été observé pour la première fois en 1994 par Propst et Kohl [5] durant l'anodisation électrochimique du p-Si dans un électrolyte organique contenant du HF. Récemment, Lehmann et Rönnebeck [6] ont effectué des études semblables par des solutions de HF aqueuses comme électrolyte, dans le but de former le silicium macroporeux avec anodisation sur des substrats de différentes densités de dopage du p-Si, ils ont constaté que cette formation est observée pour des résistivités au dessus de $5 \Omega \cdot \text{cm}$.

Récemment, la formation des macropores a montré une dépendance avec l'orientation cristallographique du substrat de silicium, cette dépendance a été étudiée par

M. Christophersen et al [7,8,9]. Ils ont analysé la propagation des macropores et la forme de leur extrémité qui permet d'accéder à d'importantes informations sur le mécanisme de formation du silicium poreux.

Ainsi, afin d'y parvenir nous nous sommes fixés comme première tâche de mesurer la vitesse de dissolution anodique de p-Si, sur le premier plateau de polissage, dans un même électrolyte, à différentes orientations, en utilisant une géométrie qui permet de faire ces mesures en une seule expérience. De ces résultats on a dégagé une formule empirique de la vitesse de dissolution en fonction de l'orientation cristallographique du substrat. Par la suite afin de prédire la forme stationnaire du fond de pore on a utilisé une construction géométrique basée sur la construction de Wulff-Jaccodine [10,11]. Les résultats obtenus ont montré clairement les effets d'orientation cristallographique du substrat sur la morphologie du pore.

Cette thèse est divisée en sept chapitres

Le premier chapitre aborde les principes de l'électrochimie des semi-conducteurs et les propriétés de l'interface semi-conducteur-électrolyte.

Une revue bibliographique concernant le comportement électrochimique du silicium en milieu acide fluorhydrique, ainsi que quelques propriétés du silicium poreux sont présentées dans le chapitre deux.

Le troisième chapitre est consacré aux méthodes proposées dans la littérature pour modéliser les formes stables des cristaux après l'attaque chimique (ou gravure).

Dans le chapitre quatre nous décrivons les différentes techniques de réalisation et de caractérisation du silicium poreux.

Le chapitre cinq est consacré aux études des voltammogrammes et l'influence des conditions expérimentales telles que la vitesse de balayage, l'orientation cristallographique du substrat, la vitesse de rotation de l'électrode de travail et la concentration de la solution.

La caractérisation des couches poreuses à l'aide de la spectroscopie IR, la microscopie électronique à balayage (MEB) et d'autres dispositifs sont proposés au chapitre six.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats de mesures de vitesses pour toutes les orientations cristallographiques ainsi que la forme finale du fond du pore obtenue.

Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre 3 :

MODELISATION DE LA GRAVURE CHIMIQUE ANISOTROPE

Introduction :

Pour modéliser la dissolution chimique des cristaux, il existe deux approches possibles: l'une est de traiter le problème d'un point de vue macroscopique visant une description géométrique des formes, l'autre est de le traiter d'un point de vue microscopique prenant en compte tous les mécanismes physico-chimiques.

La première approche contient plusieurs méthodes pour prévoir les formes produites après l'attaque chimique. La méthode de Wulff-Jaccodine [10,11] emploie les plans qui se propagent à l'extérieur avec un taux donné. A chaque point sur la surface initiale, un plan tangent est déplacé à l'extérieur (ou intérieur) par une distance égale au taux approprié multiplié par le temps. Aux coins pointus il y a des constructions géométriques à employer pour déterminer si de nouveaux plans apparaissent. La forme finale n'est que l'enveloppe de tous ces plans.

La difficulté principale de cette méthode est le coût informatique de déterminer quels sont les plans qui apparaissent ou disparaissent à chaque pas [73].

Buser et al [74] a développé un outil utile appelé ASEP (Anisotropic Silicon Etching Program) qui peut prévoir la forme produite basée sur les plans déplacés. Ces résultats ont été vérifiés expérimentalement. Cependant, leur analyse est limitée à un certain nombre de familles des plans dominants (111, 100, 110, 311), qui tendent à apparaître en gravure du cristal.

La méthode de « lenteur » (slowness) [75] emploie l'inverse du taux de gravure (lenteur)

pour calculer la trajectoire des points ou des lignes (ou plans) dans la forme initiale. La trajectoire d'un coin est donnée par une relation vectorielle impliquant les vecteurs de lenteurs des deux plans qui forment le coin. Séquin [75] a avec succès employé la méthode de lenteur pour modéliser la forme changeante, bien que la vérification expérimentale n'est pas incluse dans cette publication.

Un troisième modèle géométrique qui combine quelques aspects des modèles précédents, et diverses observations, pour former une description plus complète et plus concise de la gravure du cristal a été proposé. Cette méthode est appelée la méthode Eshape qui sera détaillée ci-dessous [76,77].

L'approche microscopique traite le problème au niveau atomique. Pour dissoudre le cristal, les atomes de surface doivent casser leurs liaisons avec les atomes du cristal. On attribue une probabilité P à chaque liaison d'être brisée. Cette probabilité est calculée en fonction de l'énergie selon la loi d'Arrhenius. On peut ainsi suivre la dynamique d'évolution de la dissolution et la simuler sur ordinateur en utilisant la méthode Monte Carlo [78]. Le modèle appliqué est le modèle cellulaire.

Pour mieux comprendre ces méthodes une description plus détaillée est présentée ci-dessous:

1) LA CONSTRUCTION DE WULFF-JACCODINE [1,2,75]

A partir de la forme initiale du cristal et des vitesses des faces, nous cherchons la forme du cristal après un temps de dissolution donné. On suppose que la forme initiale du cristal est un polygone fermé. On distinguera deux types de sommets :

- les sommets appartenant à deux faces formant un angle sortant.
- les sommets appartenant à deux faces formant un angle rentrant.

La présence d'un masque sur une face influence le résultat de la dissolution. On distingue donc les sommets appartenant à une face masquée et une face non masquée. Nous décrivons donc trois variantes de la construction de Wulff-Jaccodine :

1-1) Construction de Wulff-Jaccodine appliquée à un angle sortant

Dans le cas où les deux arêtes du cristal formant un angle sortant en un sommet V, la construction fait intervenir les vitesses du diagramme d'attaque comprises entre les vitesses extrêmes (les vitesses de chacune des deux faces). En 2D, on considère une coupe du diagramme d'attaque, qui prend alors l'aspect d'une courbe autour du sommet V.

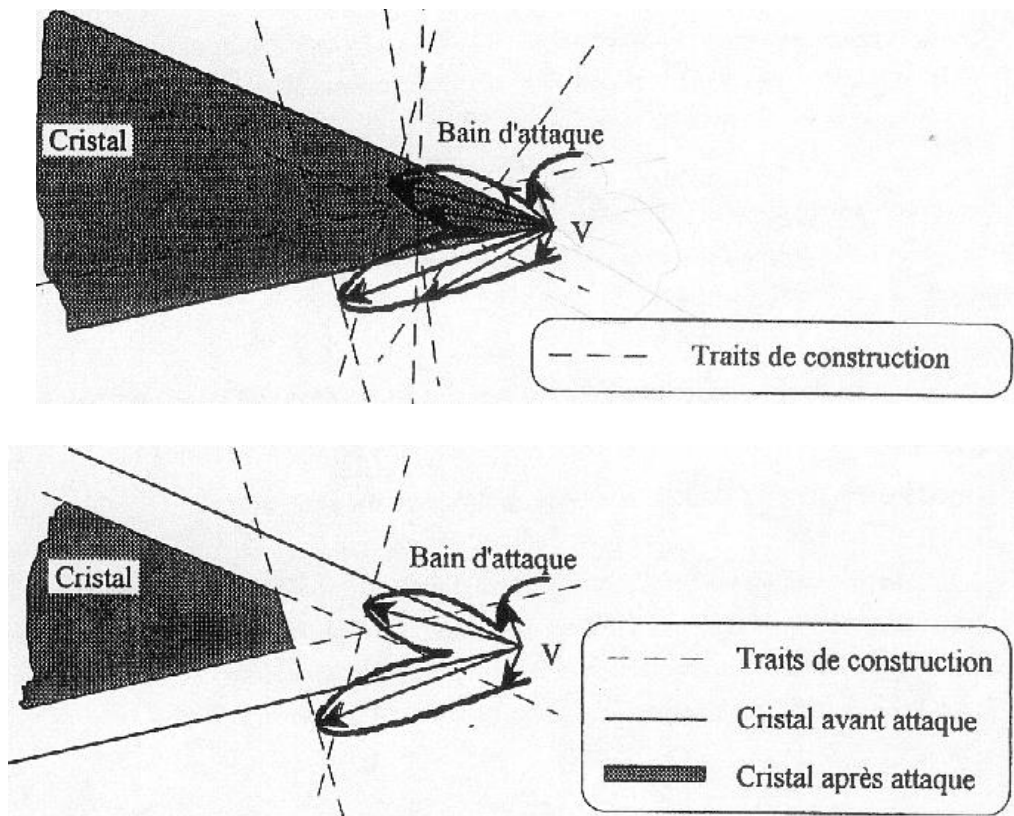


Figure-3.1 : *Construction de Wulff-Jaccodine dans le cas d'un angle sortant.*

On construit la perpendiculaire de chaque vecteur d'attaque considéré et on élimine à chaque fois la partie du cristal qui est au devant du plan ainsi défini.

La forme obtenue est l'enveloppe externe des plans perpendiculaires à chaque vecteur considéré.

1-2) Construction de Wulff-Jaccodine appliquée à un angle rentrant

Dans le cas où les deux arêtes forment un angle rentrant, la construction de Wulff-Jaccodine fait intervenir la portion du diagramme d'attaque comprise entre les normales intérieures aux faces.

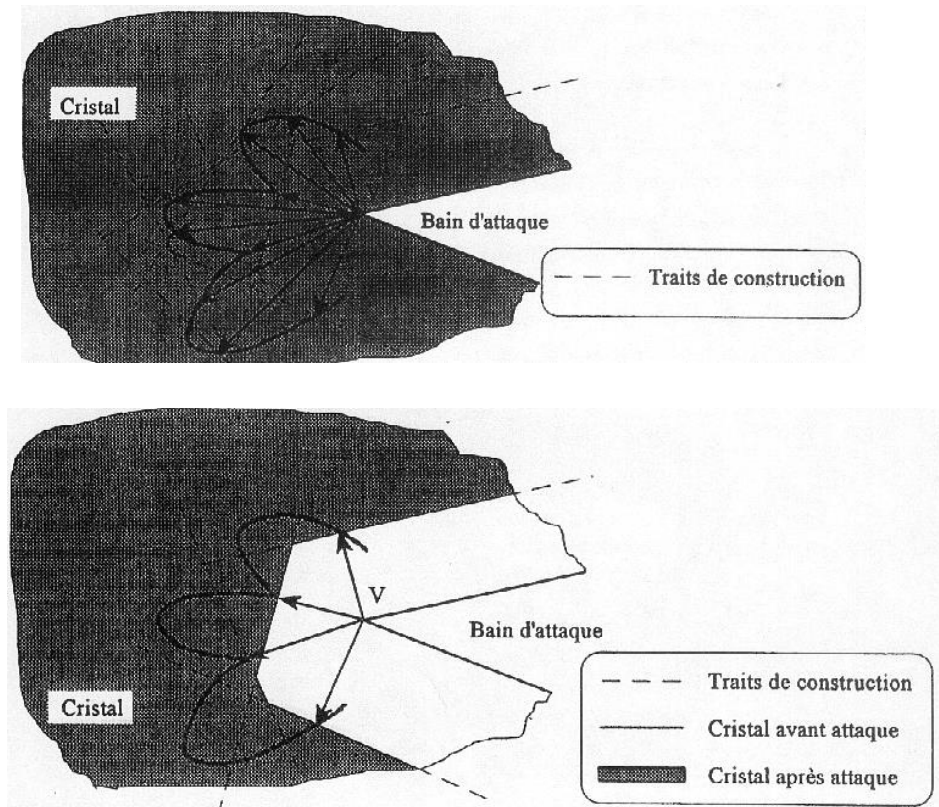


Figure-3.2 : Construction de Wulff-Jaccodine dans le cas d'un angle sortant.

On construit la perpendiculaire à chaque vecteur d'attaque considéré et on conserve, à chaque fois, la partie du cristal qui est au-delà du plan ainsi défini. De toutes les formes possibles, la forme obtenue est donc celle dont tous les points qui sont visibles depuis le sommet V, c'est-à-dire celle qui minimise la quantité de matière enlevée par gravure.

La forme obtenue est l'enveloppe interne des plans perpendiculaires à chaque vecteur d'attaque considéré.

1-3) Construction de Wulff-Jaccodine en présence d'un masque

La présence d'un masque lors de la gravure chimique induit, elle aussi, une perturbation liée au phénomène de surgravure. En effet, le résultat intuitif (faces masquées inchangées et faces non masquées déplacées en fonction de leur vitesse propre) n'est pas vérifié. Pour appliquer une construction de type Wulff-Jaccodine, il est nécessaire de considérer l'ensemble des vecteurs d'attaque délimités par la normale intérieure de la face non masquée et la normale extérieure de la face masquée [75].

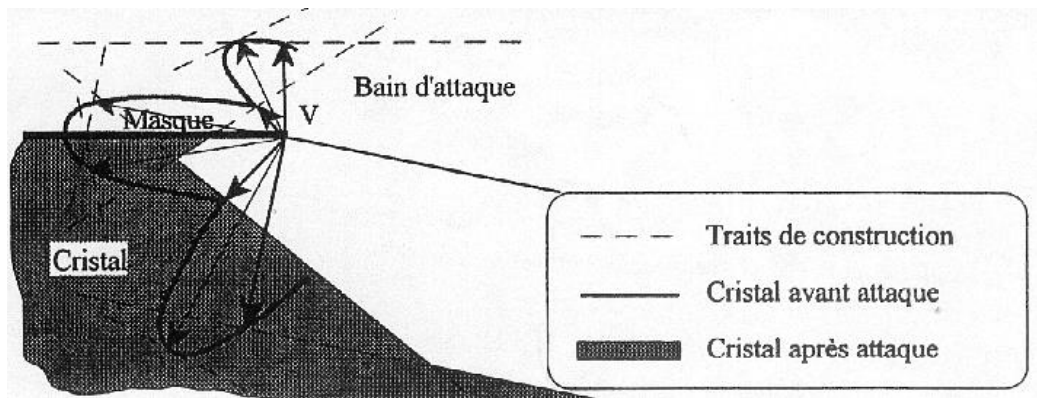


Figure-3.3 : Construction de Wulff-Jaccodine dans le cas du bord de masque.

Le résultat est obtenu, comme dans le cas de l'angle rentrant, en considérant l'enveloppe interne des plans perpendiculaires à chaque vecteur d'attaque considéré, et ce, quel que soit l'angle formé par la face masquée et la face non masquée.

La forme finale est l'intersection de :

- La forme initiale (face masquée et face non masquée),
- La forme obtenue en considérant les portions de faces les plus proches du sommet V.

Shaw [75] a fait plusieurs analyses à partir de diagramme des vitesses d'attaque pour prédire la forme finale utilisant le troisième cas (présence d'un masque). On a choisi une de leurs analyses pour mieux comprendre la construction de Wulff-Jaccodine, où elle est décrite dans la figure-3.4, pour le cas de deux dimensions (2D). Les points P1 et P2 sont les limites du masque. L'origine du diagramme de gravure est placé à P1 et P2 le côté gauche du diagramme étant pris pour P1 l'autre côté pour P2.

Les perpendiculaires aux vecteurs de taux de gravure R sont alors tracées, ils représentent en fait les plans cristallins. Le profil de gravure est la courbe d'enveloppe de tous ces plans.

D'après Shaw les minimums contribuent le plus à la forme finale, cependant, les régions adjacentes aux minimums peuvent aussi avoir des effets significatifs.

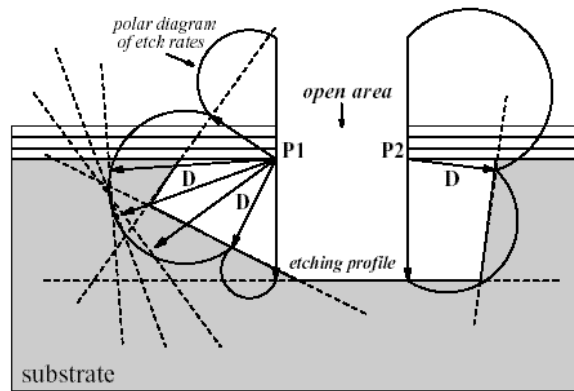


Figure-3.4 : La méthode de Wulff-Jaccodine a 2D.

Le cas le plus simple pour l'analyse est celui de la dissolution isotrope où le taux de dissolution est indépendant de la direction cristallographique. Dans ce cas le diagramme polaire est circulaire en deux dimensions, et le profil résultant d'une coupe gravée indique un demi-cercle de la surface gravée sous le masque.

2) LA METHODE ESHAPE [76,77]

Considérons un polygone initialement arbitraire défini par un ensemble de m sommets $\{P_i\}$; nous voulons trouver sa forme après un certain temps. A chaque segment de temps (t) le sommet P_i est tracé par un ensemble de points $\{C_{i_1}, \dots, C_{i_{N_i}}(t)\}$ et ces points sont reliés pour former une courbe avec des morceaux linéaires (figure-3.5).

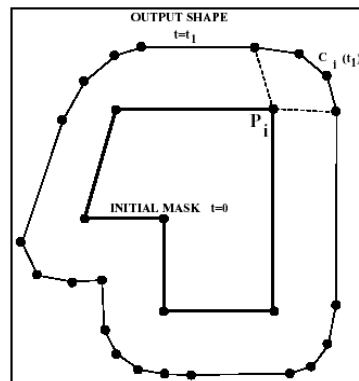


Figure-3.5 : L'évolution des coins.

La clef repose sur la détermination de l'ensemble de points C_i qui modélisent les formes de coins mis en jeu.

2-1) Enveloppe :

D'après Ted J. Hubbard [76,77] la méthode Eshape prend en considération la supposition suivante: le taux de gravure dépend seulement de l'orientation cristallographique, et il est donné par un diagramme de taux de gravure.

Considérons la région près d'un coin P_i comme représentée sur la figure-3.6 : la distance perpendiculaire entre un plan tangent local et la position de coin initial local est $R(\theta) * t$, ou $R(\theta)$ est le taux de gravure pour différente orientation de la tangente (θ : indique l'orientation cristallographique).

Le nouveau coin apparue sera défini par l'enveloppe des tangentes déplacées par une distance $R(\theta) * t$ de la position de coin initial fig-3.6(A).

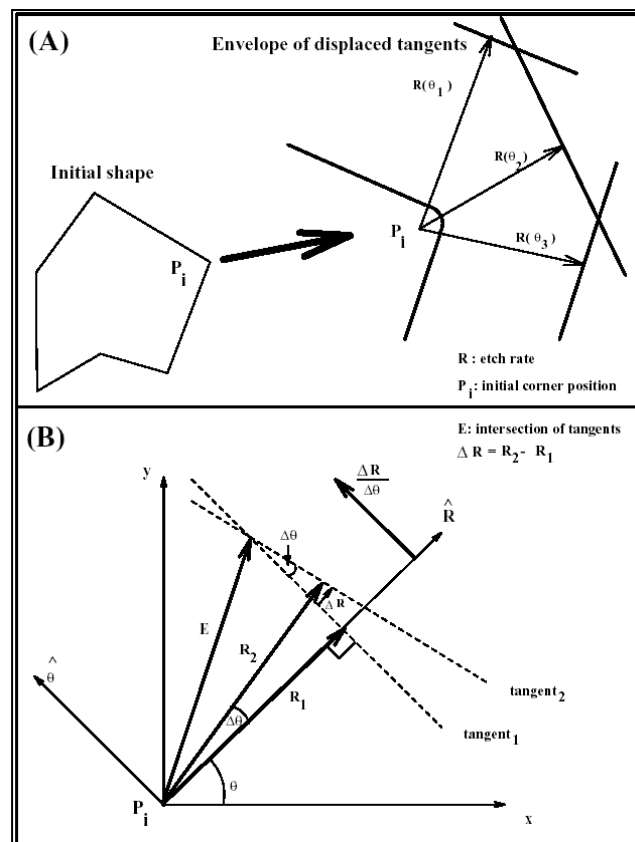


Figure-3.6 : (A) Evolution d'un coin et l'enveloppe des tangentes.
(B) L'intersection de deux tangentes adjacentes près d'un coin.

Pour comprendre l'enveloppe complète formée pour toutes les tangentes, nous allons prendre un point qui est formé par l'intersection de deux tangentes adjacentes comme montre la figure-3.6(B).

Soit \vec{E} le vecteur par unité de temps à partir du coin initial à l'intersection des deux tangentes locales adjacentes. Ce vecteur est indiqué par \vec{E}^* dans le repère (R, θ) (fig-3.6(B)) avec :

$$\vec{E}^* = \left[R, \frac{dR}{d\theta} \right]$$

Transformant \vec{E}^* au repère initial (x,y) utilisant une matrice de rotation. Nous obtiendrons la formule suivante :

$$\vec{E} = \left[R(\theta), \frac{dR(\theta)}{d\theta} \right] ROT_{\theta}$$

où

$$ROT_{\theta} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$$

La normale locale du diagramme de taux de gravure est donnée par :

$$R_{\perp} = \left[1, -\frac{1}{R} \frac{dR}{d\theta} \right]$$

Donc \vec{E} est la normale locale de $R(\theta)$ (indiquée par R_{\perp}) multipliée par R et la matrice de rotation :

$$\vec{E}(\theta, t) = R R_{\perp} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} ROT_{\theta}$$

2-2) Eshape :

Les tracés de $E(\theta)$ qui couvrent la gamme entière de θ se nomment ‘Eshape’, car elle contient toutes les enveloppes possibles et également tous les coins possibles. Un sous ensemble de l’Eshape est nommé ‘Esection’.

Soit (θ_1) et (θ_2) les angles qui caractérisent les deux segments de ligne formant le $i^{\text{ème}}$ sommet (où le $i^{\text{ème}}$ sommet est dénoté C_i comme montré dans la figure-3.5). C_i est obtenu à partir de la section de l’Eshape ($E(\theta)$) se trouvant entre (θ_1) et (θ_2) . C_i peut se composer d’un point à N_i points et le $j^{\text{ème}}$ point est dénoté C_{ij} avec :

$$C_{ij}(t) = \{P_i + t * E(\theta_{ij})\}$$

où l’angle du $j^{\text{ème}}$ point dans C_i est donnée par : $\theta_{ij} = (\theta_1) + j * [(\theta_2)_i - \theta_1] / N_i$.

Le tracé de l’ensemble $\{C_{i1}(t), \dots, C_{iN_i}(t)\}$ a la propriété suivante :

$$\{C_{i1}(\alpha t) - P_i, \dots, C_{iN_i}(\alpha t) - P_i\} = \alpha \{C_{i1}(t) - P_i, \dots, C_{iN_i}(t) - P_i\}$$

les différents coins obtenus à partir de l’Eshape changent linéairement leurs position avec le temps, c-à-d que la forme obtenue à partir de ces coins change linéairement de taille mais ne déforme pas en fonction du temps.

La forme évoluée S est donnée par un ensemble de coins évolués C :

$$S(t) = \{C_1(t), C_2(t), \dots, C_m(t)\}$$

Le schéma de la figure-3.7 montre deux diagrammes hypothétiques de taux de gravure et l’Eshapes résultant.

