

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



Faculté des sciences  
Département de physique

## Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de **Master** en Physique  
Spécialité : Physique des Matériaux

Thème :

*Etude, à l'échelle atomique, des coefficients de transfert de charges entre le silicium dopé p et le HF, lors de la création du silicium poreux, par anodisation électrochimique, en utilisant la simulation par la méthode Monte Carlo cinétique*

Réalisé par : **OUCHENE Amir Chems Eddine**

Soutenu le 09/07/2024 devant le jury composé de :

|                                |                   |                           |                      |
|--------------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------|
| <b>Dr. BOUAMRA Faiza</b>       | <b>MCA</b>        | <b>Université Blida 1</b> | <b>Présidente</b>    |
| <b>Dr. BELAROUSSI Yasmina</b>  | <b>MRA</b>        | <b>CDTA-Baba Hassan</b>   | <b>Examinatrice</b>  |
| <b>Dr. ALI MESSAOUD Anissa</b> | <b>MCA</b>        | <b>Université Blida 1</b> | <b>Promotrice</b>    |
| <b>Mme BOUCHENDOUKA Sarra</b>  | <b>Doctorante</b> | <b>Université Blida 1</b> | <b>Co-Promotrice</b> |

**Blida, Juillet 2024**

## Remerciements

*Mes remerciements vont d'abord à Allah pour m'avoir donné la santé, la volonté, la puissance et le courage pour réaliser ce travail.*

*Ce mémoire a été préparé au sein du Laboratoire de Physico Chimie des Matériaux inorganiques et leurs Applications (LPCMIA) du département de physique, Faculté des sciences, l'Université Blida 1; dans ce cadre je remercie madame BOUAMRA (ep. KHALI) Faïza, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour l'honneur qu'elle m'a fait de présider le jury de ce mémoire.*

*J'exprime également mes vifs remerciements à madame ALI MESSAOUD Anissa, ma promotrice, pour m'avoir suivi, encadré et soutenu tout au long de ce travail de recherche. Elle m'a également encouragé pour avancer. Je lui en remercie infiniment.*

*Je tiens sincèrement à remercier, madame BELAROUSSI Yasmina (ep ATROUCHE), Maître de Recherche au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) sis à Baba Hassan Alger, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce manuscrit, malgré ses nombreuses occupations.*

*Je remercie aussi Madame BOUCHENDOUKA Sarra, co-promotrice, pour avoir accepté de participer à ce jury, en apportant un soutien scientifique à ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi et surtout à toutes les personnes qui m'ont apportés leur précieuse aide scientifique pour réaliser ce travail, en particulier monsieur BOUTAHRAOUI Belkacem.*

*Enfin, un grand merci à toute ma famille, pour m'avoir toujours soutenu et encouragé en tout moment. Je leurs dédie ce travail.*

## Résumé :

Le travail demandé dans ce master est l'exploitation d'un simulateur (outil informatique) décrivant, à l'échelle atomique, le processus d'interaction HF (liquide) avec le système cristallin Si (100) dopé p, à température ambiante, en utilisant la méthode de Monte Carlo cinétique dans la gestion des molécules HF arrivant sur la surface Si(100) dopé avec le Bore. Le mécanisme visé dans ce travail est le transfert de charge à l'interface HF/Si-B orienté (100), en parallèle avec ceux déjà connu : (1) réaction de HF/Si et HF/B, (2) adsorption de SiF<sub>2</sub> (interstitiel), (3) formation de brin SiF<sub>3</sub>, (4) jonction des brins (5) formation de SiF<sub>4</sub>, (6) Désorption de SiF<sub>4</sub>. Ce travail entre dans le cadre des études menées pour la compréhension des mécanismes, aussi bien physiques que chimique, responsables de la formation des pores par anodisation électrochimique du silicium type p, en solution d'acide fluorhydrique, qui fut découvert par Uhlir en 1956, et reste toujours une curiosité de nombreux chercheurs.