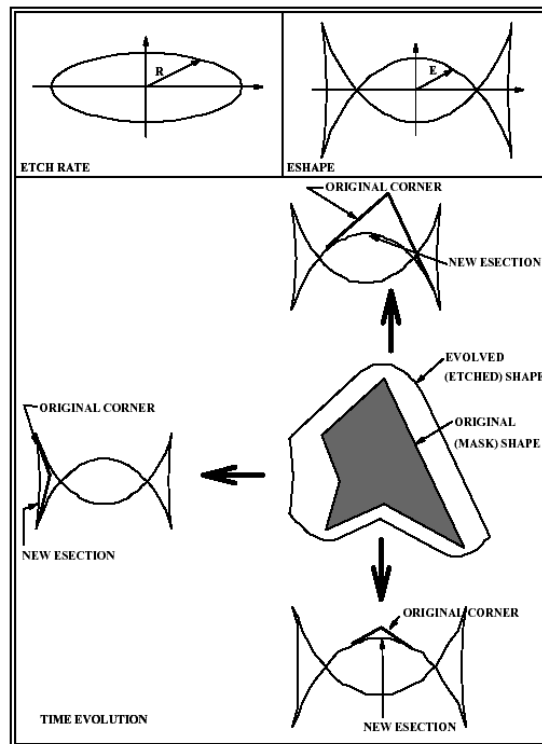


Figure-3.7 : Taux de gravure et l'Eshape résultant.

En différenciant E par rapport à θ , nous obtenons l'équation différentielle suivante qui détermine l'endroit des « cusps » (les points anguleux) dans Eshape :

$$\frac{d^2 R(\theta)}{d\theta^2} + R(\theta) = 0 \quad (1)$$

si l'équation (1) est satisfaite par n'importe quel θ , alors l'Eshape ne sera pas simple.

3) LE MODELE CELLULAIRE (CELLULAR AUTOMATA MODEL) [76,79,80,81,82]

Le modèle cellulaire est basé sur un domaine discret de cellules ou des composants qui se répètent, chaque atome représente une cellule. Ce modèle peut de près représenter la gravure du silicium à l'échelle atomique. Le développement du simulateur de gravure est basé sur la géométrie de la structure cristalline du silicium et il dépend de :

- La structure de réseau des cellules.
- Les états possibles d'une cellule.
- L'effet de la cellule voisine.
- Les règles qui déterminent l'état de la cellule.

3-1) La structure de réseau :

L'atome de silicium dans ce modèle est représenté par une cellule. La taille de chaque cellule dépend du choix de la résolution du modèle. Elle est de l'ordre de $1\mu\text{m}^3$ dans le simulateur **AnisE**.

3-2) L'état de la cellule :

Chaque cellule correspond à un atome de silicium dans la structure cristalline de ce dernier. Ce modèle prévoit le profil gravé en déterminant la probabilité que certaines cellules seront gravées ou non gravées. Ce sont les deux états possibles des cellules.

3-3) L'effet des cellules voisines :

Chaque état de la cellule dépend des interactions locales avec les quatre cellules voisines les plus proches.

3-4) Les règles qui déterminent l'état de la cellule :

Les règles qui déterminent l'état de la cellule dépendent des conditions des autres cellules qui l'entourent. Considérons le silicium cristallin comme exemple, l'endroit et le nombre de liaisons covalentes de silicium qui doivent être cassées, afin d'enlever un atome du réseau a un grand impact sur la susceptibilité de cet atome d'être enlevé. Pour déterminer ces règles, les plans cristallins $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ du silicium seront considérés. En principe, des plans d'ordre supérieur tels que $\langle 113 \rangle$, $\langle 411 \rangle$, etc., peuvent être incorporés au modèle.

Ce modèle exige beaucoup de calcul vu la complexité des interactions entre les cellules tout en produisant des prévisions précises de changer la forme en fonction du temps.

Le modèle sera développé en deux dimensions puis à trois dimensions. Pour commencer à développer la simulation de la gravure bidimensionnelle, nous considérons le réseau de la structure diamant. La structure est convertie en choix de cellules. Si nous examinons un plan xy des atomes, un choix des cellules est construit par une matrice contenant des éléments 1 quand un atome est présent et 0 (ou est vide) quand aucun atome n'est présent (fig-3.8 et l'éq 2). Chaque cellule unitaire bidimensionnelle ressemble au numéro 5 sur une matrice de lancement, et a quatre voisins les plus proches, comme il est montré dans l'équation [2].

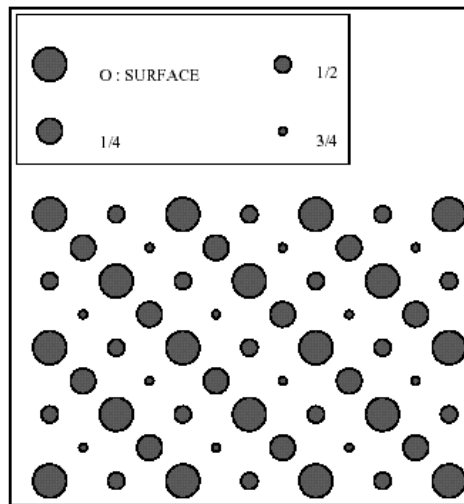


Figure-3.8 : *Vue de haut d'un réseau de cellules de silicium.
La taille indique la profondeur.*

$$\text{Rangée de cellule} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & \dots \\ & 1 & 1 & 1 & 1 & \dots \\ 1 & 1 & 1 & 1 & \dots \\ & 1 & 1 & 1 & 1 & \dots \\ 1 & 1 & 1 & 1 & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots \end{bmatrix}, \quad \text{Cellule unitaire} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{Eq [2]}$$

A chaque cellule dans l'ordre, le nombre de voisins les plus proches est compté avec le nombre de voisins suivants les plus proches. Par exemple, le plan (111) à trois voisins les plus proches tandis que le plan (101) a seulement deux (fig-3.9).

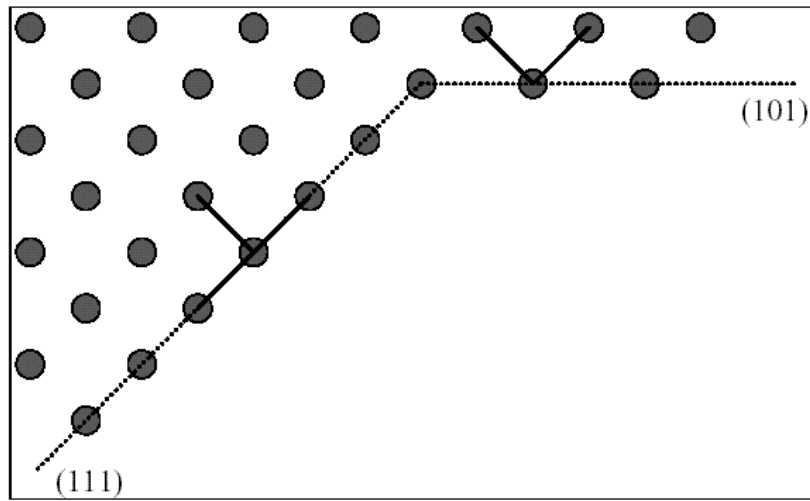


Figure-3.9 : Classification des plans basés sur les proches voisins.

Le tableau suivant montre les conditions voisines pour les différents plans.

Plan	Le premier proche voisin	Le deuxième proche voisin
(111)	3	2
(100)	2	3
(110)	2	3
(311)	2	2

L'extension à trois dimensions :

Cette méthode peut facilement être étendue à trois dimensions quand une pile (un tas) verticale de rangées de cellules est utilisée. Une fois la rangée la plus élevée a été calculée pendant un moment particulier, elle est utilisée pour calculer la prochaine rangée inférieure. Pour calculer chaque rangée suivante à chaque cellule dans la couche inférieure, il faut examiner les cinq cellules voisines au-dessus d'elle.

L'algorithme suivant décrit les étapes qu'il faut suivre pour réaliser un simulateur de gravure d'un substrat mais dans le cas de la présence de masques on utilise le modèle cellulaire [76,79].

```

Input percentages to be removed for each plane (etch data)
Create (N x N) main array
Create (N x N) temporary array
Write mask data to main array
For time step
{
  For each (i,j) element in main array
  {
    count occupied nearest cells: (i+1,j-1), (i+1,j+1), (i-1,j-1), (i-1,j+1)
    count occupied next-nearest cells: (i,j+2), (i,j-2), (i+2,j), (i-2,j)
    use Table 1 to classify plane
    remove proper percentage of cell (i,j) in temporary array
  }
  Switch main array and temporary array
}

```

Pseudo-code implementation of the two-dimensional cellular automata method.

```

Input percentages to be removed for each plane (etch data)
Create (N x N x depth) main 3d array
Create (N x N) temporary 2d array
Write mask data to main 3d array, depth level d=0
For each time step
{
  Repeat two dimensional (i,j) element loop from Table 2 on depth level d=0
  For each depth level d
  {
    For each (i,j) element in depth level d+1:
    {
      count occupied nearest cells in level d: (i+1,j-1), (i+1,j+1), (i-1,j-1), (i-1,j+1)
      if count = 0 then remove cell (i,j) in level d+1 of temporary array
    }
    Switch main 3d array depth level d+1 and temporary array
    Increment depth level d
  }
}

```

Pseudo-code implementation of the three-dimensional cellular automata method.

Chapitre 4 :

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

1)- DISPOSITIF DE REALISATION

1-1)- Techniques expérimentales :

En électrochimie on s'intéresse constamment aux processus et aux facteurs qui influencent le transport de charge à travers l'interface entre phases distinctes chimiquement (solide (Si)-électrolyte (HF)).

Pour raisonner sur les phénomènes qui se produisent à une seule interface, il faut faire des mesures expérimentales qui ne peuvent être faites seulement si un ensemble d'interfaces appelé "cellule électrochimique" est réalisé. Cette dernière est une cellule classique présentée sous forme d'une cuvette rectangulaire en téflon représentée schématiquement par la figure-4.1.

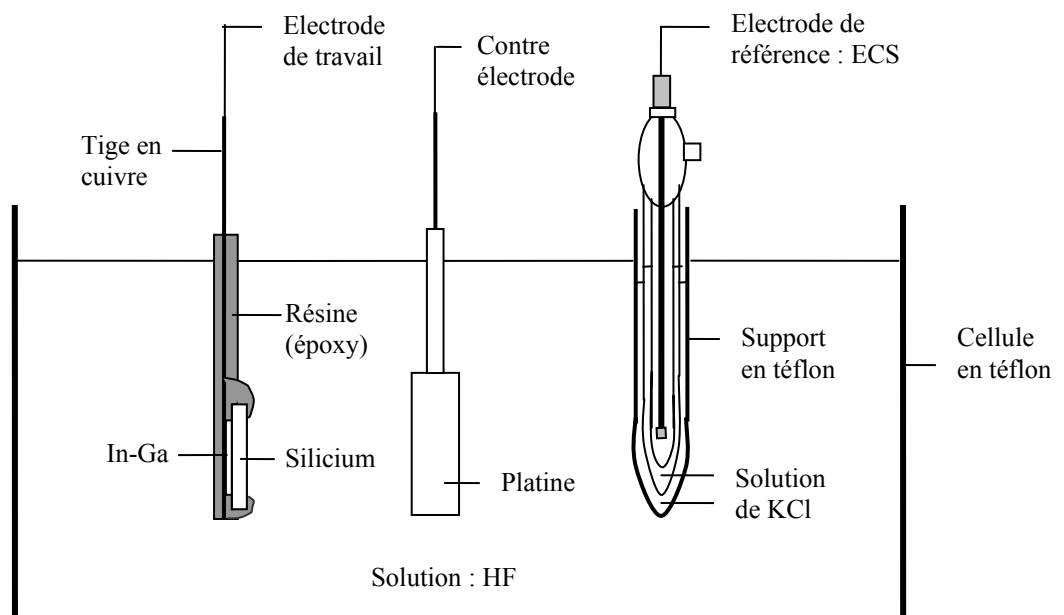


Figure-4.1 : Schéma de montage à trois électrodes.

Elle est constituée de:

- **L'électrode de travail ou indicatrice (w) :**

Elle est définie par l'échantillon à étudier. Dans notre cas c'est le silicium monocristallin de type-p.

- **L'électrode de référence (Réf) :**

Les potentiels sont souvent mesurés et indiqués par rapport à une électrode de référence, qui permet de déterminer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrolyte. Son rôle est de maintenir le potentiel de référence constant. Pour cela, elle ne doit pas être traversée par un courant, en conséquence, elle doit avoir une résistance très élevée. La référence que nous avons employé et celle dite au calomel saturé (ECS). L'électrode est en verre, son attaque par la solution HF a été évitée à l'aide d'un pont en téflon, contenant une solution aqueuse de KCl saturée.

- **La contre-électrode (C.E) :**

Afin que l'électrode de référence garde un potentiel constant par rapport à l'électrolyte, il est donc nécessaire d'utiliser une contre électrode.

Les ions circulent donc entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Dans notre cas, cette dernière est une électrode en platine.

Cette description de la cellule change lorsque on substitue le régime statique par le régime hydrodynamique. Dans ce cas, l'électrode de travail immobile sera remplacée par une électrode de travail tournante à disque.

L'intérêt des méthodes hydrodynamiques provient du fait que l'état stationnaire est atteint rapidement et que les mesures peuvent être effectuées avec une bonne précision.

En choisissant dans cette partie une cellule circulaire pour avoir la même distance entre l'électrode tournante et les parois de la cellule.

- **L'électrode tournante à disque :**

Elle est constituée par un disque en matériau conducteur (ou semi-conducteur dans notre cas c'est le silicium) fixé à l'extrémité d'une tige isolante. On polit cette extrémité de façon à ce que la surface du disque se trouve dans un plan perpendiculaire à l'axe du tube. Généralement le fil métallique est noyé dans du téflon, dans une résine époxy, ou dans un

matériau en plastique. En revanche, il est important que la solution ne s'infilte pas entre le matériau conducteur et la partie isolante de l'électrode.

L'électrode est solidarifiée à un moteur soit directement à l'aide d'un mandrin, soit par l'intermédiaire d'un dispositif de transmission flexible, et mise en rotation. En fait, le paramètre le plus souvent utilisé est la vitesse angulaire ω (s^{-1}), avec $\omega=2\pi N$ (N : le nombre de tours par seconde). La jonction électrique de l'électrode au circuit de mesure est assurée au moyen d'un contact à balai. Ce dernier a une grande importance car l'intensité du bruit de fond dépend beaucoup de sa qualité; il est réalisé fréquemment par un matériau à base de carbone et d'argent. Le schéma suivant (figure-4.2) montre le dispositif global de l'électrode tournante.

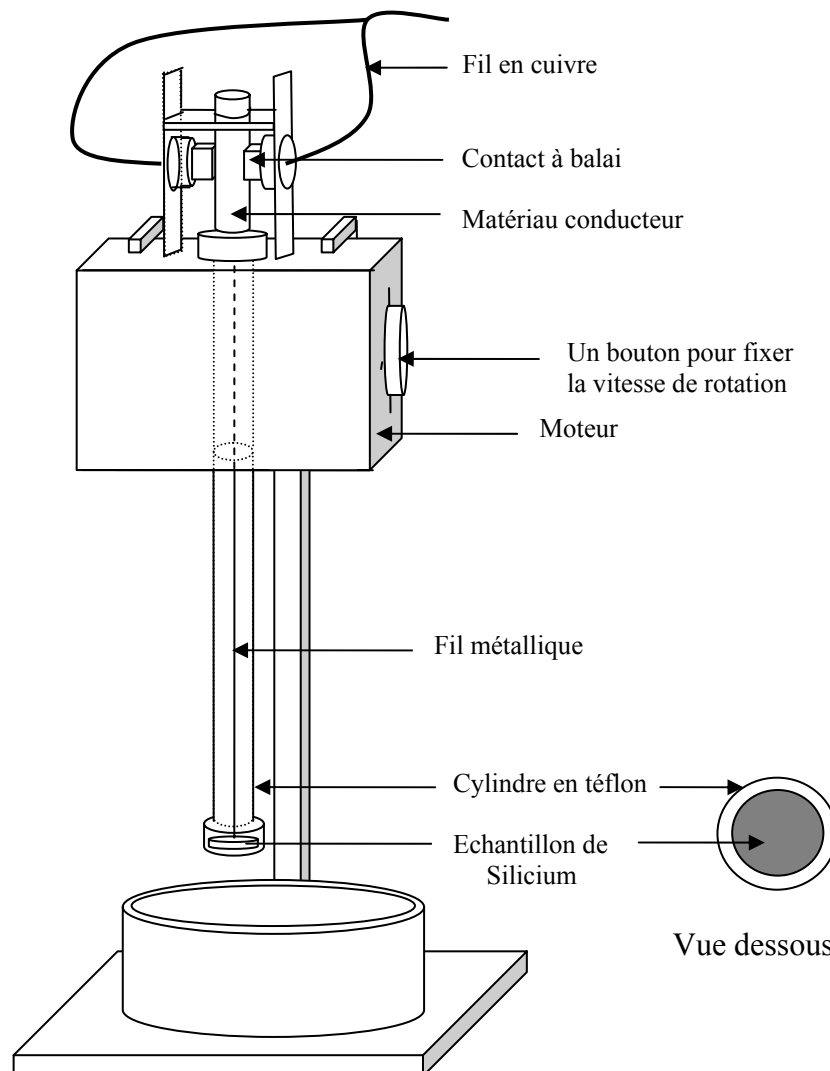


Figure-4.2 : *Electrode tournante à disque*

- **L'électrolyte :**

Les solutions HF aqueuses et éthanoliques sont obtenues à base d'acide fluorhydrique 50%. Les différentes concentrations des solutions sont obtenues par dilution avec de l'eau dionisée ou de l'éthanol.

- **Système de mesure :**

Le système de mesure est constitué d'un potentiostat, qui comprend deux amplificateurs. Le premier maintient l'électrode de travail au potentiel de la masse et fournit un signal proportionnel au courant I . Le second applique à la contre électrode le potentiel nécessaire pour que R soit au potentiel V . Le potentiostat nous permet :

- D'impulser ou de faire varier la tension aux bornes de l'électrode de travail.
- De mesurer le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode.
- De faire varier la vitesse de balayage du potentiel.
- De mesurer la tension entre l'électrode étudiée et l'électrolyte dans lequel elle est immergée; et d'une table traçante qui permet d'enregistrer toutes variations courant-tension. L'acquisition est effectuée à l'aide d'une table traçante ou sur micro-ordinateur.

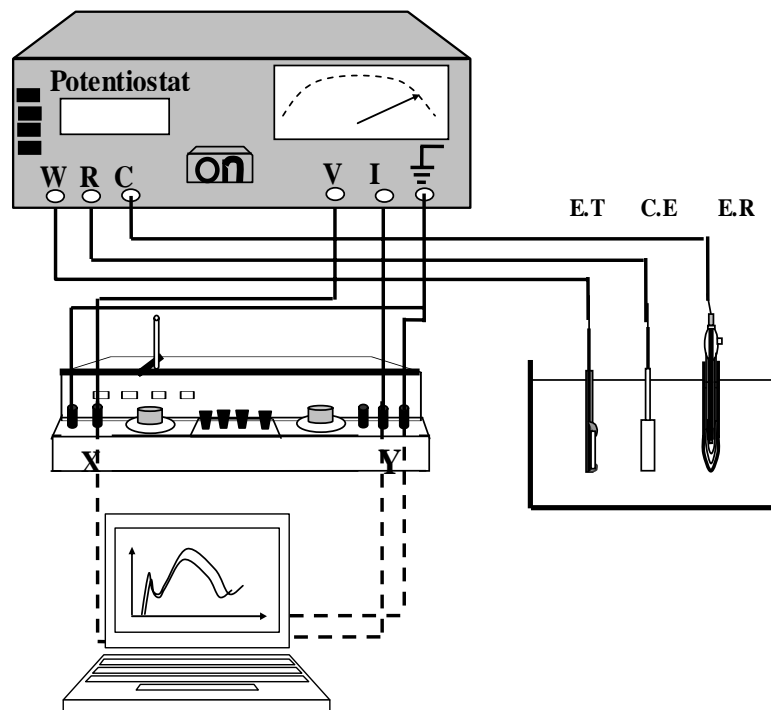


Figure-4.3 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la mesure de la caractéristique $I(V)$.

1-2)- Préparation de l'électrode :

1-2-1)- Nature du substrat :

Les couches de silicium poreux ont été réalisées à partir de plaquettes de silicium monocristallin de type-p dopé au Bore, d'orientation (100), (111) et (110), découpées à partir de lingots obtenus par tirage Czochralski. Les plaquettes d'orientation (111) et (100) ont une épaisseur voisine de 400 μm , dont la surface se présente sous deux formes. Une surface polie miroir (polie mécaniquement) qui sera en contact avec l'électrolyte et une surface non polie. La plaquette (110) est trois fois plus épaisse que celle des deux premières, et les deux faces sont polies miroir.

La résistivité, directement liée au niveau de dopage N_d , a été mesurée par la méthode des quatre pointes pour chaque plaquette utilisée, elle est de 1, 10, 40 $\Omega\cdot\text{cm}$.

1-2-2)- Préparation de substrat :

Avant tout traitement envisagé on a pris soin de nettoyer les échantillons. Car la qualité et la reproductibilité des mesures de caractérisation effectuées sur une électrode de silicium dépendent fortement de l'état de la surface [83], il est donc fondamental de disposer d'une surface chimiquement propre. Cette étape consiste en un dégraissage classique, qui est basé sur l'emploi de solvants et permet l'élimination des huiles minérales et des graisses organiques [83] :

- Trichloroéthylène chauffé thermiquement pendant 15 min.
- Acétone chauffé thermiquement pendant 5 min.
- Méthanol chauffé thermiquement pendant 5 min.
- Rinçage abondant à l'eau désionisée.
- Séchage par l'azote sec.

Ce nettoyage est effectué justes après la découpe et le polissage qui se fait de la manière suivante :

Les échantillons d'orientations (100) et (111) sont découpés sous forme carrée de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. D'autres plans cristallographiques de différentes orientations tirées de la plaquette (100), sont obtenus en découpant l'échantillon avec un angle correspondant à l'orientation désirée par rapport à (110). Les surfaces obtenues ont été polies mécano-chimiquement, mécaniquement et électrochimiquement.

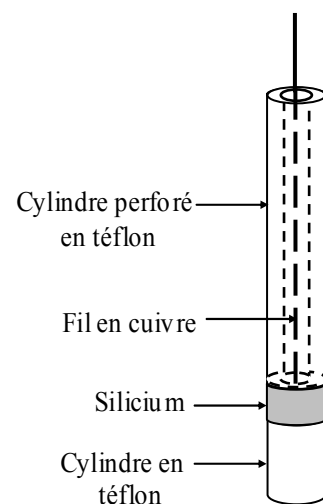
Tous les échantillons sont montés sur des tiges métalliques à l'aide de la pâte d'argent. On doit d'abord effectuer un contact ohmique sur la face arrière du silicium. Ce contact est réalisé en déposant un mélange eutectique Indium-Gallium. L'ensemble est ensuite enrobé d'une résine (époxy) résistante aux acides.

Pour le substrat orienté (110), Les échantillons sont découpés sous forme circulaire de diamètre de 10 mm. Un fil en cuivre est lié à l'échantillon par la laque d'argent sur la face où le contact ohmique est effectué.

Pour protéger les deux faces de l'échantillon de l'attaque électrochimique, on fixe deux cylindres en téflon (de 9mm de diamètre), chacun sur une face avec une résine époxy. L'un des deux cylindres est perforé pour faire passer le fil métallique, la superposition de ces derniers est faite de telle façon que l'axe principal de chaque cylindre et de l'échantillon doit être le même. Après ces opérations on polit les bords de l'échantillon jusqu'à ce que le diamètre de l'échantillon soit égale au diamètre des deux cylindres.

De ce processus nous pouvons attaquer électrochimiquement le contour de l'échantillon.

Figure-4.4 : *Echantillon [110] préparé pour une attaque électrochimique.*



2)- DISPOSITIFS DE CARACTERISATION

Divers dispositifs de caractérisation ont été utilisés pour analyser la surface du silicium et l'interface Si/HF avant et durant la formation des pores.

2-1)- Caractéristique courant-tension :

Pour obtenir la caractéristique courant-tension, on impose une tension V au moyen d'un potentiostat, placé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure le courant I circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode. Les caractéristiques I (V) sont tracées soit sur une table traçante (X,Y), ou avec un logiciel installé sur ordinateur (appelé Lab-View) qui trace les mêmes courbes. Comme on peut aussi relever I ou V en fonction du temps.

2-2)- Mesures de la capacité de la jonction :

Comme l'indique la relation de Mott-Schottky, la capacité de la surface est un outil privilégié pour la détermination :

i) du dopage, d'après la pente de la droite dans le diagramme C^{-2} (V), mesures que l'on peut coupler à la dissolution anodique pour obtenir des profils de dopage [84], [85].

ii) Du potentiel de bande plate obtenu par extrapolation de la droite $C^{-2} = f(V)$ à $C^{-2} = 0$.

La capacité varie avec le potentiel appliqué selon la relation suivante (de Mott-Schottky) :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_s e N_a} \cdot \left[V - V_{bp} - \left(\frac{KT}{e} \right) \right] \quad (1)$$

$\epsilon_0 = 8,6 \cdot 10^{12} \text{ Fcm}^{-1}$, est la permittivité du vide.

$\epsilon_s = 11,8 \text{ Fcm}^{-1}$, est la constante diélectrique du silicium.

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

V_{bp} est le potentiel de bandes plates.

N_a est la concentration d'impuretés du semiconducteur.

Principe de la mesure :

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

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

Le potentiostat superpose les deux tensions et applique $V + \tilde{V}$ à l'électrode de travail. Une détection synchrone détermine la composante alternative du courant \tilde{I} en quadrature de phase avec le signal alternatif \tilde{V} . Cette composante \tilde{I} est liée à \tilde{V} par la relation suivante : $\tilde{V} = \tilde{I} / C\omega$. Cette relation permet de déduire la capacité C en fonction de la tension imposée V . La figure ci-dessous représente le schéma de montage global.

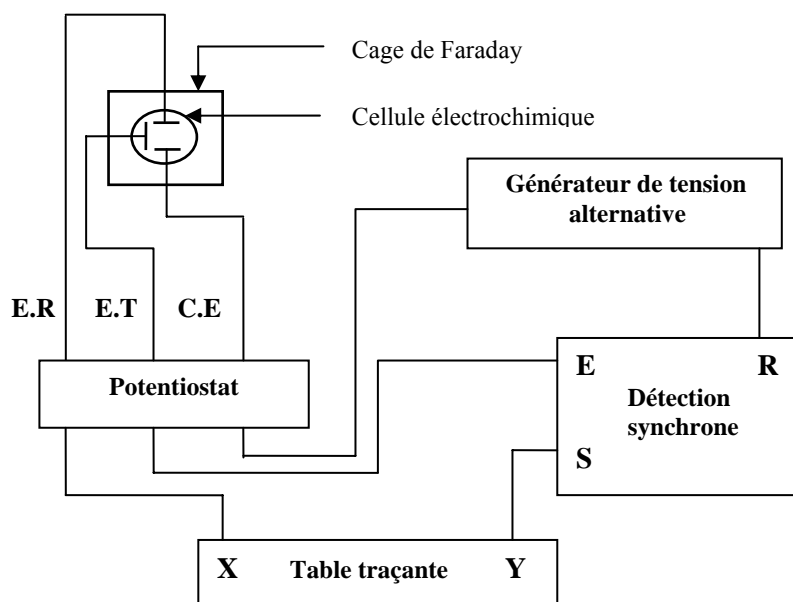


Figure-4.5 : Schéma du montage utilisé pour les mesures de la capacité de la jonction

2-3)- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Principe :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique des matériaux analysés.

Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire.

Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructive, qualitative et peut être quantitative. Le spectromètre mesure les nombres d'onde (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration.

La spectrométrie FTIR est basée sur l'obtention dans le domaine temporel d'un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson. Le spectre désiré est ensuite obtenu par transformée de Fourier de cet interférogramme [86].

Description d'un interféromètre de type Michelson :

La transformée de Fourier du signal enregistré en fonction du déplacement du miroir mobile est le spectre d'énergie de la source lumineuse. Dans un interféromètre de Michelson, le rayonnement issu de la source est séparé en deux faisceaux idéalement d'intensité égale. Ces deux faisceaux se réfléchissent sur deux miroirs orientés symétriquement par rapport au séparateur de faisceau et se recombinent dans le bras de sortie de l'interféromètre.

L'un des deux miroirs du dispositif est maintenu fixe tandis que l'autre peut se déplacer parallèlement à lui-même. A l'aide d'un détecteur placé dans le bras de sortie de l'interféromètre, on enregistre donc un signal $I(X)$, le rayon IR qui passe à travers l'échantillon présentant l'intensité lumineuse transmise par le dispositif en fonction de la

différence des chemins optiques parcourus par les faisceaux dans chaque bras de l'interféromètre. Le spectromètre est décrit schématiquement dans la figure-4.6.

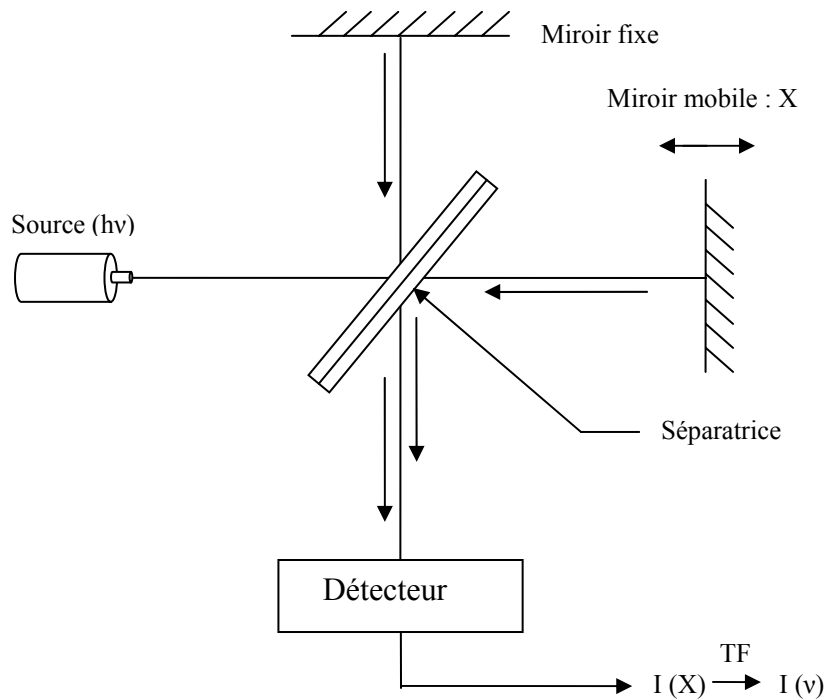


Figure-4.6 : *Interféromètre de Michelson.*

2-4)- Microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) :

La microscopie électronique à balayage à haute résolution, est une technique qui a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs. Il a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930 par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder en 1940 aux Etats Unis.

Dans notre travail, nous avons utilisé deux microscopes électroniques à balayage de marque Jeol JSM-6360LV installé au CDTA et Philips XL30 ESEM au COMENA.

Principe :

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des

électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal (à un écran cathodique) dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. Les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements [87].

Un autre avantage majeur des SEM est la possibilité de réaliser l'analyse des échantillons et une image de la répartition de leurs éléments chimiques constituants.

Microanalyse :

La plupart des SEM sont équipés de détecteurs de rayons X qui permettent de faire de l'analyse qualitative et quantitative ponctuelle des échantillons ainsi que des images de répartition des éléments chimiques présents. Pour recueillir les rayons X émis par le faisceau lors de son impact sur l'échantillon, on utilise deux sortes de détecteurs, soit le détecteur à monocristaux qui est utilisé en sélection de longueurs d'onde (Wave Length Dispersion Spectrometry (WDS)), soit le détecteur à diode Si-Li à dispersion en énergie (Energy Dispersion Spectrometry (EDS)).

Les spectromètres à dispersion en énergie utilisent une diode Si-Li qui permet de faire l'acquisition instantanée et immédiate de l'ensemble du spectre sur un analyseur multicanal d'où un gain de temps pour la reconnaissance qualitative des éléments présents.

La précision peut être améliorée par des temps d'acquisition longs qui permettent d'optimiser les résultats suivant la précision escomptée.

Dés que l'on a un spectre, il est facile d'effectuer l'analyse qualitative de l'échantillon en repérant la position en énergie des raies caractéristiques d'émission correspondant à des niveaux d'énergie (chapitre-1, réf [86]) dont les tables donnent la nature de l'élément chimique concerné.

2-5)- Caractérisation optique :

2-5-1)- Spectrophotomètre :

Les mesures de réflexion optique ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 500 <<VARIAN>> UV-Visible-Proche infrarouge muni d'une sphère intégratrice. Il permet d'avoir des mesures d'absorption, de réflexion totale et spéculaire, et de transmission. Il s'agit d'un spectrophotomètre à double faisceau avec détermination directe du rapport "signal échantillon / signal référence", sur une gamme de 175 à 3300 nm. Il est équipé de deux détecteurs avec recouvrement des plages de mesure et lissage entre les zones de recouvrement et deux sources lumineuses. Les détecteurs sont de type PbS (Soufre de Plomb) refroidi et un photomultiplicateur PMT R298, permettant les mesures dans les domaines infrarouge et ultraviolet-visible. Les sources lumineuses sont des lampes à arc de Détérium (pour UV) et à halogène de tungstène (pour le visible et proche infrarouge).

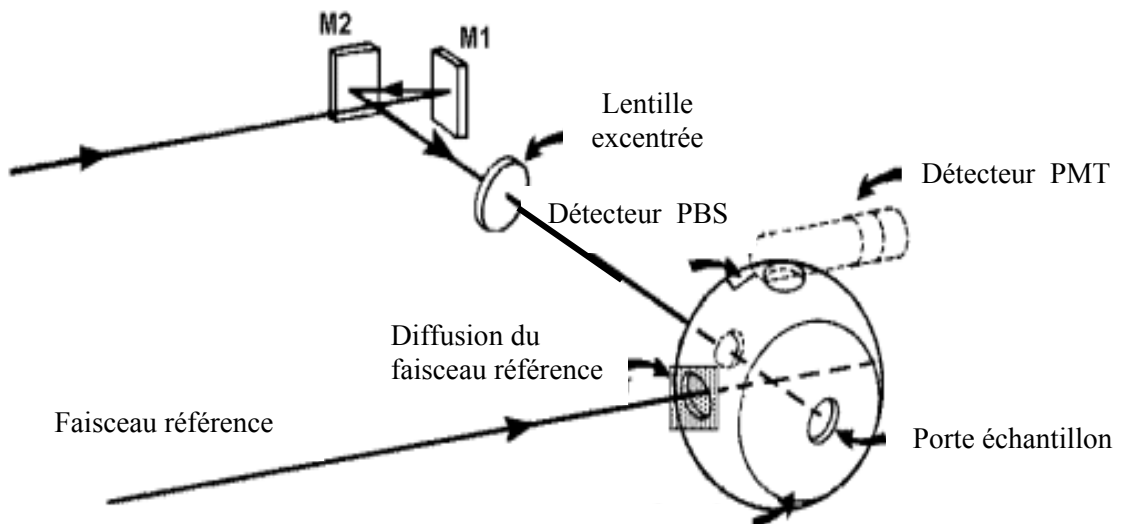


Figure-4.7 : Schéma optique du spectrophotomètre.

La sphère d'intégration :

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

Cet accessoire se place au niveau du compartiment échantillon. Il est constitué de deux demi sphères jointes recouvertes intérieurement d'une couche très réfléchissante (Ex: sulfate de baryum).

Ses détecteurs sont positionnés à l'intérieur de la sphère de façon à ne jamais recevoir de la lumière de façon directe.

2-5-2)- Ellipsométrie :

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. La mesure d'ellipsométrie spectroscopique est effectuée en fonction de la longueur d'onde de la lumière, ce qui permet de déterminer l'épaisseur d'une ou plusieurs couches, les indices de réfraction et les coefficients d'extinction. Il s'agit d'une mesure non destructive par une procédure d'ajustement.

Principe :

L'instrument utilisé est l'ellipsomètre ELX02-C à laser He-Ne (6328Å) qui est schématisé sur la figure-4.8. Le principe de l'ellipsométrie consiste à envoyer sur l'échantillon une lumière polarisée avec direction différente des axes propres p ou s, et ensuite à analyser l'état de polarisation rectiligne quelconque, a donc une composante p et une composante s. Ces deux composantes se réfléchissent différemment aussi bien en amplitude qu'en phase. Leur composition donne une vibration réfléchi polarisée elliptiquement, l'orientation des axes de l'ellipse dépend directement du rapport $|r_{01}^p|/|r_{01}^s|$ et son ellipticité de la différence

des phases $\delta_p - \delta_s$. Ainsi l'analyse de cette lumière réfléchie sera une mesure directe du rapport :

$$\rho = \frac{r_{01}^p}{r_{01}^s} = \frac{|r_{01}^p|}{|r_{01}^s|} \exp i(\delta_p - \delta_s) = \text{tg } \psi e^{i\Delta}$$

ψ et Δ sont les deux paramètres ellipsométriques qui permettent d'atteindre la mesure (ψ l'angle de l'orientation de l'ellipse).

Concernant le principe d'exploitation des spectres d'ellipsométrie, il consiste à supposer une structure hypothétique de l'échantillon (modèle optique) et à ajuster l'épaisseur (d_{SIP}) et la porosité (P) de manière à faire coïncider un spectre calculé avec celui mesuré. Les paramètres déduits sont les coefficients optiques n et k. Le calcul est basé sur la théorie du milieu effectif de Bruggemann et l'ajustement (fit) s'effectue à l'aide d'un logiciel de régression.

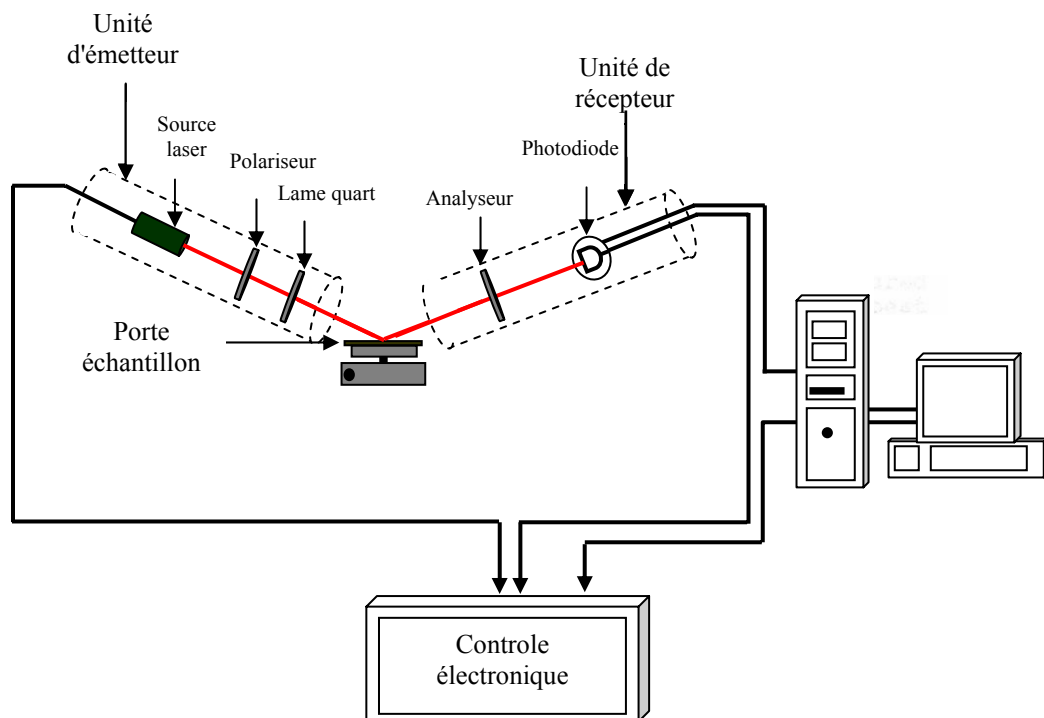


Figure-4.8 : Schéma du montage ellipsométrique.

Chapitre 5 :

LES VOLTAMMOGRAMMES DE L'INTERFACE

Si/HF

1- LE VOLTAMMOGRAMME DE LA DISSOLUTION ANODIQUE

DU Si TYPE-p

A l'aide du montage à trois électrodes, les caractéristiques $I(V)$ sont obtenues en relevant le courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode en fonction de la polarisation (V) imposée à l'électrode de travail.

La figure-5.1 : représente une caractéristique $I(V)$ de la dissolution anodique d'une électrode de Si (100) type-p immobile, immergée dans un électrolyte de concentration $C_F = 0,05 M$ et $PH= 3$, avec une vitesse de balayage fixée à $5 mV/s$.

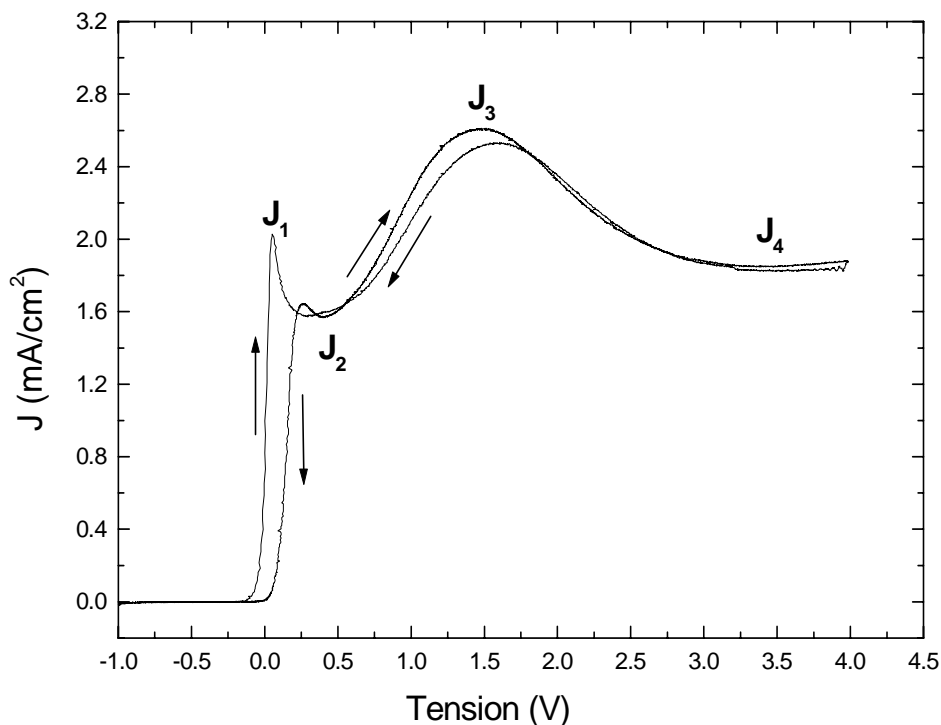


Figure-5.1 : Caractéristique $I(V)$ du silicium type p ($1 \Omega \cdot cm$) dans une solution de $0,05 M$ (HF) + $0,05 M$ (NH_4F) + $0,9 M$ (NH_4Cl).

Différentes régions apparaissent sur la caractéristique $I(V)$. On observe d'abord un premier pic, suivi d'un plateau étroit, un deuxième pic et un deuxième plateau. Les densités de courant correspondantes sont indiquées par J_1 , J_2 , J_3 et J_4 , respectivement.

Lorsque le potentiel V de l'électrode est balayé vers les valeurs positives, on observe une augmentation rapide du courant près de $0V$, suivi d'un pic pointu (J_1) et d'un plateau étroit (J_2). La partie montante près de $0V$ est connue pour être associée avec la génération du silicium poreux [88], et la présence du pic J_1 dans la courbe $I(V)$ est considérée comme une frontière entre la croissance du silicium poreux et l'électropolissage [1,2].

Un autre pic large maximum (J_3) est présent dans la gamme de 1 à $2,5V$ et finalement un plateau large qui s'étend sur plusieurs volts qui est interprété comme étant l'apparition d'un état stable dans lequel le courant est limité par la dissolution chimique et une couche d'oxyde produite électrochimiquement [36,89,90].

Lorsque le balayage de potentiel est inversé dans la région $U \geq 3V$, des oscillations de courant apparaissent sur le voltammogramme. L'existence de ces dernières ont été amplement étudiées dans la littérature [47,91].

Finalement, la caractéristique $I(V)$: met en évidence la présence de deux pics d'oxydation lors de la polarisation anodique. Le premier est associé à la dissolution divalente du silicium, et le deuxième à la dissolution tétravalente du substrat attaqué [41].

2- CARACTERISTIQUE COURANT-TEMPS (I (t)) DE Si-p

Avec le même montage que le précédent, la courbe cinétique relevée durant la polarisation anodique à potentiel constant ($0.25 V$) d'un échantillon Si-p (100) et de résistivité de $1 \Omega \cdot \text{cm}$, immergé dans une solution de HF de concentration $C_F = 0.1 M$ d'atome de fluore, est montrée sur la figure suivante.

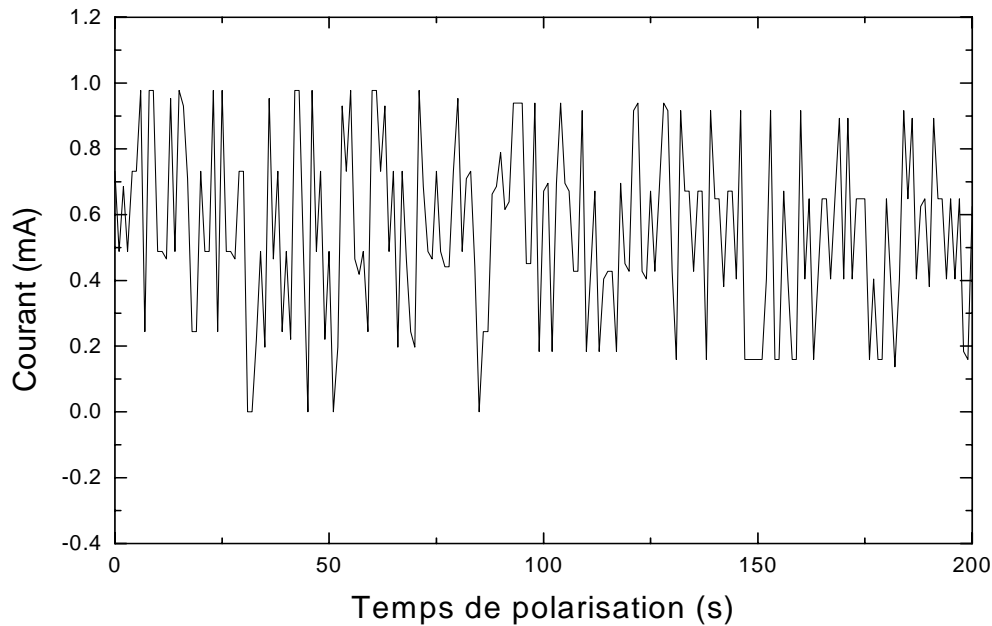


Figure-5.2 : Caractéristique $I(t)$ de Si-p polarisé à 0.25 V dans une solution $c_F = 0.1 M$

A partir de cette courbe cinétique $I(t)$ une instabilité de la valeur du courant anodique est observée. Cette instabilité se traduit sous forme de fluctuations régulières du courant avec le temps de polarisation. Ceci indique que l'attaque chimique s'est établie.