**Mots clés :** Semi-conducteur, modélisation et simulation, Anodisation électrochimique, Silicium poreux, Monte Carlo cinétique.

## ملخص:

العمل المطلوب في درجة الماجستير هذا هو استعمال جهاز محاكاة (أداة حاسوبية) يصف على المقياس الذري، عملية تفاعل HF (السائل) مع النظام البلوري Si (100) نوع p عند درجة حرارة العادية  $T_{ambiant} = 300K$ ، بالاعتماد على برنامج المحاكاة مونت كارلو للحركية في إدارة جزيئات HF التي تصل إلى السطح البلوري Si(100) الذي يحتوي على شوائب البورون. آلية العمل المطلوبة في هذه المذكرة هي تنقل الشحنات في نظام Si-B/ HF الموجه (100)، بالتوازي مع ما نعرفه سابقاً: (1) تفاعلات HF / Si و HF / B (2) الامتزاز SiF<sub>2</sub> (3) تكون ذراع SiF<sub>3</sub> (4) التركيب للذراع SiF<sub>4</sub> (4) تكون SiF<sub>4</sub> (5) تطاير SiF<sub>4</sub> من البلور..

يُعتبر هذا البحث جزءاً من الدراسات التي تم إجراؤها لفهم الآليات الفيزيائية والكيميائية المسؤولة عن تكوين المسام خلال التفاعلات الكهروكيميائية في نظام السيليكون المدعم بالبورون في محلول حمض الهيدروفلوريك، وهي ظاهرة اكتُشفت من قبل أولير في عام 1956 وما زالت موضوع اهتمام العديد من الباحثين.

**الكلمات المفتاحية:** أشباه الموصلات، النمذجة والمحاكاة، الأنودية الكهروكيميائية، السيليكون المسامي، مونت كارلو الحركية.

## Abstract:

The work required in this master's degree is the exploitation of a simulator (computer tool) describing, at the atomic scale, the HF (liquid) interaction process with the p-doped Si (100) crystal system, at room temperature, using the kinetic Monte Carlo method in the management of HF molecules arriving on the Si(100) surface doped with Boron. The mechanism targeted in this work is the charge transfer at the interface of HF/Si-B oriented (100), in parallel with those already known: (1) reaction of HF/Si and HF/B, (2) adsorption of SiF<sub>2</sub> (interstitial), (3) formation of SiF<sub>3</sub> strand, (4) junction of strands (5) formation of SiF<sub>4</sub>, (6) Desorption of SiF<sub>4</sub>. This work is part of the studies carried out to understand the mechanisms, physical and chemical, responsible for the formation of pores by electrochemical anodization of p-type silicon, in a hydrofluoric a solution of hydrofluoric acid, which was discovered by Uhlir in 1956, and still remains a curiosity of many researchers.

**Keywords:** Semiconductor, modeling and simulation, Electrochemical anodization, porous silicon, Kinetic Monte Carlo.

## SOMMAIRE

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| Remerciement.....          | i   |
| Dédicace.....              | ii  |
| Résumé .....               | iii |
| Sommaires .....            | iv  |
| Liste des figures.....     | v   |
| Liste des tableaux.....    | vi  |
| Liste d'abréviation .....  | vii |
| Introduction générale..... | 1   |

### **Chapitre I : Anodisation Electrochimique : Procédés de Fabrication du Silicium – Cellule Simple.**

|   |    |
|---|----|
| Introduction.....                               | 4  |
| 1. Cellule d'anodisation .....                  | 4  |
| 2. Condition d'anodisation .....                | 4  |
| 3. Influence des paramètres d'anodisation ..... | 6  |
| 4. Caractéristique des couches poreuses.....    | 7  |
| 5. Porosité .....                               | 8  |
| 6. Surface spécifique.....                      | 10 |
| 7. Epaisseur et durée d'anodisation .....       | 10 |
| Conclusion .....                                | 11 |
| Bibliographie du Chapitre I.....                | 12 |