Ces fluctuations sont attribuées au régime d'oxydation et de dissolution de la surface du silicium. Le courant diminue lors de l'oxydation et augmente pendant le décapage de la couche oxydée.

3- CARACTERISTIQUE CAPACITE-TENSION

La figure-5.3 montre l'allure de la caractéristique $C(V)$ d'un échantillon de silicium de type p ($10 \Omega \cdot \text{cm}$) dans une solution d'acide fluorhydrique HF 5 %.

On constate, à partir de cette dernière, que la capacité C croît lentement pour des valeurs négatives du potentiel V puis, rapidement dès que l'on passe dans le domaine de la polarisation anodique.

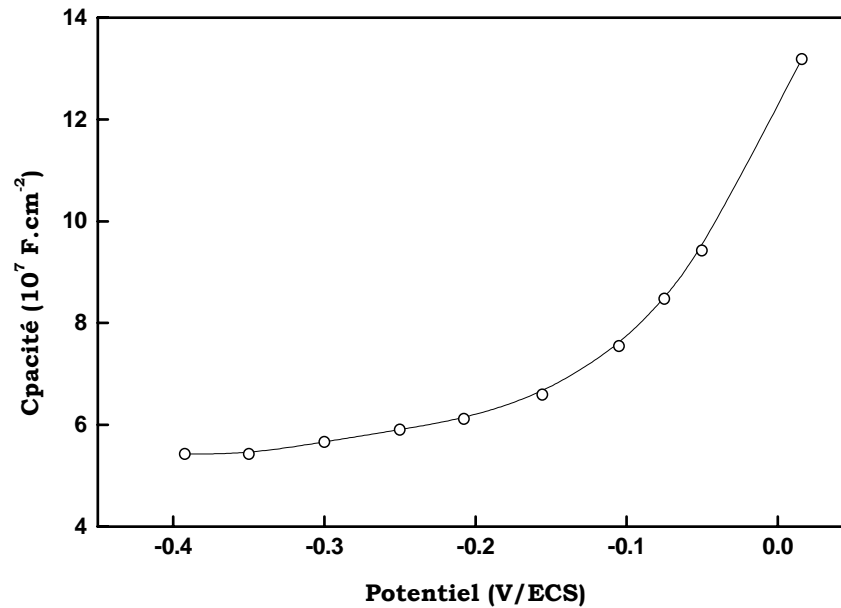


Figure-5.3 : L'allure de la courbe $C(V)$ obtenue d'un échantillon de silicium de type p non traité.

Les mesures de capacité permettent de déterminer la valeur du potentiel de la bande plate et la densité des porteurs majoritaires du matériau extrinsèque.

La variation de la caractéristique $C^{-2}(V)$ est une droite son équation est sous forme:

$$Y = A \times X + B \quad \text{où} \quad Y = \frac{1}{C^2} \quad \text{et} \quad X = V$$

Sachant que la relation théorique entre C et V est :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_{SC} e N_a} \left(V - V_{bp} - \frac{kT}{e} \right)$$

On obtient :

$$N_a = -\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_{SC} e} \times \frac{1}{A} \quad \text{et pour} \quad \frac{1}{C^2} = 0 \Rightarrow V = V_{bp} + \frac{kT}{e} = -\frac{B}{A}$$

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

$$\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_{SC} = 12$$

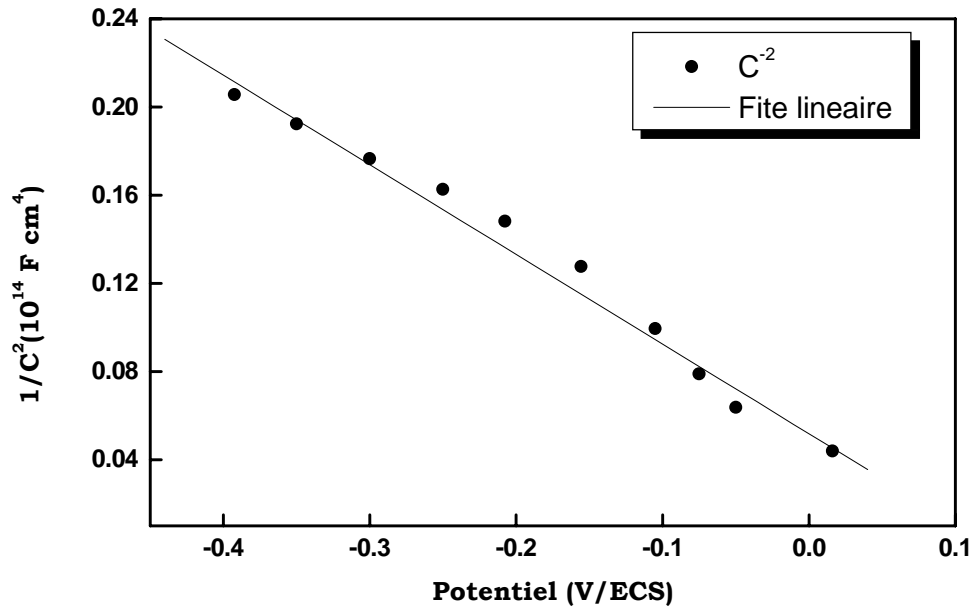


Figure-5.4 : Caractéristique $C^{-2}(V)$ d'un substrat de *p*-Si non traité.

La pente de la courbe donne $N_a = 2.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, dopage identique à celui donné par le fournisseur.

L'extrapolation de la droite à l'axe des tensions donne une valeur du potentiel de bande plate égale à + 0.1 V.

Conclusion :

Cette technique de caractérisation nous permet d'accéder à des informations sur le matériau utilisé et à partir de la relation de Mott-Schottky on déduit la nature et la concentration des impuretés dopantes à partir du signe et de la valeur du coefficient directeur de la droite $C^{-2} \propto V$.

4-L'INFLUENCE DES CONDITIONS DE FORMATION SUR LES VOLTAMMOGRAMMES I-V

4-1- Régime statique :

4-1-1- Les voltammogrammes pour différentes vitesses de balayage :

L'application à l'électrode de silicium un balayage de potentiel variant avec le temps nous permet d'obtenir plus d'informations sur la cinétique de transfert de charge à l'interface Si/électrolyte.

Des caractéristiques I (V) sont relevées de la même manière que précédemment pour des vitesses de balayage comprises entre 2 et 500 mV/s (le mode de balayage utilisé a une variation linéaire du potentiel avec le temps). La solution utilisée est l'acide fluorhydrique HF 5% et l'échantillon étudié est le Si (100) de résistivité 10 Ω .cm.

Les voltammogrammes tracés sur la figure-5.5 montrent une augmentation du courant au premier pic (J_1 ou J_{PS} : La densité de courant critique) avec la vitesse de balayage du potentiel.

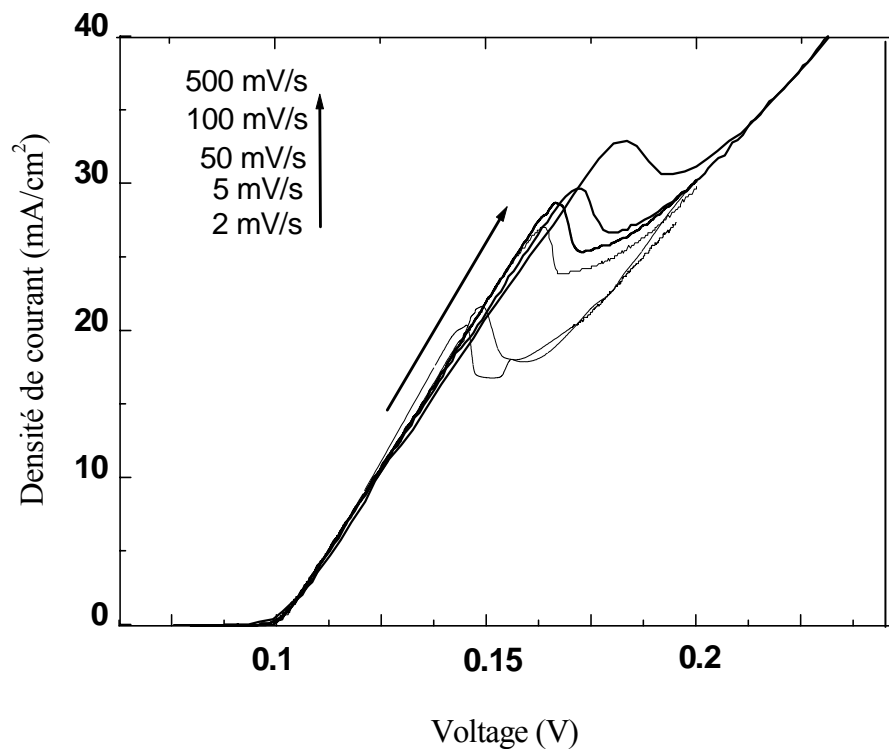


Figure-5.5 : *Caractéristiques I(V) à différentes vitesses de balayage.*

Cette croissance de J_{PS} est présentée sur la figure-5.6, dans laquelle on a tracé la valeur de la densité de courant comme une fonction de la vitesse de balayage. De cette dernière on remarque que J_{PS} ne croît pas linéairement avec la vitesse. D'après [16] le courant croît comme la racine carrée de la vitesse.

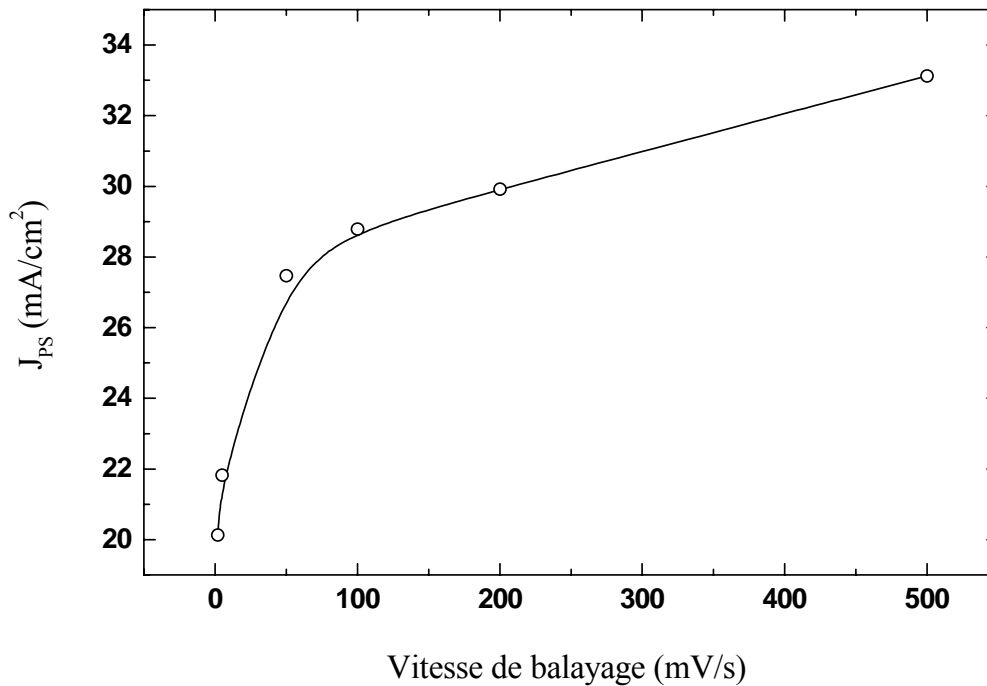


Figure-5.6 : L'évolution du pic J_{PS} avec la vitesse de balayage.

Remarque : aux fortes valeurs de v (vitesse de balayage) et faibles valeurs de C_F (la concentration de la solution), les voltammogrammes sont déformés : ceci fixe la limite supérieure de la vitesse de balayage utilisée [16].

4-1-2- Les voltammogrammes pour différentes orientations cristallographiques :

Les voltammogrammes relevés à partir de cinq échantillons de silicium de type-p de différentes orientations (100), (110), (111), (113), et (221) immergés dans une solution de fluorure diluée $C_F = 0.1M$ et $pH = 3$, présentent des caractéristiques similaires à celle de la Figure-5.1.

Dans la gamme de $V > 1,5$ V, les voltammogrammes sont indépendants de l'orientation cristallographique de l'électrode, la dépendance est observée dans la région $V < 1,5$ V [36]. Cette dépendance est remarquée sur le premier pic qui montre une décroissance de sa valeur selon les orientations (100), (110), et (111), respectivement. Lehmann a fait des études sur ces trois orientations et a montré ce caractère décroissant du courant [39]. De plus, expérimentalement J_{PS} est trouvé plus grand pour l'orientation cristallographique $\langle 100 \rangle$ et indépendant de la concentration de l'électrolyte utilisé (Fig-3, Réf [39]). Cette indépendance indique que le processus de dissolution est de nature anisotropique.

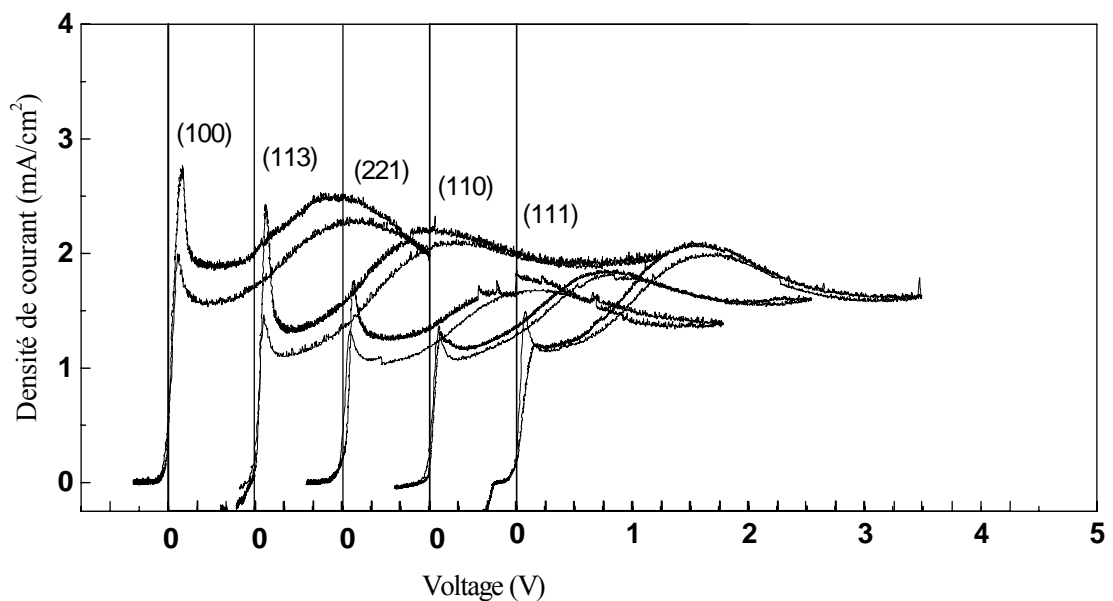


Figure-5.7 : Voltammogrammes de Si type-p/HF pour différentes orientations cristallographiques.

La vitesse de dissolution :

La densité de courant à la surface de l'électrode est une mesure de la vitesse de dissolution selon l'équation suivante :

$$v = \frac{J_{tip}}{n(-e)N_{Si}} \quad (1)$$

Sans oublier d'introduire la condition de la croissance stable du pore, $J_{tip} = J_{PS}$. Nous avons tracé ci-dessous les vitesses de croissance de pore observées expérimentalement (indiquées par un carré noir) et le fit des valeurs calculées de v pour $n = 2$ et $n = 4$ (par l'équation (1) et la condition $J_{tip} = J_{PS}$) comme une fonction de la concentration de HF.

La figure-5.8 montre que v croît avec la concentration de HF, de plus les travaux de Turner [92], montrent que la valence de dissolution croît avec la densité de courant d'une valeur de 2 à 4, ceci suggèrent que n et v dépendent des conditions de formation.

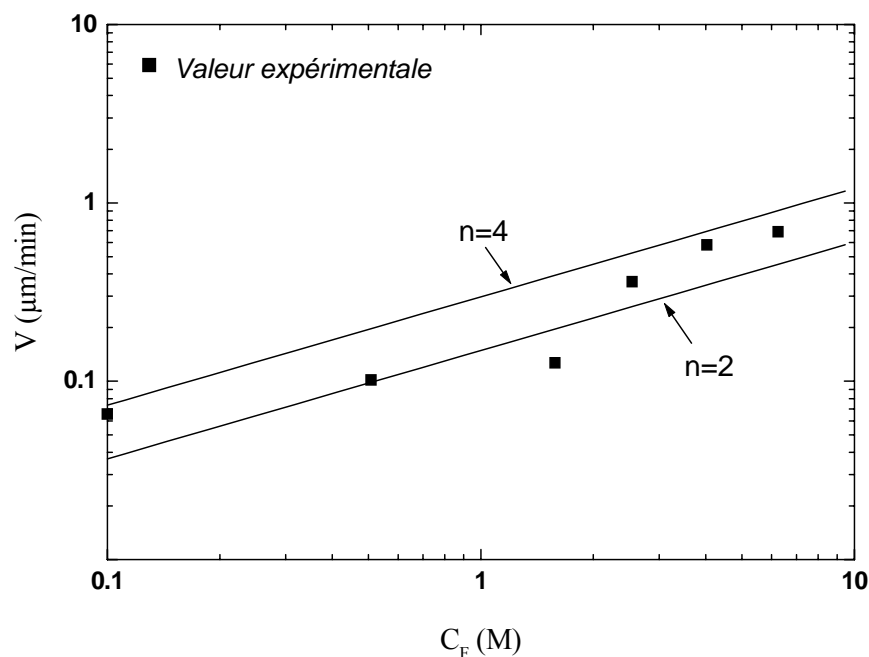


Figure-5.8 : Vitesse de croissance du pore mesurée expérimentalement (carrée) et celle calculée par l'équation (1) pour $n = 2$ et 4 (lignes) comme une fonction de la concentration de la solution. Le substrat est le $p\text{-Si}(100) 1\Omega.\text{cm}$.

Avec la même fonction et les pics des voltammogrammes de la figure-5.7, nous avons tracé les vitesses d'attaque comme une fonction de l'angle de l'orientation en 2D selon la direction $\langle 100 \rangle$.

Expérimentalement nous avons trouvé $v = 0.065 \mu\text{m}/\text{min}$ pour la direction $\langle 100 \rangle$ et $v = 0,052 \mu\text{m}/\text{min}$ pour le $\langle 113 \rangle$. Le rapport de ces deux vitesses est 1,25, ce qui veut dire que la vitesse de croissance du pore est 1,25 fois plus rapide dans le $\langle 100 \rangle$. Ce rapport est en accord avec celui trouvé par Föll et al [9].

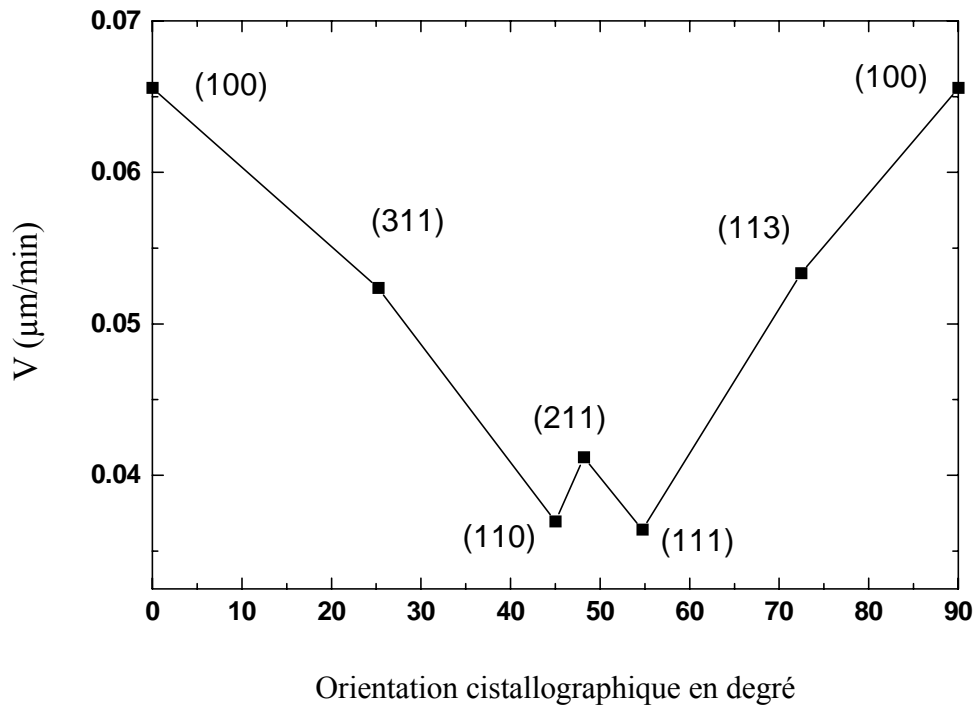


Figure-5.9 : La vitesse de croissance du pore pour différentes orientations du substrat.

4-2- Régime hydrodynamique :

Pour cette étude, nous avons utilisé la technique du disque tournant.

4-2-1- Les voltammogrammes pour différentes vitesses de rotation :

La figure-5.10 représente la variation des J_i pour différentes vitesses de rotation de l'électrode p-Si. La solution utilisée est de concentration $C_F = 0.1$ M, $\text{pH} = 3$.

Les voltammogrammes obtenus en régime dynamique ont une allure similaire à ceux trouvés en régime statique. On remarque que les densités de courant J_i n'obéissent pas à la relation suivante de Levich :

$$J = 0,62.n.F.C_{\infty}.D^{2/3}.\omega^{1/2}.v^{1/6}$$

Où $\omega = 2\pi.N$ (N est le nombre de rotation de l'électrode par unité de temps)

Cette relation montre que J est proportionnel à $N^{1/2}$, ceci n'est pas le cas pour les valeurs tracées sur la figure-5.10.

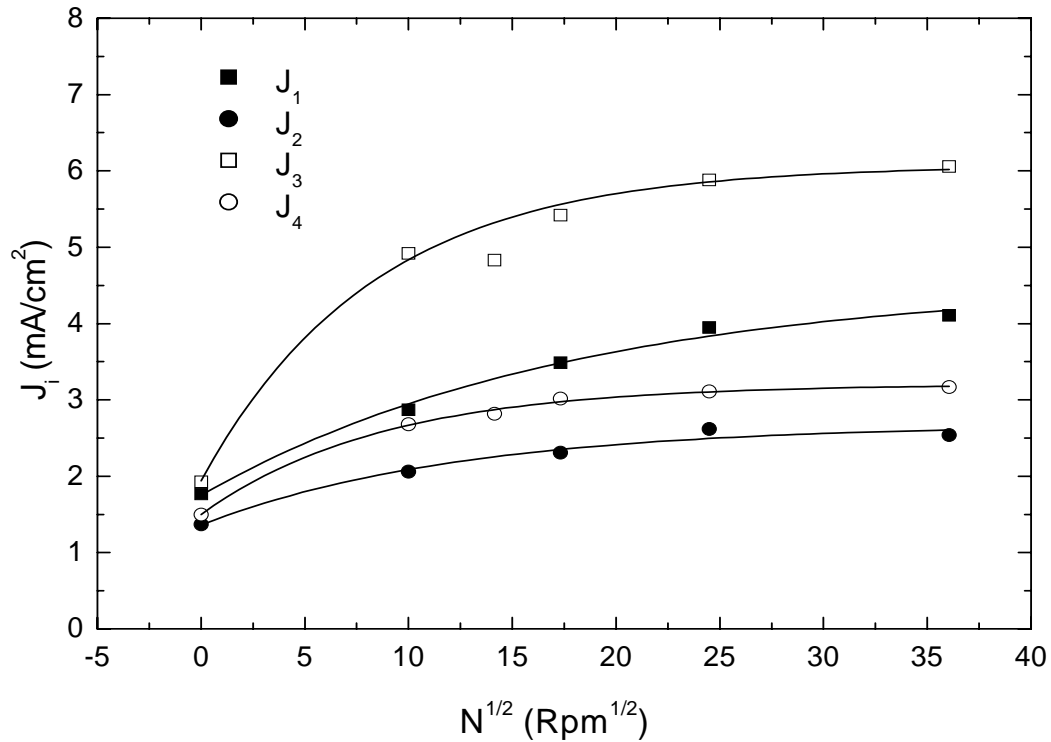


Figure-5.10 : L'évolution de J_i ($i = 1, 2, 3$ et 4) avec la racine carrée de la vitesse de rotation.

Cela confirme la conclusion de Memming et Schwandt [41], qui affirment que le transport de masse n'est pas le seul processus limitant la vitesse (rate limiting process) de dissolution anodique du silicium.

Du côté qualitative, le changement de courant avec la vitesse de rotation au-delà de 300 Rpm n'est pas très significatif, les mêmes observations ont été relevées par Chazalviel dans ses travaux [40,90], il a trouvé que pour une vitesse de rotation de 4000 Rpm, l'amplitude de J est seulement 12 % plus grande que pour 300 Rpm.

Ces résultats ont été analysés pour obtenir l'extrapolation du courant mesuré à des vitesses angulaires infinies de l'électrode tournante. Ceci a été fait simplement en utilisant l'équation simple de Koutecky-Levich [93] :

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{J_d}$$

Lorsque les courants montrés sur la figure-5.10 sont représentés en terme de J^{-1} comme une fonction de $N^{-1/2}$ (figure [11]), nous obtenons des droites de pentes identiques. L'exploitation de la droite à $N^{-1/2} = 0$ (vitesse de rotation infinie) donne le vrai courant cinétique, J_k , qui dépend du potentiel. D'après Chazalviel cette valeur de J_k correspond à une situation dans laquelle les concentrations en surface et en volume sont identiques. Les lignes droites parallèles obtenues dans la figure-5.11, suggèrent que la limitation de diffusion est due aux mêmes espèces sur toute la gamme de potentiel [36].

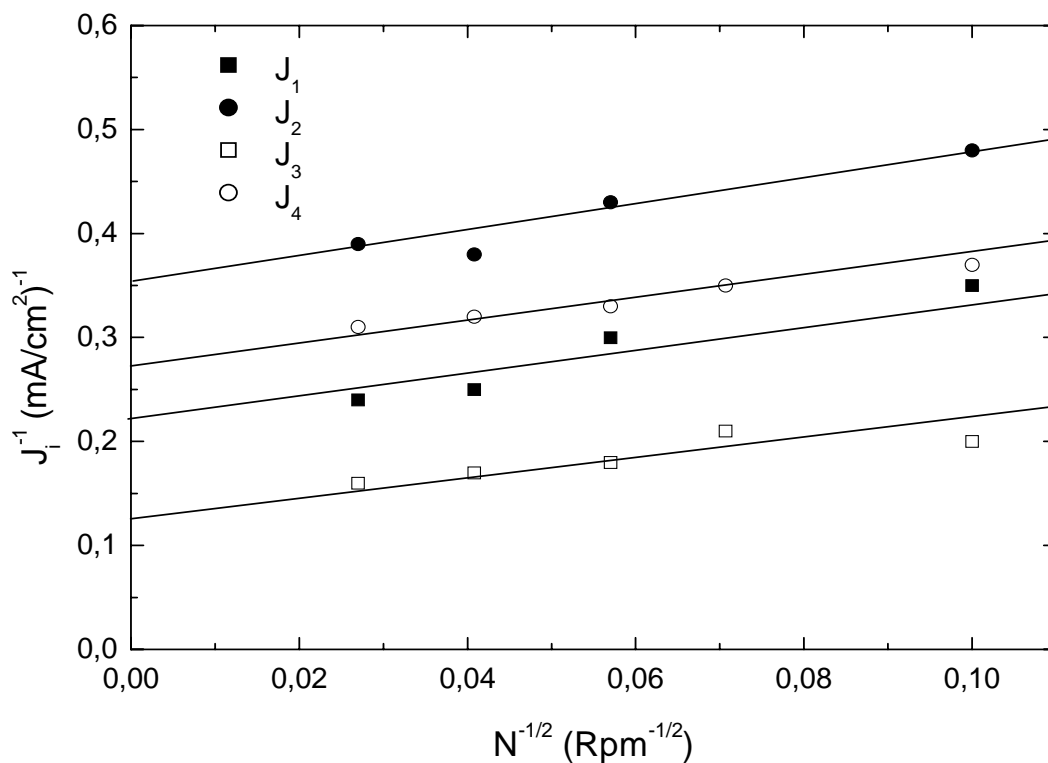
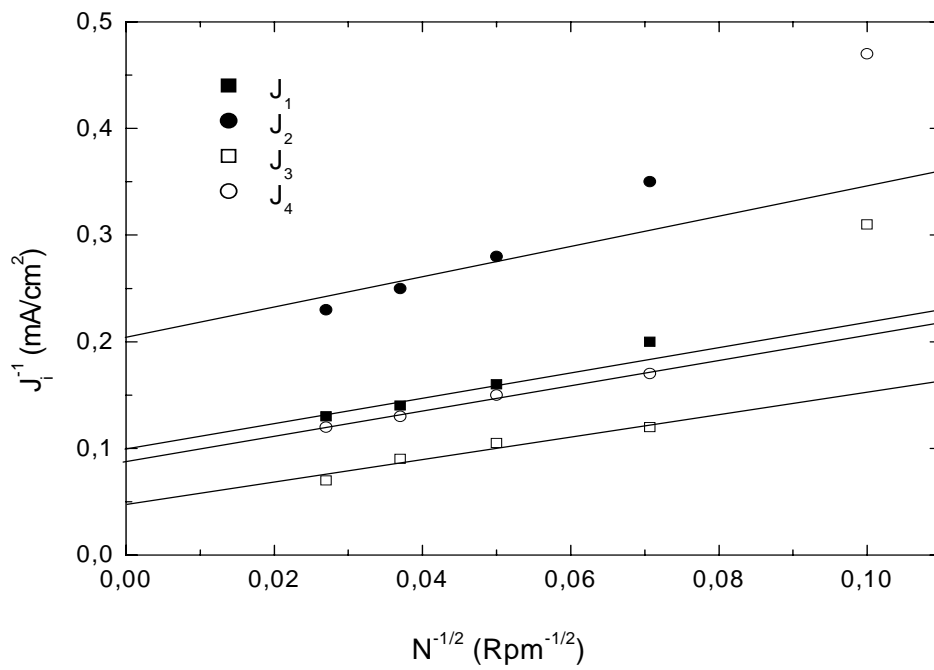


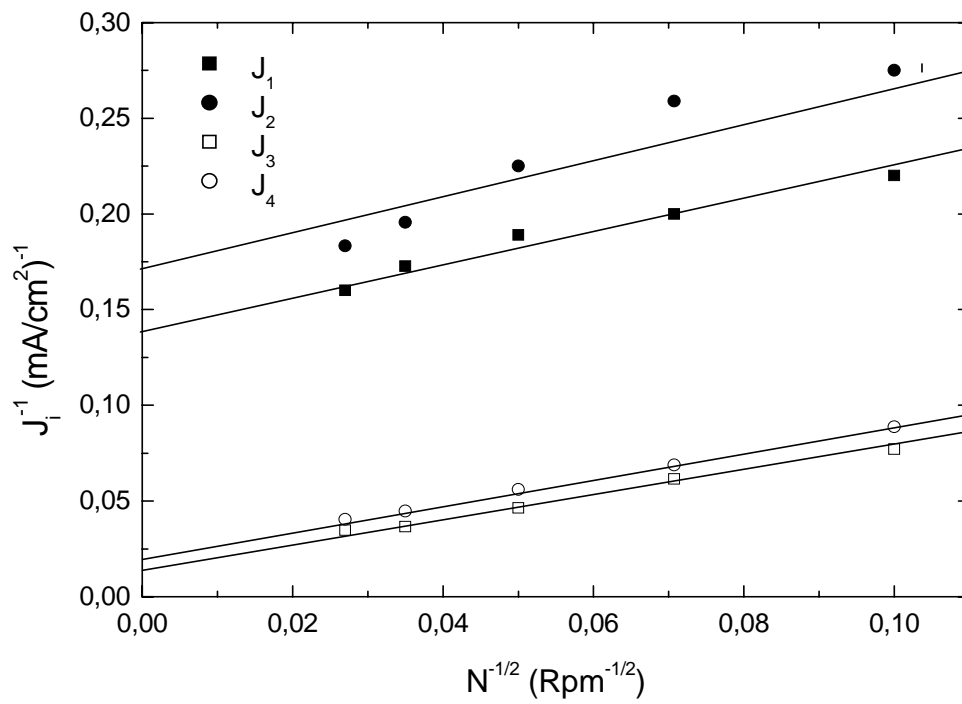
Figure-5.11 : Représentation de Koutecky-Levich pour les résultats donnés dans la figure [10].

Pour faire une étude complète nous avons remplacé l'électrode d'orientation (100) par des électrodes d'orientations (110), (111) et (113) qui ont été faites dans les mêmes conditions expérimentales. La figure-5.12 montre les courbes de J^{-1} en fonction de $N^{-1/2}$, où l'on observe une variation linéaire. De même les pentes des droites sont identiques.

(A)



(B)



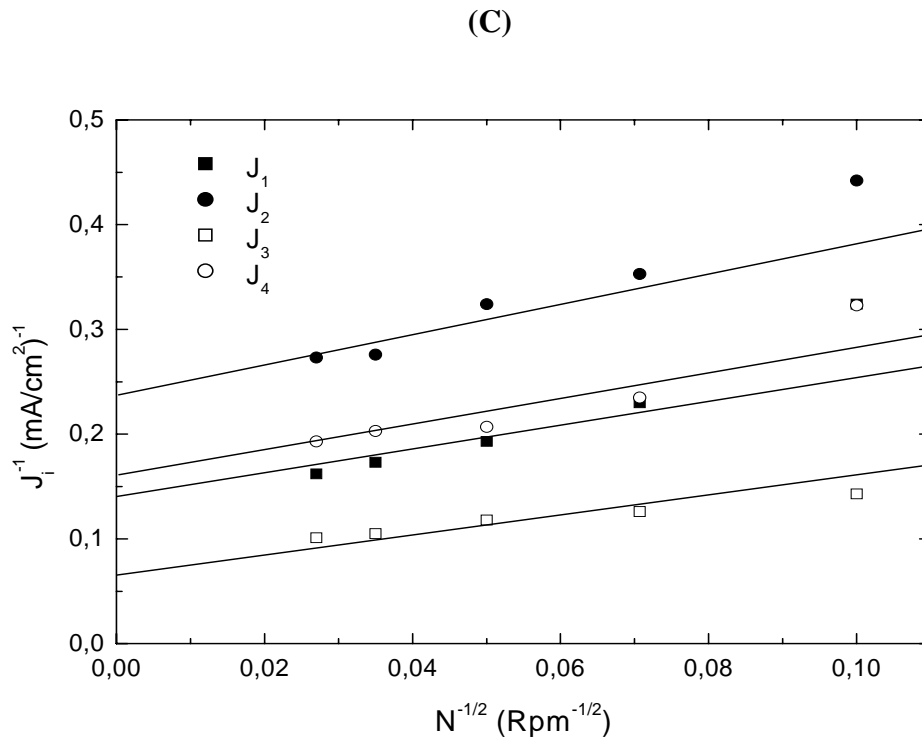


Figure-5.12 : Représentations de J^{-1} en fonction de $N^{-1/2}$ à partir des caractéristiques $J(V)$ pour des échantillons orientés (A) [110], (B) [111] et (C) [113].

Conclusion :

L'utilisation d'une électrode tournante nous a permis de séparer les contributions cinétiques et de diffusion au courant global durant la dissolution anodique de Si type-p dans des électrolytes de fluorure.

Les analyses de la contribution du courant de diffusion montrent que, pour une valeur donnée de C_F , la limitation de transport de masse est due aux mêmes espèces sur toute la gamme du potentiel [90].

4-2-2- Les voltammogrammes pour différentes concentrations :

Nous avons enrichi notre étude par d'autres investigations sur les trois orientations essentielles auxquelles nous avons déterminé l'évolution des courants avec la concentration C_F .

D'après la figure-5.13 nous avons remarqué que les densités des courants J_1 , J_2 , J_3 et J_4 pour les trois orientations cristallographiques (100), (110) et (111) augmentent avec l'augmentation de la concentration C_F . Cette variation est proportionnelle à C_F^2 .

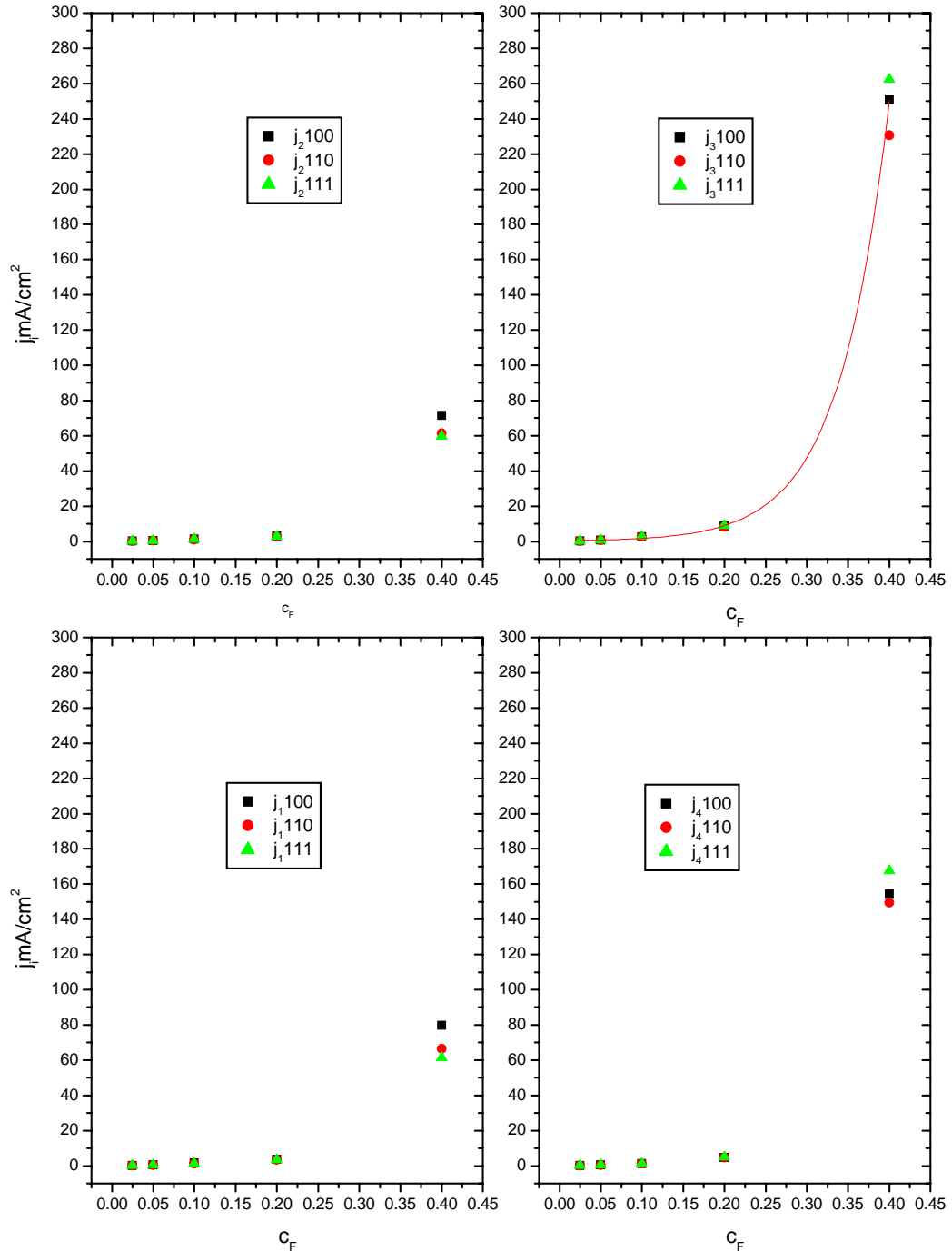


Figure-5.13 : Dépendance des densités des courants J_1 , J_2 , J_3 et J_4 avec la concentration C_F pour différentes orientations cristallographiques. Si-p ($1 \Omega.cm$), vitesse de rotation 300 rpm, vitesse de balayage de potentiel = 5 mV/sec [95].

Les observations obtenues dans notre étude montrent une similarité avec celle trouvée par Chazalviel et al [36] pour l'orientation (100). Ils signalent que cette variation est de type $J_i \propto C_F^2$ ($i = 1, 2, 3$ ou 4) pour $C_F \ll 1$ M. Pour des C_F grandes et pH faibles, la dépendance de J_2 est légèrement atténuée, un point qui a été déjà noté par Eddowes [42].

On remarque que pour $C_F = 0.4$ M, on a :

$J_1(100) > J_1(110) > J_1(111)$ et $J_3(111) > J_3(100) > J_3(110)$.

Conclusion :

De cette étude on conclue que les paramètres telles que la vitesse de balayage du potentiel, la concentration de la solution ainsi que la vitesse de rotation de l'électrode de travail influent sur la densité de courant critique (J_{crit} ou J_{PS}).

L'utilisation de l'électrode de travail tournante nous permet de séparer la contribution des courants de diffusion et cinétique du courant global.

La densité J_{PS} montre un caractère anisotrope. En effet, nous avons trouvé que l'on a trouvé que $J_{PS}(100) > J_{PS}(110) > J_{PS}(111)$, ce comportement décroissant selon les trois orientations nous renseigne sur l'évolution de la vitesse de dissolution suivant les orientations cristallographiques.

Chapitre 6 :

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES

Introduction :

Caractériser une surface à l'échelle microscopique est d'une importance fondamentale pour beaucoup de phénomènes. Il est essentiel d'acquérir une parfaite connaissance d'une surface pour comprendre les changements observés selon les conditions de réalisations et de donner quelques explications sur les mécanismes de formation du silicium poreux. Pour cela nous avons utilisé différentes techniques d'analyse de surface et d'interface par des méthodes physicochimiques.

1- ANALYSE DE LA SURFACE DU SiP A L'AIDE DE LA SPECTROSCOPIE IR

Des études par spectroscopie infrarouge ont été effectuées sur des échantillons attaqués électrochimiquement dans une solution HF/Ethanol (50/50) avec une densité de courant 10 mA/cm^2 . Les échantillons sont de résistivité de $100 \Omega \cdot \text{cm}$.

La Figure-6.1 montre deux spectres d'un échantillon p-Si, le premier est obtenu avant la polarisation et le second après polarisation durant 10 min.

Le spectre de l'échantillon traité, décrit ci-dessus, est composé d'une grande ligne de base et de différents pics vibrationnels. Un pic vibrationnel apparaît très visible dans le spectre de l'échantillon attaqué, il est dû aux vibrations d'élongation $\nu\text{-SiH}$ dans la région $2000\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$, par contre dans la région $2840\text{-}2910 \text{ cm}^{-1}$ un pic moins intense est observé dû à la vibration $\nu\text{-CH}$ provenant de contaminants organiques de surface.

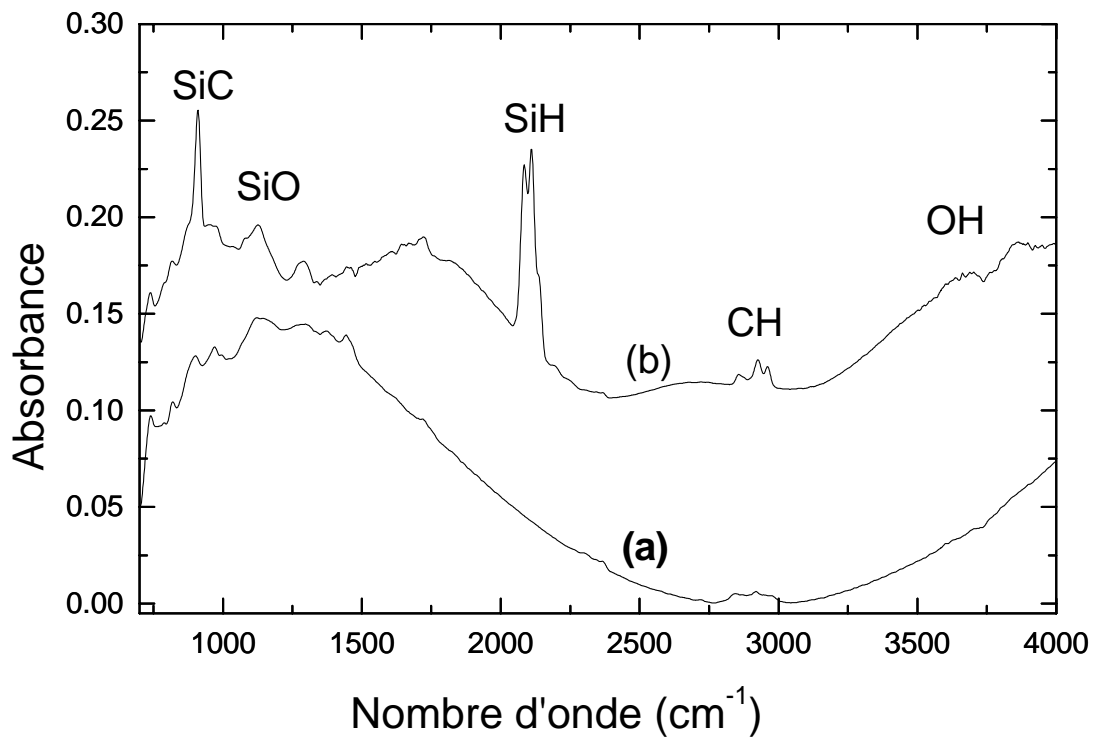


Figure-6.1 : Spectres infrarouge d'un échantillon de Si (a) avant et (b) après la polarisation pendant 10 min.

En effet, les groupements SiOH et SiO correspondant à des atomes de silicium oxydés (la formation d'un oxyde sur la surface), qui se trouvent respectivement dans les régions $3500-3700\text{ cm}^{-1}$ et $1000-1200\text{ cm}^{-1}$, sont observés sur le spectre.

Dans le but de fournir des informations complémentaires à celles trouvées ci-dessus (figure-1) on a examiné l'effet du temps de polarisation sur les liaisons Si-H, qui ont un rôle important dans le mécanisme de formation du poreux. Les échantillons découpés à partir d'une plaquette p-Si de résistivité $100\ \Omega\cdot\text{cm}$ ont été traités dans les mêmes conditions que le premier échantillon.

La polarisation des échantillons révèle nettement la présence des liaisons Si-H autour de 2100 cm^{-1} , pour les durées 2, 5 et 10 min (figure-6.2).