### **Chapitre II : Modélisation par la Méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC)**

|  |    |
|--|----|
| Introduction.....  | 14 |
| 1. Méthode Monte Carlo .....                                   | 14 |
| 2. Méthode <i>ab initio</i> .....                              | 15 |
| 3. Méthode de la dynamique Moléculaire.....                    | 15 |
| 4. Méthode Monte Carlo cinétique (KMC).....                    | 15 |
| a) Évènement « m » .....                                       | 16 |
| b) Temps d'occurrence d'un évènement « $t_m$ ».....            | 16 |
| c) Nombre aléatoire $Z_m$ .....                                | 16 |
| d) Probabilité de réalisation des évènements $\lambda_m$ ..... | 17 |
| e) Energie d'activation $\Delta E_m$ .....                     | 18 |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>5. Procédure générale de la simulation par la méthode KMC .....</b>             | <b>19</b> |
| <b>6. Application de KMC à l'anodisation électrochimique du HF/Si(100)- p.....</b> | <b>19</b> |
| <b>7. Conditions aux limites.....</b>  | <b>22</b> |
| <b>Conclusion .....</b>  | <b>24</b> |
| <b>Bibliographie du Chapitre II .....</b>  | <b>25</b> |

**Chapitre III : Mécanisme de dissolution, à l'échelle atomique, du silicium, par anodisation électrochimique :  
Etude du transfert de charges**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction.....</b>  | <b>26</b> |
| <b>1. Etude, à l'échelle atomique, du procédé d'anodisation HF/Si(100) type p.....</b>    | <b>26</b> |
| <b>1.1. Equipement.....</b>   | <b>26</b> |
| a) Préparation de l'échantillon .....   | 27        |
| b) Préparation de la solution électrolyte .....   | 27        |
| c) Mise en place de la cellule électrochimique .....                                      | 27        |
| d) Application du courant électrique .....  | 27        |
| e) Surveillance du processus.....   | 27        |
| <b>1.2. Rôle des électrodes.....</b>  | <b>28</b> |
| a) Matériaux de l'anode.....  | 28        |
| b) Charge de l'anode .....  | 29        |
| c) Matériaux de la cathode.....   | 30        |
| <b>1.3. Effet du champ électrique sur l'anodisation électrochimique.....</b>              | <b>30</b> |
| <b>2. Etude, à l'échelle atomique, des mécanismes de dissolution du silicium .....</b>    | <b>31</b> |
| a) Etape 1 : phase de polarisation d'une liaison Si-H en surface .....                    | 31        |
| b) Etape 2 : phase de déclenchement de la 1 <sup>ère</sup> réaction électrochimique ..... | 34        |
| c) Etape 3 : phase de passivation d'un atome Si par 2F .....                              | 35        |
| d) Etape 4 : phase de formation d'un brin SiF <sub>3</sub> .....                          | 37        |
| e) Etape 5 : phase de dissolution d'un atome Si l'électrolyte .....                       | 39        |
| <b>Conclusion .....</b>   | <b>41</b> |
| <b>Bibliographie du Chapitre III.....</b>   | <b>41</b> |

## **Chapitre IV : Systèmes de Numérotation et Discussion des Résultats**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction.....</b>  | <b>43</b> |
| <b>1. Système de numérotation du réseau Si(100) dopé bore .....</b>   | <b>43</b> |
| <b>2. Système de numérotation des configurations du Si(100) dopé bore.....</b>  | <b>44</b> |
| <b>3. Système de numérotation d'une couche du réseau Si(100) dopé bore .....</b>  | <b>46</b> |
| <b>4. Etude cinétique, numérique et morphologique de la surface au cours de<br/>l'interaction HF/ Si(100) dopé bore .....</b> | <b>48</b> |
| <b>5. Etude du coefficient de transfert de charge à l'interface HF/ Si(100)<br/>dopé bore.....</b>                            | <b>53</b> |
| a) Couche d'Helmholtz.....  | 53        |
| b) Couche de Gouy-Chapman .....   | 54        |
| c) Couche de Stern.....   | 54        |
| d) Notre modélisation KMC de l'Interface Anode/Electrolyte .....  | 54        |
| <b>Conclusion .....</b>   | <b>56</b> |
| <b>Bibliographie du Chapitre IV .....</b>   | <b>57</b> |
| <b>Conclusion Générale .....</b>  | <b>58</b> |