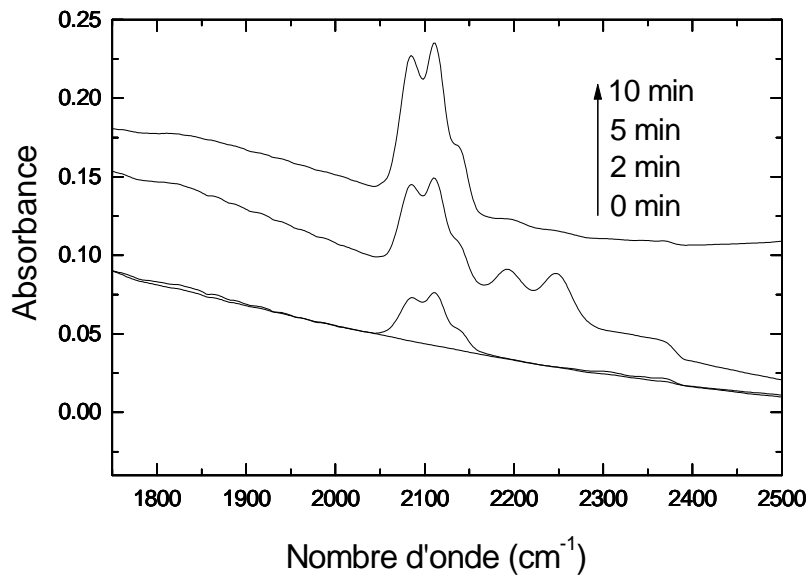


Figure-6.2 : Les spectres infrarouge obtenus pour des durées de polarisation différentes montrant la region de vibration des liaisons Si - H.

Sur la figure-6.2, on remarque que la ligne de base augmente considérablement avec la quantité de charge transférée pendant la polarisation, ceci peut être attribué à l'augmentation de la rugosité de la surface, de même, l'intensité de vibration des liaisons Si-H augmente avec le temps de polarisation. Cette augmentation avec le temps indique la formation progressive de la couche poreuse (augmentation de la surface spécifique implique l'augmentation des liaisons Si-H).

Des travaux ont été réalisés par Outemzabet et al [95] (au niveau de l'UDTS) dans le but de caractériser l'interface silicium/électrolyte par la spectroscopie IR pour une solution de $C_F = 0.05$ M et $\text{pH} = 3$ (0.025 M HF + 0.025 M NH_4F + 0.9 M NH_4Cl). Ils ont appliqué un balayage de potentiels positifs entre 0 et 1V à l'électrode de silicium p-(100), et ils ont relevé les variations de concentration des espèces O-H, Si-H et Si-O. Les spectres IR sont présentés dans la figure-6.3 où nous remarquons des changements substantiels des pics avec le balayage du potentiel anodique.

La présence des pics Si-H, O-H et Si-O est confirmée par les spectres d'absorption dans les régions $2000\text{-}2200$ cm^{-1} , $3200\text{-}3700$ cm^{-1} et $1000\text{-}1200$ cm^{-1} , respectivement.

Le pic $\nu\text{Si-O}$ correspond à la formation de SiO_2 à la surface du silicium et montre une évolution proportionnelle avec le potentiel, qui se traduit par l'évolution de la couche d'oxyde. On remarque aussi la présence du pic de déformation en ciseaux de la molécule d'eau $\delta\text{H}_2\text{O}$ à 1650 cm^{-1} avec une intensité faible, par contre celle du pic $\nu\text{Si-H}$ est intense, elle augmente avec le potentiel dans l'intervalle (0 - 0.2 V), cet intervalle correspond au régime où la densité de courant augmente très rapidement avec le potentiel dans la caractéristique courant-tension, ce qui confirme que les espèces (Si-H) s'accumulent à la surface et la formation d'un film poreux a lieu. Au-delà de 0.2 V l'intensité du pic diminue avec le potentiel. Le même comportement est observé avec les espèces O-H sur les deux intervalles du potentiel.

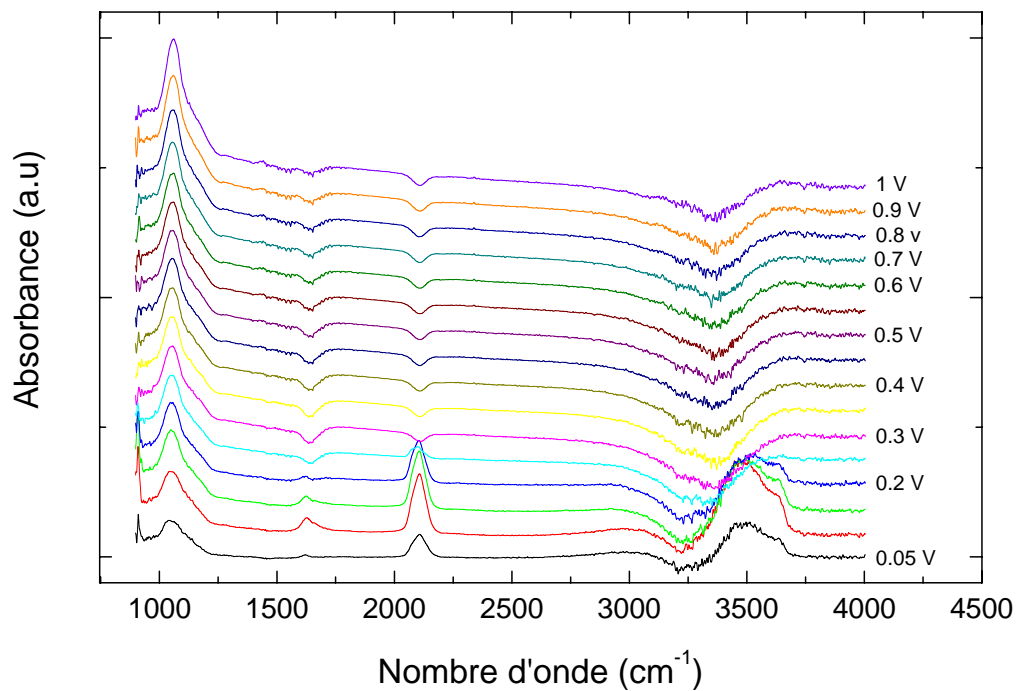


Figure-6.3 : Les spectres d'absorbance IR comme une fonction du potentiel pour $C_F=0.05\text{ M}$ et $\text{pH}=3$, d'un échantillon Si-p (100)[95].

Les spectres IR nous informent que la surface du silicium est recouverte par les liaisons Si-H et O-H, et une évolution de ces deux groupes est observée dans le premier intervalle de potentiel. L'insertion de l'oxygène entre les liaisons Si-Si est indiquée par une augmentation de l'intensité de la vibration des liaisons Si-O, ce qui nous permet de constater que dans l'intervalle du potentiel (0 – 0.2 V) le silicium se dissout dans

l'électrolyte (formation du silicium poreux avec dissolution des produits) avant qu'une couche d'oxyde de passivation (SiO_2) ne soit formée.

L'examen de la surface silicium/électrolyte pour les trois orientations principales avec la spectroscopie IR a été réalisé [95] dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Les résultats sont présentés sur la figure-6.4, qui révèle la dépendance de l'intensité des pics Si-H en fonction de l'orientation cristallographique du substrat et le potentiel de polarisation appliqué.

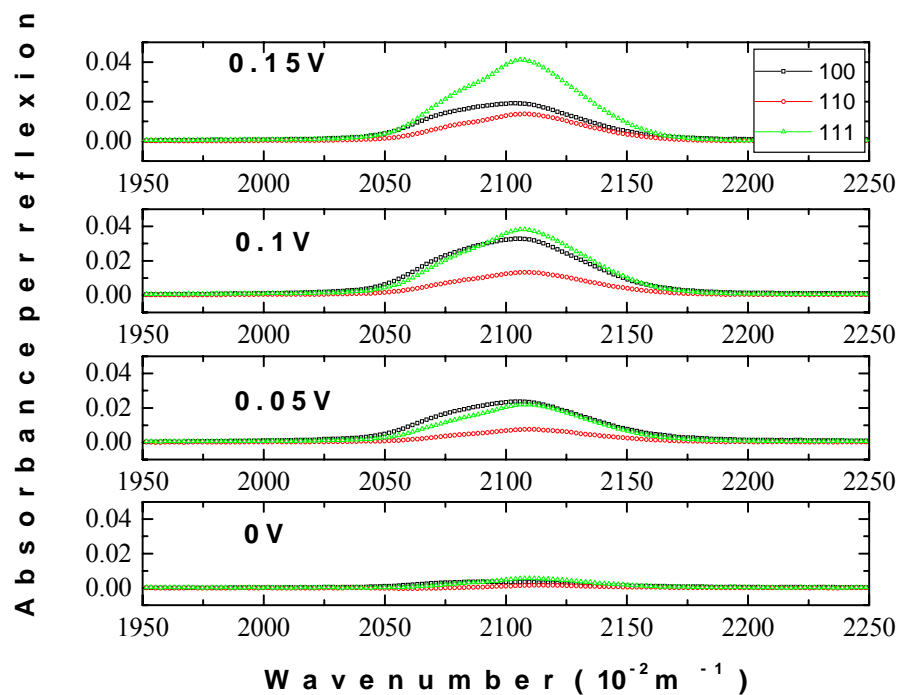


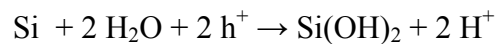
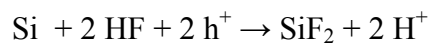
Figure-6.4 : Les spectres d'absorbance IR pour différents potentiels ($C_F=0.05 \text{ M}$ et $\text{pH}=3$), de trois échantillons Si-p (100), (110) et (111) dans la zone de vibration des liaisons Si-H [95].

De ces résultats on remarque que pour les potentiels positifs appliqués aux électrodes de Si orienté (100), (110) et (111), la concentration du monohydride (SiH) est la même pour les orientations [100] et [111] à 0.05 et à 0.1 V par contre à 0.15 V la concentration des espèces SiH sur (100) diminue alors que sur le (111) elle continue à augmenter.

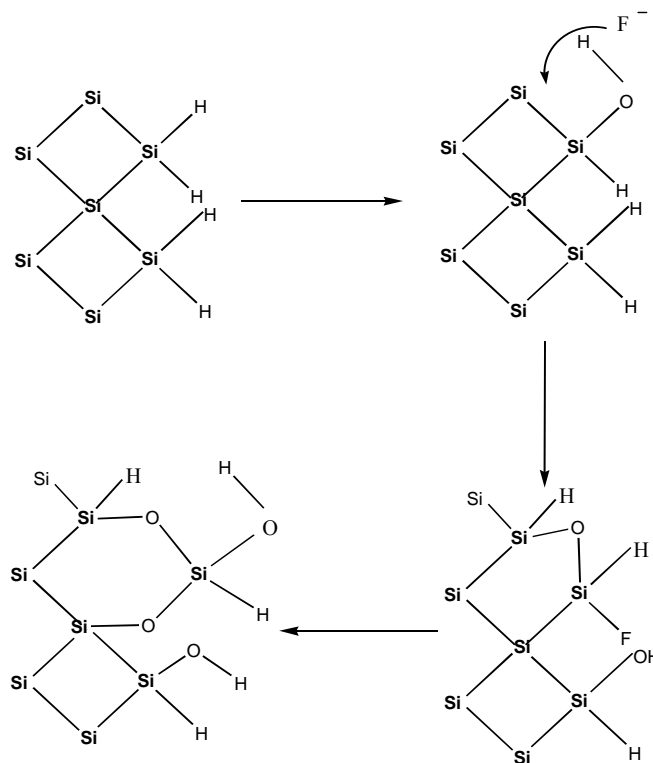
Mécanisme de formation :

Comme le montre les spectres IR, on part d'une surface recouverte par les groupements H et OH. Les spectres montrent un changement important dans l'intensité de vibration de ces deux espèces avec le balayage du potentiel anodique, qui indique l'évolution des liaisons Si-H et O-H et l'insertion de l'oxygène entre le lien Si-Si, cette insertion est indiquée par l'augmentation de l'intensité de vibration des liaisons Si-O. D'après ces observations nous pouvons suggérer que le silicium a été dissout (formation du SiP) dans l'électrolyte.

La dissolution suit les deux réactions suivantes :



On suppose que la deuxième réaction est plus dominante due à la grande concentration de H_2O , par rapport à celle du HF, dans l'électrolyte utilisé dans cette expérience. Cette grande concentration du H_2O mène à une formation favorable des liaisons Si-OH plus celles de Si-F, ce qui n'est pas le cas dans des électrolytes concentrés en HF.



Toutes ces réactions sont plus favorables sur le plan (100) qui a deux liaisons pendantes par atome de silicium par contre le plan (111) a une seule liaison pendante par atome c-à-d le F^- ou OH^- doit affaiblir trois liaisons arrière au lieu de deux.

2- LA MORPHOLOGIE DE LA COUCHE MACROPOREUSE

Afin d'étudier la morphologie de la couche macroporeuse nous avons pris deux échantillons p-Si (100) et (111) ayant une résistivité de $100 \Omega \cdot \text{cm}$, polarisés à $+0.25 \text{ V}$ dans une solution de HF à $C_F = 0.1 \text{ M}$ et $\text{pH} = 3$, durant 24 h. L'observation au MEB a révélé la présence de deux morphologies différentes.

En vue plane, figure-6.5, on observe la formation des macropores sur le substrat (100) de forme carrée avec des coins arrondis et de diamètre moyen $6 \mu\text{m}$, par contre sur le (111) on n'a pas obtenu de pores, seulement une surface attaquée qui a donné une structure homogène sur toute la surface.

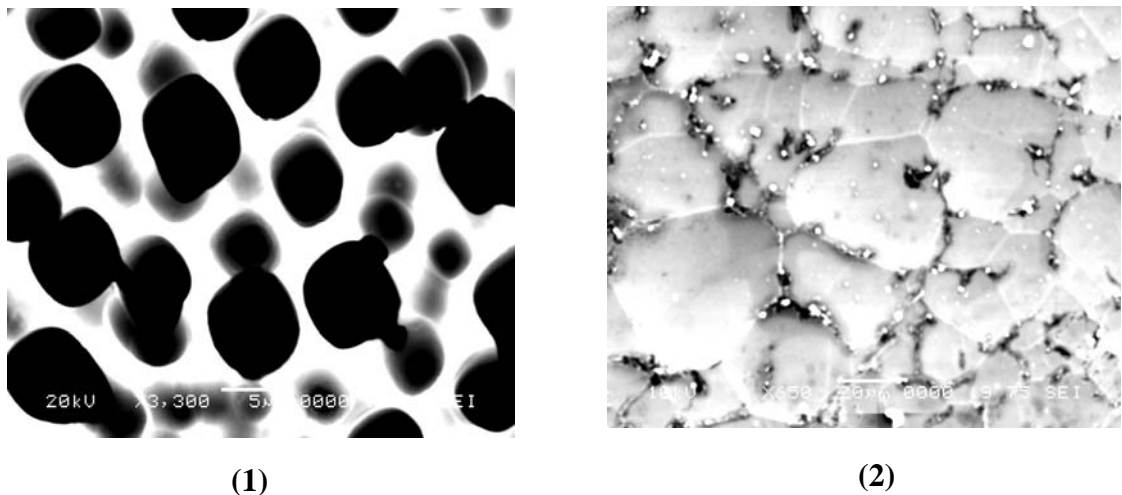


Figure-6.5 : Observations au MEB en vue plane de deux échantillons Si-p (1) Si-p (100), (2) Si-p (111).

L'observation en vue transversale de l'échantillon (100) est obtenue en clivant ce dernier. Les macropores observés sont perpendiculaires à la surface, de profondeur généralement régulière de $74 \mu\text{m}$ en moyenne et le fond du pore est pointu (figure-6.6).

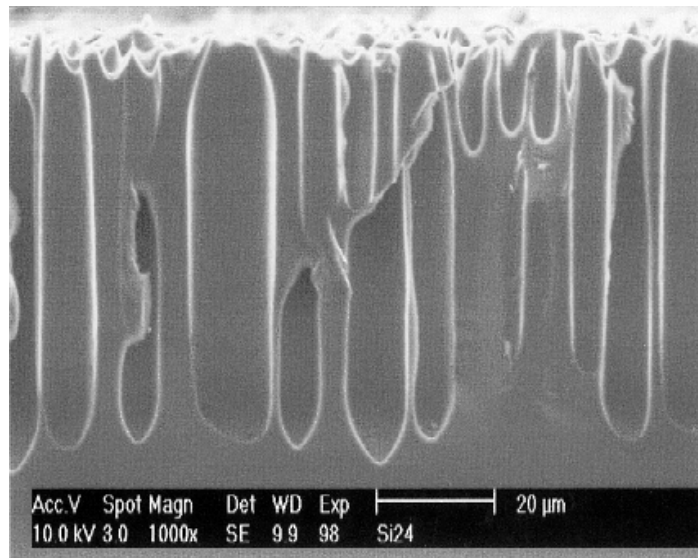
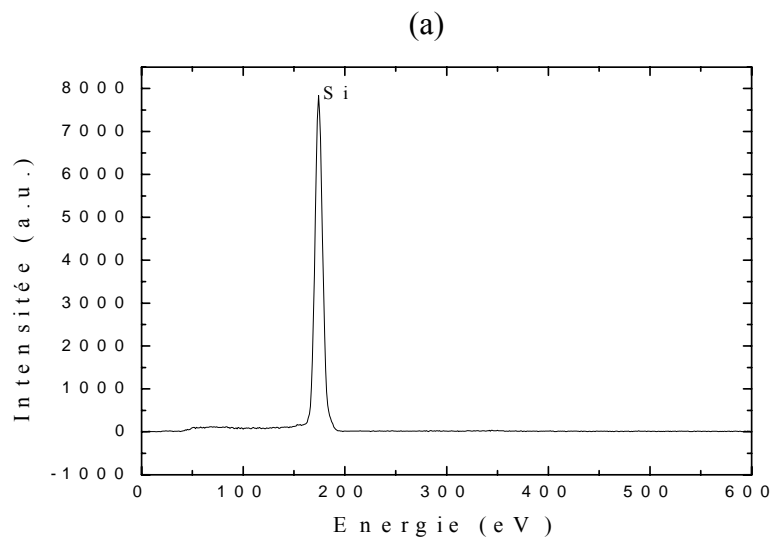


Figure-6.6 : Observation au MEB en vue transverse de Si-p (100).

Des microanalyses sont effectuées sur la surface de ces deux échantillons à l'aide du MEB. Les spectres EDS relevés sont montrés sur la figure-6.7, ils nous permettent de faire des analyses qualitatives. Nous remarquons la présence d'un pic intense sur les deux spectres qui caractérise l'élément Si. Un pic très faible est observé sur le Si (111), il représente l'oxygène dû à la couche d'oxyde qui se forme au cours de la dissolution électrochimique du silicium.



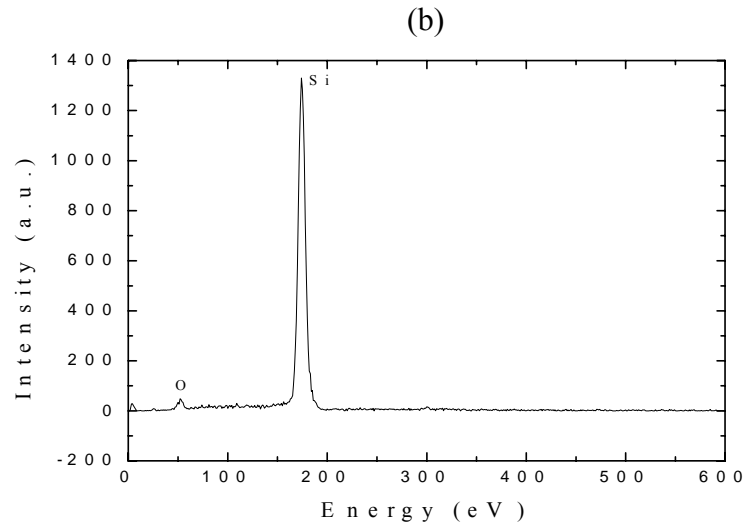


Figure-6.7 : Spectres EDS du silicium type *p* attaqué dans les conditions précédentes. (a) Si (100), (b) Si (111).

Modèle de formation :

Lehmann et Rönnebeck [6] ont proposé un modèle pour la formation de macropores sur une électrode de silicium anodisée dans une solution de HF.

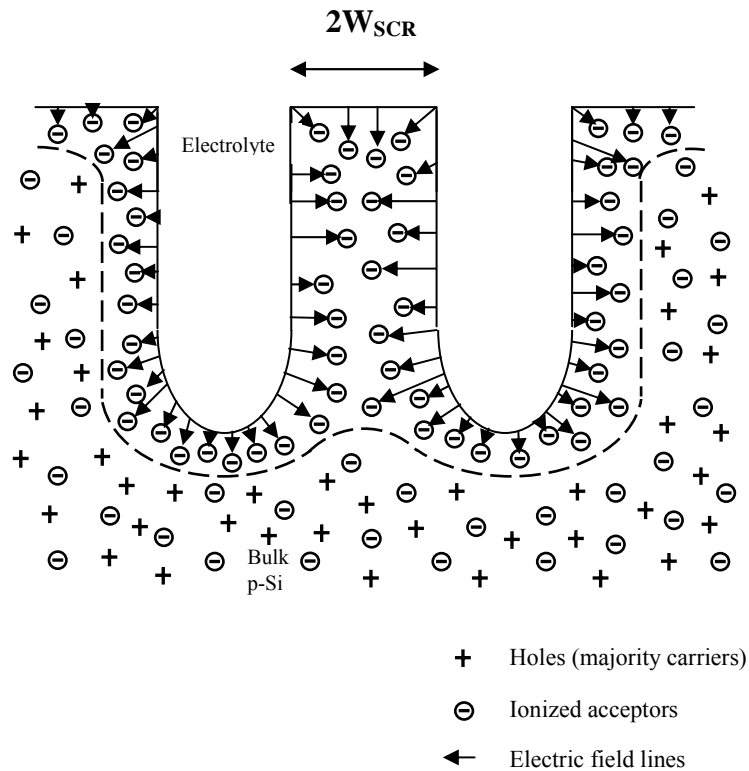


Figure-6.8 : Schéma de la distribution des charges en équilibre et le champ électrique autour des pores dans une électrode semi-conducteur type-*p* [6].

Du fait qu'une électrode de silicium anodisée dans le HF se comporte comme une diode Schottky, la formation des macropores sur les substrats de type-p peut être comprise comme une conséquence des mécanismes de transfert de charge dans la diode Schottky si elle est appliquée à une interface non-planaire.

Selon le modèle, la formation des macropores est due à l'augmentation de la densité de courant de diffusion aux bouts des pores, comparée aux surfaces plates. L'origine de cette augmentation est la géométrie du bout du pore, qui produit un minimum de la largeur de la ZCE (ou SCR), au bout et par conséquent il y a un gradient de concentration maximum.

Les murs du pore deviennent passivés contre la dissolution si leurs épaisseurs diminuent à deux fois la largeur ZCE, parce que les murs seront déplétés en trous (qui initient le processus de dissolution), ce qui implique une propagation au fond des pores (figure-6.8) et d'après le modèle, la largeur de la zone de charge d'espace (ZCE) varie avec la densité du dopage.

3- PROPRIETES OPTIQUES

3-1- La réflexion totale :

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de Si-p orienté (100) et de résistivité de 100 Ω .cm. Trois échantillons ont été étudiés après polarisation à différentes durées (ou formation du poreux). Le silicium massif poli miroir a été pris comme échantillon de référence.

Les spectres de réflexion totale de ces quatre échantillons sont reportés sur la figure-6.9.

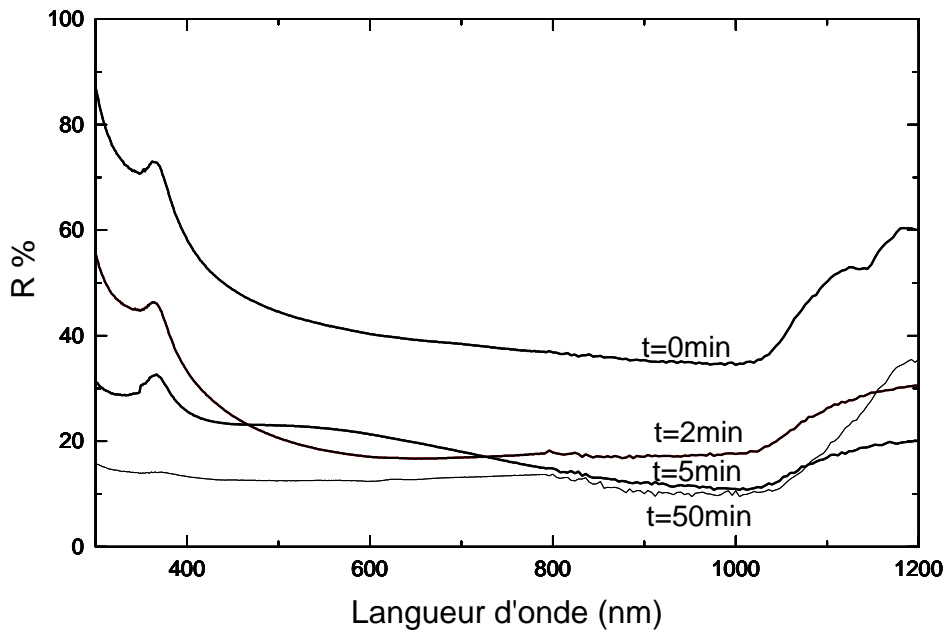


Figure-6.9 : Réflexion totale d'un échantillon Si-p (100) Dans une solution 50/50 (HF/Ethanol) pour $t=0, 2, 5, 50$ min.

A partir de la figure-6.9 on constate les points suivants :

- La réflexion totale du silicium massif poli miroir est entre 45 et 35%, dans la gamme de 500 à 1000 nm.
- Après l'attaque électrochimique à une densité de courant de 10 mA/cm^2 et pour des durées d'attaque différentes, nous avons remarqué que les spectres ont la même allure que le spectre de référence (silicium massif non attaqué).
- La réflexion totale du silicium poreux diminue avec l'augmentation du temps de polarisation. La valeur la plus faible est obtenue pour l'échantillon qui a été attaqué le plus longtemps. Pour des temps d'attaque de 2, 5, 50 min, on a obtenu dans le domaine visible des valeurs de la réflexion totale moyenne de 20, 15 et 10 %, respectivement.

- L'augmentation de la réflexion au-dessus de 1000 nm correspond à la région de l'énergie de la bande interdite du silicium [71].

Discussion :

La valeur très faible constatée dans le spectre de la réflexion totale du silicium poreux, est due à la rugosité de la surface conduisant à un rendement de collecte élevé des photons sur la surface par effet de piégeage de la lumière qui semble plus efficace dans les petits macropores.

La réflectivité de la double couche est réduite par rapport à celle du c-Si dans un large domaine de longueurs d'ondes 450-1200 nm à cause de la diminution de l'indice de réfraction du SiP qui est un milieu effectif formé de Si et d'air [72].

Nous avons retrouvé que la réflexion totale d'un échantillon Si-p polarisé dans une solution de $C_F = 0.1$ M pendant 3 h avec un potentiel $V = 0.25$ V est égale à 30 %.

3-2- Indice de réfraction :

Comme on l'a vu au chapitre 2, l'indice de réfraction (n) est un élément essentiel pour la conception des couches antireflets. Pour cela nous avons tenté de faire une mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie (ELX02-C) d'un échantillon de SiP réalisé à partir de Si-p polarisé dans une solution de $C_F = 0.1$ M avec un potentiel $V = 0.25$ V pendant 2 heures. Sa porosité $P = 40$ %.

L'indice de réfraction du SiP est intermédiaire entre celui de Si massif ($n_{c-Si} = 3,85$ à 640 nm), et celui de l'air ($n_{air} = 1 \neq F(\lambda)$). La mesure est basée sur le modèle du milieu effectif dans l'approximation de Bruggeman [67]. Dans ces conditions nous avons trouvé que la valeur de l'indice de réfraction (la partie réelle de l'indice) $n = 1.93$ pour une longueur d'onde $\lambda = 640$ nm et le coefficient de d'extinction (la partie imaginaire) $k = 6 \times 10^{-4}$ ($\Delta = 55^\circ.03$ et $\Phi = 32^\circ.52$). Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Pickering et al [69].

Conclusion :

La formation du silicium a lieu grâce à une réaction électrochimique à la surface du silicium. Les défauts, atomes dopants, sont des sites préférentiels pour l'initiation de l'attaque électrochimique.

L'analyse des données de la spectroscopie infrarouge fournit des informations complémentaires sur le mécanisme de formation Si poreux. Un mécanisme de formation des pores a été proposé en se basant sur le fait que l'hydrogène est présent à la surface du silicium durant l'attaque, induisant des microdéfauts qui par la suite conduisent à une dissolution du Si par la formation de SiOH et enfin SiO₂. Il a été observé que la concentration des espèces SiH et SiOH sur la surface dépend du potentiel appliqué et de l'orientation cristallographique du substrat.

La morphologie des pores montre aussi une dépendance de l'orientation cristallographique du substrat. Par ailleurs, il a été observé que les pores ne peuvent pas se former sur un substrat de p-Si (111).

Grâce à la formation d'une couche poreuse sur le Si, les propriétés optiques de la double couche SiP/p-Si sont remarquablement améliorées. Ainsi, une valeur moyenne de la réflexion de l'ordre de 10 % a été mesurée. Ces propriétés optiques du SiP peuvent être utilisées dans la réalisation de couches antireflets dans les cellules photovoltaïques.

Chapitre 7 :

LA PREDICTION DE LA FORME DU FOND DU PORE

Introduction :

La détermination expérimentale de la vitesse de dissolution suivant certaines directions n'est pas toujours facile et demande beaucoup d'essais, vu la difficulté d'obtenir des orientations d'ordre supérieur telles que $\langle 113 \rangle$, $\langle 411 \rangle$,etc.

Durant l'étape précédente nous avons tenté de révéler les plans autres que le (100), par clivage du substrat Si de type p, orienté [100], suivi d'un polissage de ces plans. Mais nous n'avons pas pu déterminer de façon précise les orientations des substrats ainsi clivés et polis. Cependant les résultats ont montré que la densité de courant électrochimique relevée sur ces derniers était inférieure à celle du substrat de silicium (100). A partir de ces résultats nous avons calculé les vitesses de dissolution correspondantes à chaque orientation.

Dans cette partie du travail nous avons mesuré la vitesse de dissolution anodique de Si-p, sur le premier plateau de polissage en utilisant le même électrolyte et dans les mêmes conditions expérimentales, pour différentes orientations cristallographiques du silicium. Il s'agit d'une méthode qui permet d'effectuer une attaque électrochimique et des mesures de vitesses de dissolution de toutes les orientations cristallographiques en une seule expérience.

1)- MESURE DE LA VITESSE DE DISSOLUTION

Dans cette partie le paramètre le plus important à déterminer est l'orientation cristallographique, car on a besoin de plusieurs valeurs de vitesses selon différentes

orientations, pour cela on a choisi de faire ces mesures sur un substrat orienté [110] (les étapes de préparation sont décrites dans le chapitre 4).

La figure-7.1 montre le tracé de la profondeur dissoute en fonction de l'angle d'orientation cristallographique qui a une direction perpendiculaire à la direction [110].

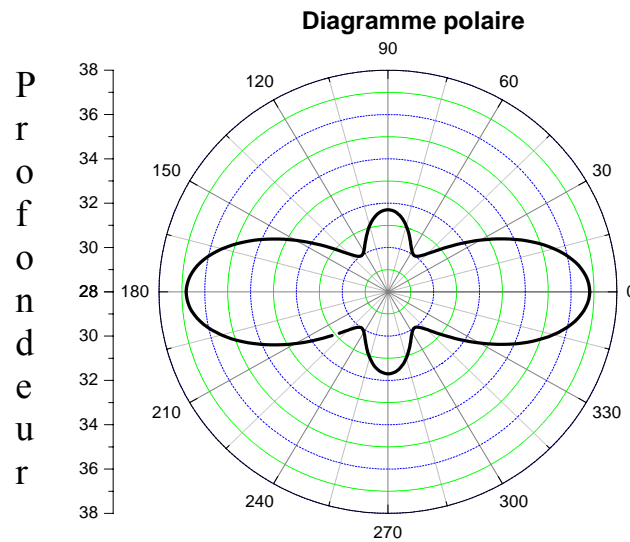


Figure-7.1 : Les profondeurs des pores (μm) tracées en fonction de l'angle de l'orientation θ à partir d'un échantillon orienté [110].

Le tracé correspond à une dissolution de 46 h et 30 min de Si dans une solution de $C_F = 0.05\text{M}$ et $\text{pH}=3$, à un potentiel de $+0.25\text{ V}$ et une vitesse de rotation de 300 Rpm. La profondeur de la couche macroporeuse est mesurée par une micro-aiguille avec laquelle on a balayé la totalité du contour pour relever les profondeurs des surfaces attaquées.

Les résultats présentés sur la figure-7.1 révèlent visiblement la variation de la profondeur dissoute en fonction de l'orientation cristallographique, tel que $R(\theta)$ étant la profondeur suivant la direction cristalline repérée par l'angle θ .

On remarque que ce diagramme à une symétrie quadratique, cette symétrie est corrélée aux propriétés de symétrie cristalline du monocristal. La présence de 4 minimums est visible sur le diagramme, ils sont situés respectivement à 55° , 125° , 234° et 306° et de deux maximums situés à 0 et 180° .

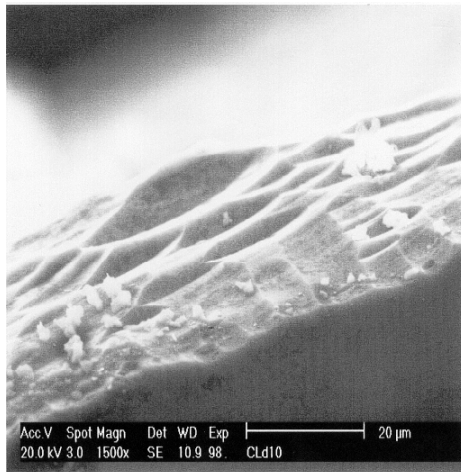
Les plans (111) présentent une particularité comparés aux autres plans, ces plans sont les plus denses, ils présentent une vitesse de dissolution la plus faible et ce dans plusieurs solutions chimiques. Dans le cas des solutions fluorhydriques, le plan (111) a la vitesse la plus lente et le (100) la plus rapide. Ce qui nous permet de repérer les deux maximums (de vitesses) situés à $\theta=0$ et 180° , par la direction $\langle 100 \rangle$ et les minimums de vitesses aux directions équivalentes à $[111]$. Pour $\theta = 90^\circ$ et 270° sont les directions équivalentes à $[110]$.

Dans ce type de mesure, on parle généralement de rapport d'anisotropie, ce rapport est un rapport de la vitesse de dissolution du plan cristallographique désiré sur la vitesse de dissolution la plus faible (lente) qui est celle du plan (111). Ce rapport égale 1,23 pour (100)/(111) et 1,06 pour (110)/(111).

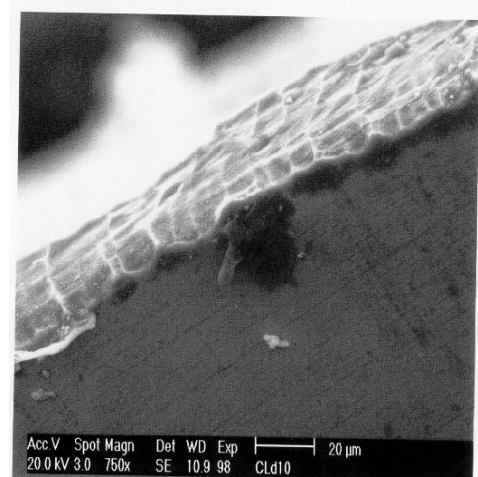
2)- Etude morphologique :

Les morphologies produites après l'attaque électrochimique du contour de l'échantillon orienté $[110]$ sont examinées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). Une référence doit être mise sur ce contour pour connaître l'angle de décalage auquel la photo MEB est prise.

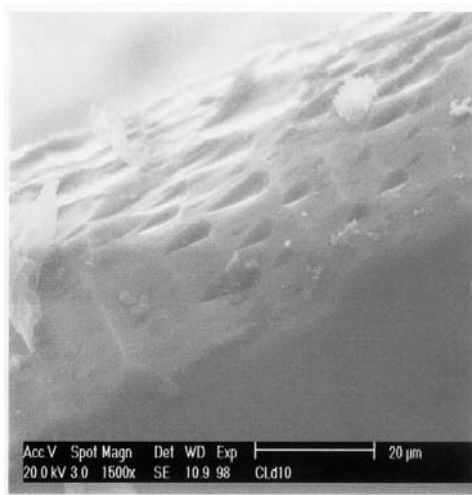
La figure-7.2 montre les photos correspondantes à chaque région observée avec l'angle de décalage par rapport à la référence. On remarque que la morphologie évolue lorsqu'on change θ , car il y a des plans sur lesquels la formation des macropores est observée telle que la figure-7.2(c) les autres figures montrent des structures homogènes sur la surface, visibles à l'échelle macroscopique, comme par exemple des escaliers sur la figure-7.2(d,f) ou des pyramides sur la figure-7.5(g).



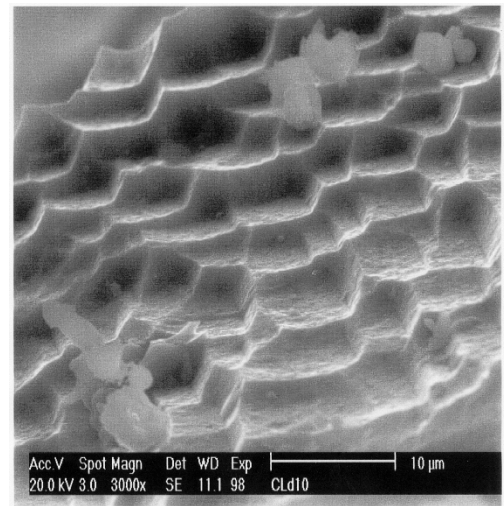
a) $\theta = (-7^\circ)$



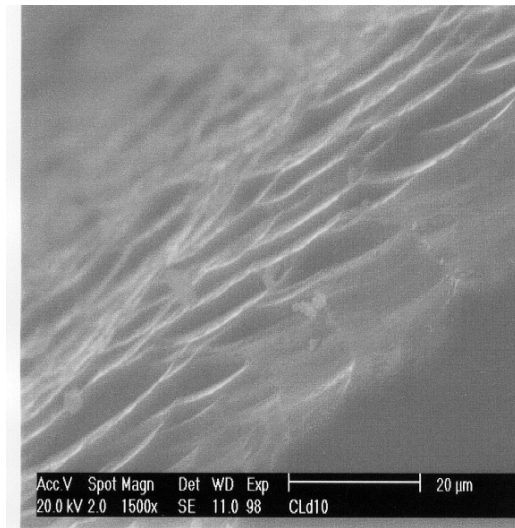
b) $\theta = (0^\circ)$



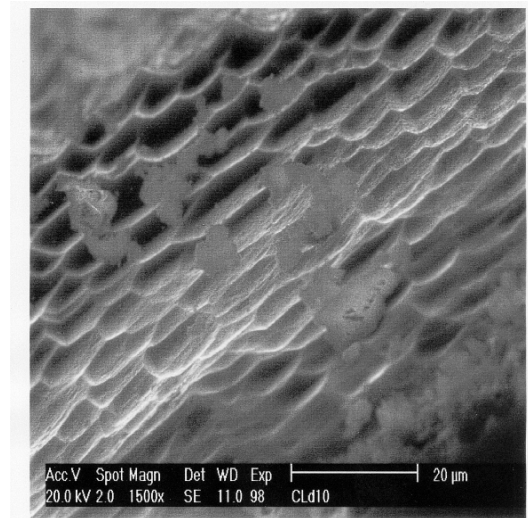
c) $\theta = (7.8^\circ)$



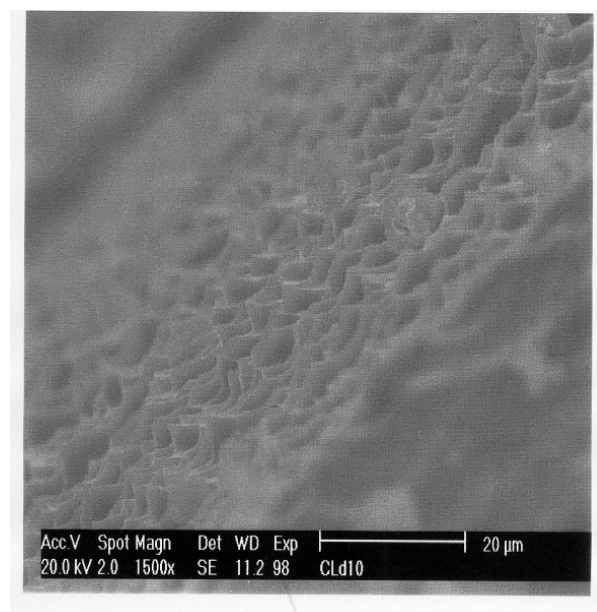
d) $\theta = (20.8^\circ)$



e) $\theta = (36.1^\circ)$



f) $\theta = (56.9^\circ)$



g) $\theta = (90.2^\circ)$

Figure-7.2 : Photos du MEB du contour d'un échantillon orienté [110].

Discussion :

L'anisotropie observée à partir des mesures des vitesses d'attaque (ou de profondeurs des pores) ou de morphologie de la surface attaquée a été l'intérêt de plusieurs chercheurs, il n'y a à ce jour aucun modèle qui permet de prévoir le taux de dissolution en fonction de l'orientation des surfaces cristallines.

Pour expliquer ce caractère anisotrope, certains auteurs ont proposé de corréler la vitesse d'attaque à la densité des liaisons pendantes des différentes surfaces, densité qui varie en fonction de l'orientation cristalline comme le résume le tableaux suivant dans le cas du silicium.

Plan	Densité (cm ⁻²)	Densité relative	Rapp.anisotrope.
(100)	$4/a^2$	1.73	1.23
(110)	$4/(a^2 \sqrt{2})$	1.22	1.06
(111)	$4/(a^2 \sqrt{3})$	1	1

Cependant cette dernière interprétation n'est pas totalement satisfaisante puisque les rapports d'anisotropie trouvés expérimentalement ne sont pas en accord avec la densité relative et ces rapports varient en fonction de la solution chimique utilisée et sa concentration [97].

Smith et Collins [35] ont expliqué la grande vitesse observée sur les plans {100} à la géométrie favorable de ces plans pour une configuration divalente avec deux liaisons dirigées vers la solution, alors que sur le (111) et (110) il y a une seule liaison dirigée vers la solution.

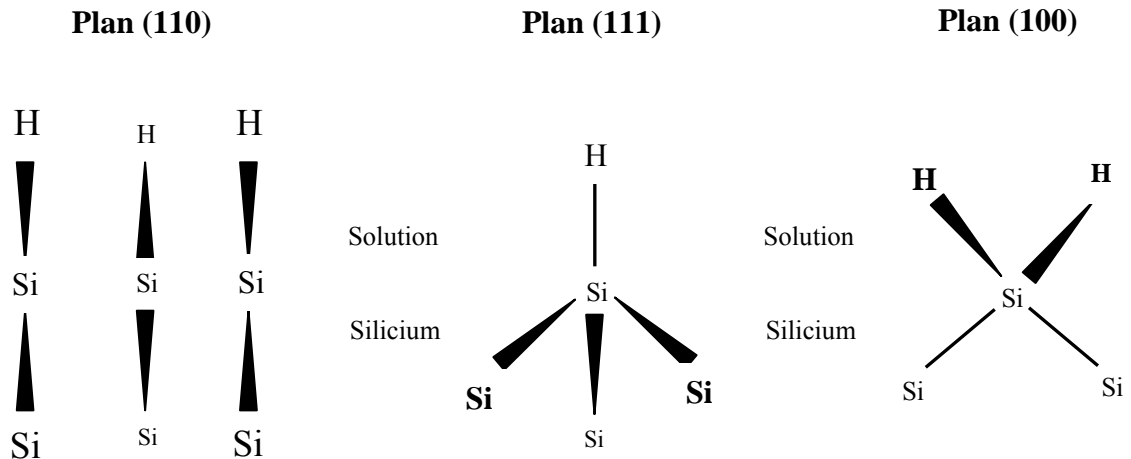


Figure-7.3 : Orientation des liaisons du silicium en fonction de l'orientation cristallographique de la surface. Les schémas sont dessinés selon la représentation de Fischer. D'après [35]

D'après le processus de dissolution proposé par Lehmann [39], les liaisons Si-H de la surface sont substituées par les liaisons Si-F avec consommation d'un porteur de charge par liaison. Les liaisons de fluor vont affaiblir les liaisons arrières du silicium pour qu'ils puissent être cassées. Cet effet est plus fort pour les surfaces {100}, parce que deux atomes F polarisent deux liaisons arrières de Si. Par contre pour les surfaces {111} seulement un atome F polarise trois liaisons arrières de Si.

Christophersen et al [98] ont corrélé cette anisotropie avec la passivation des murs du pore qui a un comportement anisotrope (La réaction des liaisons pendantes avec H tend à passiver la surface), car la vitesse de passivation est rapide sur {111} et lente sur le {100} puisque le nombre des liaisons pendantes qui doivent être passivées est plus nombreux sur le {100} que sur le {111}, ainsi les surfaces {100} vont se dissoudre préférentiellement [64].

3)- PREDICTION DE LA FORME DE FOND DU PORE

La méthode adoptée est celle de Wulff-Jaccodine [11], qui utilise des plans cristallographiques qui se déplacent avec une vitesse connue (valeur expérimentale). A chaque point sur la surface initiale, un plan tangent est déplacé à l'intérieur par une

distance égale à la vitesse appropriée multipliée par le temps. La forme finale de l'attaque est l'enveloppe de tous ces plans.

Dans ce but on a écrit un programme qui nous permet de tracer les plans correspondants aux normales, qui ne sont que les vitesses multipliées par le temps d'attaque suivant la direction corrélée à la vitesse. Le schéma suivant nous permet de mieux comprendre cette partie.

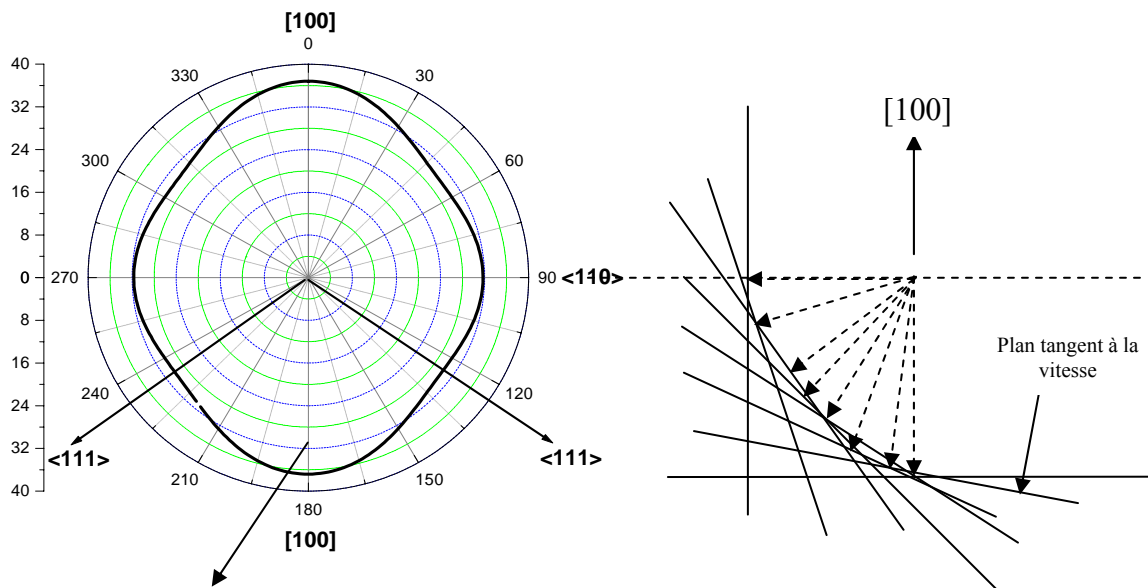


Figure-7.4 : Schéma du tracé des plans tangents à chaque vecteur de vitesse selon toutes les directions cristallographiques présentes dans le demi-espace.

3-1)- Détail du programme :

Le petit programme qui nous a permis de tracer les normales aux plans dissouts est écrit en langage "C++ Builder 5".

Les valeurs de vitesses sont modélisées par une formule empirique :

$R(\theta) = A + B [\cos^4\theta + (1/2) \sin^4\theta]$ ($A = 26,594$ et $B = 10,215$) par comparaison avec la courbe expérimentale déterminée à l'aide du logiciel Matematica. Cette dernière nous permet d'introduire directement ces valeurs dans notre programme.

Le programme que nous avons écrit est très simple, car à partir du diagramme des vitesses en coordonnées polaires (présentées par des vecteurs), nous avons tracé les normales de

chaque vecteur $R(\theta)$, (θ indique l'orientation cristallographique de chaque plan). L'attaque est faite sur le demi-espace du solide (substrat) ce qui signifie qu'on a besoin seulement de la moitié du diagramme, ainsi nous avons pris seulement les vitesses situées entre $(-\pi/2)$ et $(+\pi/2)$. De plus, on a fait tourner le diagramme pour que la direction [100] (qui correspond à l'angle $\theta = 0$) soit dirigée vers le haut qui présente aussi la direction de l'orientation du substrat [100].

Selon le mécanisme réactionnel, la dissolution est limitée latéralement à cause de la déplétion en trous dans les murs.

Les conditions expérimentales, telles que la densité de courant de polarisation, la concentration de la solution et sa composition chimique...etc, influent sur les valeurs des vitesses d'attaque et sur leurs rapports d'anisotropie, ce qui implique un changement de la forme du diagramme des vitesses en coordonnées polaires, ce qui induira un changement de la forme finale du fond de pore.

Les équations introduites dans le programme sont les suivantes :

- La formule empirique $R(\theta) = 26,594 + 10,215 \left[\cos^4 \theta + \left(\frac{1}{2} \right) \sin^4 \theta \right]$, donne les vitesses selon chaque direction.
- Les plans tangents aux vecteurs vitesses en deux dimensions sont des droites. Selon les formules mathématiques, une droite de pente m et qui passe par un point $A(x_0, y_0)$, son équation et sous la forme :

$$(Y - y_0) = m.(X - x_0) \Rightarrow Y = m.X + (y_0 - m.x_0)$$

$$Y = a.X + b$$

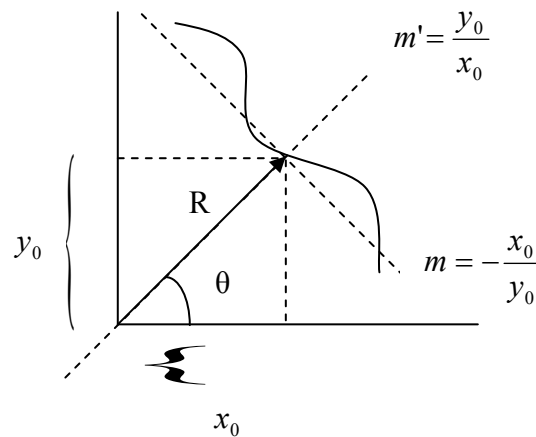
- Deux droites perpendiculaires de pentes m et m' vérifient l'égalité suivante :

$$m \times m' = -1$$

- Pour passer des coordonnées polaires aux coordonnées cartésiennes, on a appliqué les deux relations suivantes :

$$\begin{cases} x = R \cdot \cos \theta \\ y = R \cdot \sin \theta \end{cases}$$

Chaque vecteur sur le diagramme polaire à une pente égale à la coordonnée y_0 sur la coordonnée x_0 . La tangente perpendiculaire au vecteur à son extrémité (en 3D le vecteur présente la normale du plan) à une pente $m = -x_0/y_0$.



Dans ce cas l'équation de la droite qui a une pente $m = -x_0/y_0$ et qui passe au point $A(x_0, y_0)$ est sous forme :

$$Y = \left(-\frac{x_0}{y_0} \right) X + \left(y_0 + \left(\frac{x_0}{y_0} \right) x_0 \right)$$

3-2)- Le programme pour le tracé du profil :

```
float x,y,Y,r,c,X,j,i;          /*déclaration des variables*/
```

```
for (float i= -1.6;i<1.6;i+=0.05) /* l'intervalle des angles en radian allant
de +90° jusqu'à - 90°, d'un pas de 2.8° */
```



```

for (float j=0;j<539;j+=1)

r=26.594+10.215*( pow(cos(i),4) + (1/2)*(pow(sin(i),4)) );    /*formule du diagramme*/

x=r*cos(i);        /*coordonnée x*/

y=r*sin(i);        /* coordonnée y */

X=j;

Y=d*X+c;          /*Equation de la tangente*/

Avec :          d=(-x/y)  et  c=-d*x+y ;

if (Y>=150)

m1->Canvas->LineTo(X,Y); /*tracé graphique des normales */

```

L'exécution de ce programme nous a donné le profil final du fond de pore qui est montré sur la figure-7.5.

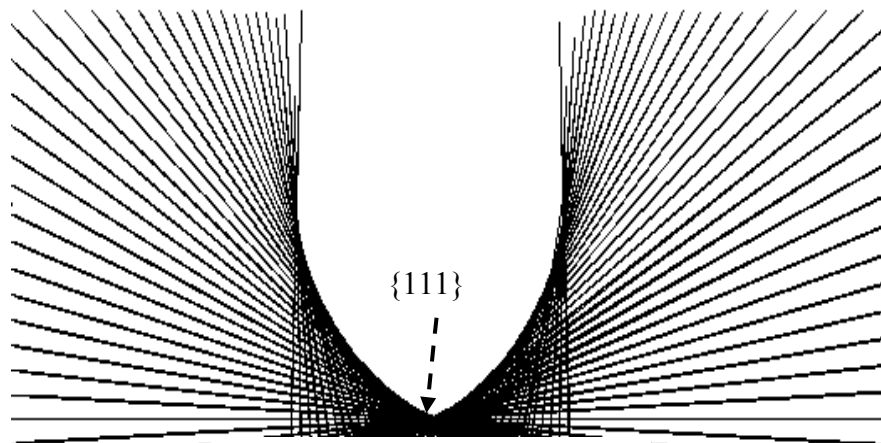


Figure-7.5 : Profil final après l'attaque électrochimique du p-Si obtenu par simulation.

Cette forme montre la morphologie du fond de pore après un certain temps d'attaque, la forme pointue est due aux minimums (ou cusps) qui se trouvent sur le diagramme de vitesse et qui présente la vitesse la plus lente (la vitesse du plan $\{111\}$).

D'après Shaw [75] les minimums contribuent le plus à la forme finale, cependant, les régions adjacentes aux minimums peuvent aussi avoir des effets significatifs, c'est le cas de notre présent travail dont la vitesse minimum observée aux plans $\{111\}$ nous a permis d'avoir le bout pointu, et les régions adjacentes sur les plans $\{111\}$ qui ont des vitesses voisines de la vitesse minimum ont donné des formes arrondies près du bout du fond du pore (prés de la pointe) (figure-7.5).

Dans le but de comparer ce résultat avec le profil trouvé expérimentalement, on présente sur la figure-7.6 les deux profils, simulé et expérimental.

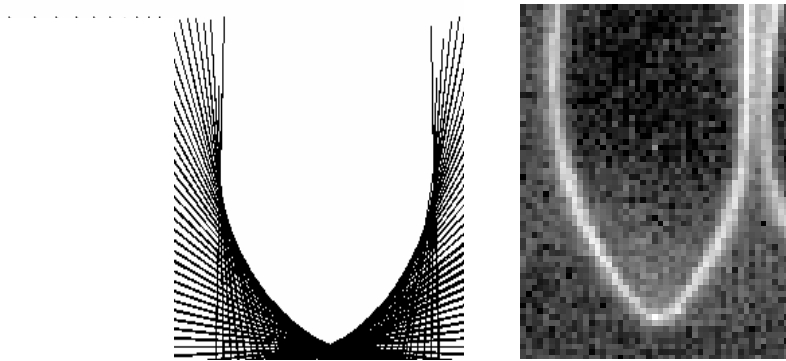


Figure-7.6 : *La forme du fond de pore simulée (à gauche) et observée au MEB (à droite).*

On remarque selon les deux profils que le résultat de simulation est comparable avec celui obtenu expérimentalement, tel qu'on a obtenu presque le même profil et on a obtenu le fond du pore de forme pointu.

Conclusion :

Les études effectuées sur les voltammogrammes I (V) nous permettent d'accéder à des paramètres importants entrant dans la dissolution et la formation du pore, telle que la vitesse d'attaque.

A partir des vitesses d'attaque obtenues selon différentes orientations cristallographiques, il est possible de prédire la forme finale du pore en utilisant la construction de Wulff-Jaccodine. Ainsi il serait intéressant de simuler l'évolution de la forme finale en fonction de la polarisation.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons abordé l'étude des voltammogrammes de l'interface Si/HF.

La caractéristique courant-tension obtenue à partir d'un échantillon de silicium non traité a montré, en polarisation anodique, l'existence de deux pics d'oxydation et d'un plateau correspondant au polissage du substrat, la même allure de la caractéristique courant-tension pour les différentes orientations cristallographiques du substrat a été observée.

Le pic J_{PS} a montré une dépendance avec l'orientation cristallographique du substrat, cette dépendance traduit la variation de la vitesse de dissolution suivant ces directions.

L'utilisation de l'électrode tournante nous a permis d'effectuer des mesures en régime stationnaire sans se préoccuper de la durée de l'électrolyse qui a dépassé une durée de 24 heures.

La contribution des courants de diffusion et de cinétique a été séparée du courant global à l'aide de l'électrode tournante en appliquant l'équation de Koutecky-Levich.

L'étude microscopique de la surface des substrats de silicium polarisés pendant 24 heures a montré une formation de macropores sur le (100) alors que sur le (111) seulement une morphologie homogène est observée sur toute la surface attaquée.

D'autres techniques de caractérisation ont été utilisées au cours de cette étude expérimentale telles que, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), les mesures de la réflexion totale et de l'indice de réfraction.

L'étude in-situ de la surface par spectroscopie IR nous a permis de fournir des informations complémentaires sur le mécanisme de formation selon les conditions expérimentales. Un mécanisme de formation des pores a été proposé en se basant sur le fait que l'hydrogène en pénétrant dans le silicium génère des défauts structuraux qui permettent l'initiation de la dissolution chimique. Les spectres IR ont montré aussi que les espèces SiH et SiOH sur la surface dépendent du potentiel appliqué et de l'orientation cristallographique du substrat.

Ainsi, les vitesses d'attaque selon les différentes directions cristallographiques nous ont permis de prédire la forme finale du pore en se basant sur le principe de la construction de Wulff-Jaccodine. Cette forme finale du fond du pore a été similaire à celle obtenue expérimentalement par observation au microscope électronique à balayage. Ce résultat indique la validité de la méthode utilisée dans ce travail.

Grâce à la formation d'une couche poreuse sur le Si, les propriétés optiques de la double couche SiP/p-Si sont remarquablement améliorées. Ces propriétés optiques du SiP peuvent être utilisées dans la réalisation de couches antireflets dans les cellules photovoltaïques.

REFERENCES

1. A. Uhler, *Bell Syst. Tech. J.* 35 (1956) 333.
2. D.R. Turner, *J. Electrochem.Soc.*, 105, 402 (1958).
3. L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 57 (1990) 1046.
4. A. Halimaoui, G. Bomchil, C. Oules, A. Bisey, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, *Appl. Phys. Lett.*, 59 (1991) 304.
5. E. Propst, P.A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1006.
6. V. Lehmann, S. Rönnebeck. *J. Electrochem. Soc.* 146 (8) 2968-2975 (1999).
7. M. Christophersen, J. Carstensen, and H. Föll, *Phys. Stat. Sol. (a)* 182, 103 (2000).
8. M. Christophersen, J. Carstensen, S. Rönnebeck , C. Jäger, W. Jäger and H. Föll, *J. Electrochem Society*, 148 (6) E267-E275 (2001).
9. M. Christophersen, J. Carstensen, A. Feuerhake, and H. Föll, *Mat. Sci. Eng. B*, 69-70, 194 (2000).
10. R.J. Jaccodine. Use of modified free energy theorems to predict equilibrium growing and etching shapes. *J. Appl. Phys.*, 33(8):2643-2647, August 1962.
11. G. DeLapierre. Anisotropic crystal etching: A simulation program. *Sensors and Actuators*, 31:267-274, 1992.
12. J. Angenault, *Symétrie et Structure Cristallochimie du Solide*, Librairie Vaibert, Paris (2001).
13. R.A. Bianchi, *Thèse de Doctorat*, Institut National Polytechnique de Grenoble (1999).
14. H. Gerischer, *Z. Phy. Chem. N. F.*, 26, 223, (1960); 27, 48, (1961).
15. H. Gerischer, *Surf. Sci*, 18, 97, (1960).
16. Allen. J. Bard, Larry. R Faulkner, Masson : *Eletrochimie, principes, méthodes et applications.*, Novembre 1982- Paris.
17. S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 52, 313, (1974).
18. R. Gomer and G. Tryson, *J. Chem. Phys.*, 139, 1, (1982).
19. C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie II, Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie*, Verlag Chemie – Physik Verlag, (1981).
20. Jo'bockris and A. K. N. Reddy, *Medern Electrochimistry, Vol.2*, Plenum Press, New York, 1990.

21. S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and oxidized metal electrodes*, Plenum Press, New York, 1980.
22. H.S. Jarett, *Phys. Rev. Lett.* 54, 217 (1985).
23. W. Schottky, *Z. Phys.*, 113, 367 (1939); 118, 539 (1942).
24. N.F. Mott, *Proc. Roy. Soc., A* 171, 27, (1939).
25. W.J. Albery, M.L. Hichman. *Ring Disc Electrodes*. Clavendon Press, Oxford 1971.
26. W.J. Albery, S. Bruckenstein. *Trans. Faraday. Soc.* (1966), 62, 1920.
27. R. L. Smith, and S. D. Collins, *J. Appl. Phys.*, 71(1992)R1.
28. M. Yamana, N. Kashiwazaki, A. Kinoshita, T. Nakano, M. Yamamoto, and C. W. Walton, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 3842.
29. R. L. Smith, S. F. Chuang, and S. D. Collins, *Sensors and Actuators*, A23 (1990) 825.
30. R. S. Blewer, S. S. Tsao, M. E. Tracy, and G. Gutierrez, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1988) C477.
31. J. L. Delnes, S. M. Ku, R. Poponiak, and P. J. Tsang, U.S. Patent No. 4,028,149 (June 7, 1977).
32. M. Ligeon, F. Muller, R Hérino, F. Gaspard, A. Halimaoui, and G. Blomchil, *Appl. Phys. Lett.*, 66 (1989) 3814.
33. Y. Duvault-Herrera, N. Jaffrezic- renault, P. Clechet, J. Serpinet, and D. Morel, *Colloid. Surf.*, 50 (1990) 197.
34. W. K. Yue, D. L. Parker, and M. H. Weichold, *Tech. Dig., IEDM*, 7.6.1 (1990).
35. R. L. Smith, S.D. Collins, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) R1-R22.
36. J. N. Chazalviel, M. Etman, and F. Ozanam, *J. Electroanal. Chem.*, 297 (1991) 553.
37. X. G. Zhang, S. D. Collins, and R. L. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 1561.
38. J. Stumper, and L. M. Peter, *J. Electroanal. Chem.*, 309 (1991) 325.]
39. V. Lehmann. *J. Electrochem.Soc.*, Vol. 140, No. 10, October (1993) 2836.
40. M. Etman, M. Neumann-Spallart, J.-N. Chazalviel, and F. Ozanam, *J. Electroanal. Chem.*, 301 (1991) 259.
41. R. Memming, and G. Schwandt, *Surface Science*, 4 (1966) 109.
42. M. J. Eddowes, *J. Electroanal. Chem.*, 280 (1990) 297.
43. V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, and S. B. Christman, *Appl. Phys. Lett.*, 53 (1988) 998.
44. V. Lehmann, and U. Gösele, *Adv. Mat.*, 4 (1992) 114.
45. A. Venkteswara Rao, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *J. Electrochem.Soc.*, 138 (1991) 153.

46. C. Lévy-Clément, A. Lagoubi, M. Tomkiewicz, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 958.
[47]- V. Lehmann, H. Föll, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 653.
48. M.I.J Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, J. Cryst. Growth 73 (1985) 622.
49. A.G. Cullis et L. T. Canham, Letters to Nature 353, (1991).
50. H. Föll, Appl. Phys. A 53 (1991) 8.
51. A. Albu-Yaron, S. Bastide, J.L. Maurice, C. Lévy-Clément, J. Luminescence 57(1993) 67.
52. C. Lévy-Clément, in Semiconductor microprocessing, H.J. Lewerenz, S.A. Campbell, Eds., John Wiley and Sons, Ltd. (1994). et références y citées.
53. V. Lehmann, A. Luigart, V. Corbel, Electrochem. Soc. Proc. 7 (1997) 132.
54. P. Williams, C. Lévy-Clément, J.E. Peou, N. Brun, C. Colliex, R. Wehrsporn, J.-N. Chazalviel, A. Albu-Yaron, Thin Solid Films 298 (1997) 66.
55. A. Halimaoui, in Porous Silicon Science and Technology, J.-C. Vial, J. Derrien eds., Springer Verlag (1995).
56. V. Lehmann, B. Jobst, T. Muschik, A. Kux, and V. Petrova-Koch, Jpn. J. Appl. Phys., 58 (1991) 856.
57. S. Strehlke, Thèse de Doctorat. Université Paris 6. Soutenue 1999.
58. M.M. Rieger, P.A.Kohl, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 1490.
59. E.A. Ponomarev, S. Bastide, Q.N. Lê, D. Sarti, C. Lévy-Clément, Proc. 14th EPSEC, Barcelona, Spain, H.S. Stephens and Ass. Publishers, Bedford, U.K. (1997) 732.
60. E.A. Ponomarev, C. Lévy-Clément, Electrochem. Solide-State Lett., 1, 42, (1998).
61. S. F. Chuang, S.D. Collins et R.L. Smith, Appl. Phys. Lett. 55, 675 (1989).
62. P.C. Searson, J.M. Macaulay et S.M. Prokes, J. Electrochem. Soc. 139, 3373 (1992).
63. W.K. Zwicker et S.K. Kurtz, in Semiconductor Silicon 1973, H.R. Huff et R.R. Burgess, p.315, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Princeton, NJ (1973).
64. S. Rönnebeck, S. Ottow, J. Carstensen, H. Föll, J. Porous Materials, 7 353-356 (2000).
65. H. Föll, J. Carstensen, M. Christophersen, and G. Hass. Phys. Stat. Sol. (a) 182 (1), 7 (2000).
66. J. Carstensen, M. Christophersen, G. Hass and H. Föll, Phys. Stat. Sol. (a) 182 (1), 63 (2000).
67. D.A.G. Bruggeman, Ann. Phys. (Leipzig) 24 (1935) 636.

68. D.E. Aspnes, J.B. Theeten, F. Hottier, Phys. Rev. B 20 (1979) 3292.
69. C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef, Thin Solid Films 125 (1985) 157.
70. J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall, Inc. England Cliffs, New Jersey (1971), ISBN 13-638023-9.
71. A. Lagoubi, Thèse de Doctorat, Univ. Paris XI, Centre Orsay, 1993.
72. S. Bastide, Thèse de Doctorat, Univ. Paris VI, 1995.
73. P. Bochu; thèse : "Modélisation et simulation de la gravure chimique des monocristaux", Université Joseph Fourier-Grenoble 1, Juin 1995.
74. R. A. Buser and N. F. de Rooij. ASEP: A CAD program for silicon anisotropic etching. Sensors and Actuators, 28:71-78, 1991.
75. D. W. Shaw; "Morphology analysis in localized crystal growth and dissolution", Journal of Crystal Growth n°= 47, pp 509-517, 1979.
76. Ted J. Hubbard ; Thesis: "MEMS Design: The Geometry of Silicon Micromachining". California Institute of Technology, Pasadena, California, 1994.
77. Ted J. Hubbard, Erik K. Antonsson : "Emergent Faces in Crystal Etching"; J. of Microelectromechanical Systems; June 1, 1993.
78. H. Camon et al. Sensors and Actuators, A33, 1992, 103-105.
79. Ted J. Hubbard, Erik K. Antonsson; "Cellular Automata Modeling in MEMS Design"; Manuscript prepared for submission to Sensors and Materials. February 5, 1999.
80. J. Marchetti, Yie He, O. Than, Sandeep Akkaraju; "Efficient process development for bulk silicon etching using cellular automata simulation techniques"; Micromachined Devices and Components, September 20-22, 1998. Santa Clara, CA USA.
81. Z. Zhu and C. Liu. "Micromachining Process Simulation Using a Continuous Cellular Automata Method", journal of microelectromechanical systems, vol 2 N2, june 2000.
82. M.K. Long; Thèse : "Computer Aided Mask Layout Synthesis for Anisotropic Etch Photolithography", California Institute of Technology. Pasadena, California, May 1999.
83. W. Kern and D. A. Puotinen, RCA view, p187 (1970).
84. T. Ambridge and M. M Factor, J. Appl. Electrochem. 5, 319 (1975).
85. T. Ambridge and D. J. Ashen, Electronics Letters 15, 647 (1979).
86. B. Agius, M. Forment et co-auteurs. Surfaces et interfaces et films minces, Observation et Analyse .Bordas, Paris, 1990.

87. La microscopie électronique à balayage. Alain Duval, Anne Bouquillon-Laboratoire de recherche des musées de France.
88. F. Gaspard, A. Bsiesy, M. Ligeon, F. Muller and R. Herino, *J. Electrochem. Soc.*, (1989) 3043.
89. F. Ozanam, J-N Chazalviel A. Radi and M. Etman, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 95, No.1 (1991).
90. M. Etman, J-N Chazalviel and F. Ozanam, *Proc. Indian. Acad. Sci. (Chem. Sci)*, Vol 104, No.2, April 1992, pp. 299-310.
91. J-N Chazalviel and F. Ozanam, *J. Electroanal. Chem*, 327, 343 (1991).
92. S. Rönnebeck, J. Carstensen, S. Ottow and H. Föll, *Electrochem. and Solide-State Letters*, 2 (3) 126 (1999).
93. Koutecky and V. G. Levich, *Dokl, Akad. Nauk. SSSR*, 117, (1957), 441; *Zh. Fiz. Khim.*, 32 (1958) 1565.
94. Yu. V. Pleskov and V. Yu. Filinovskii, *The rotating disk electrode*, Plenum Press, New York, 1976, ch 3.
95. R. Outemzabet, N. Benzekkour, N. Gabouze, N. Kesri. Anisotropic etching of p-Si in HF solution, *Solid State Surfaces and Interfaces III- Novembre 2002- Slovakia in Acta Slovaca*, N°5. Vol 53 (2003).
96. F.M. Liu, B. Ren, J-W. Yan, B-W. Mao, Z-Q. Tian, *J. Electrochem. Soc.*, 149 G 95 (2002).
97. K.E. Peterson., *IEEE Proceed.*, Vol 70, no-5, May 1982.
98. S. Rönnebeck, S. Ottow, J. Carstensen, H. Föll, *J. Electrochem. Soc. Lett.*, 2, 126 (1999).