## Liste des Figures

- Figure I. 1** : Cellule d'anodisation à simple réservoir pour la formation du silicium poreux
- Figure I. 2** : Caractéristique densité de courant – tension réalisée sur un substrat de silicium dopé P<sup>+</sup> et avec une concentration d'acide fluorhydrique de 1%
- Figure I. 3** : La courbe présente le silicium de type p dans une solution à 1% HF. Sous l'effet du courant de potentiel. OCP indique le potentiel de circuit ouvert de l'électrode
- Figure I. 4** : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) pour différentes morphologies de silicium poreux (toutes les images sont en vues de face de la surface)
- Figure I. 5** : Variation de la porosité avec la densité de courant appliqué pour deux types différents de substrats : type P (a), et type P<sup>+</sup> (b)
- Figure I. 6** : Porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1 μm et 10 μm) de la couche, concentration d'HF de 35%, le substrat est de type P (1 Ω.cm)
- Figure I. 7** : Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux porosités initiales différentes
- Figure I. 8** : Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation, (a) dans le cas du silicium de type p, (b) pour un substrat de type P<sup>+</sup>
- Figure II. 1** : Hiérarchie des méthodes de simulation : classement selon la taille du système étudié et de la durée expérimentale
- Figure II. 2** : Schéma montrant les deux types d'évènements : 1 → 2 évènement cinétique en surfaces, 3 → 4 évènement d'adsorption à l'interface liquide/solide
- Figure II. 3** : Schéma d'un modèle énergétique de l'atome lors d'un saut d'un site vers un site première plus proche voisin avec une énergie d'activation  $\Delta E_m$
- Figure II. 4** : Organigramme de la simulation de l'interaction HF/Si (100) dopé p
- Figure II. 5** : L'échantillonnage : sous-ensembles au sein d'un ensemble

- Figure II. 6** : Schéma montrant les conditions aux limites périodiques caractérisées par des sauts entrants et sortant dans une section du cristal
- Figure III. 1** : Schéma d'une cellule électrochimique utilisée pour l'élaboration du silicium poreux. Le silicium étant l'électrode de travail (Anode). La contre-électrode étant la cathodique, généralement en platine
- Figure III. 2** : Schéma simplifié du silicium dopé avec le Bore
- Figure III. 3** : Représentation schématique du sens, du courant, des électrons, champs électriques et des ions composant l'électrolyte, dans le système de réaction électrochimique
- Figure III. 4** : Schéma montrant la polarisation de la surface par un transfert d'un trou du bulk vers la surface du silicium
- Figure III. 5** : Schéma montrant la diffusion d'un trou du dopant de silicium, atome de bore, jusqu'à l'interface électrolyte/ semi-conducteur (silicium dopé Bore). (a) un trou de l'atome de bore, dans le bulk, attire l'électron de silicium en surface. (b) position du bore dans le bulk de silicium. (C) Schéma d'hybridation de l'atome de bore, par la formation de la configuration électronique  $sp^3$ . (d) configuration électronique initiale, forme  $sp^2$ , du bore dans le bulk du silicium.
- Figure III. 6** : Représentation des électronégativités des différents atomes formant le système étudié
- Figure III. 7** : Schéma montrant la première réaction de HF (ionisé)/Si(100) à l'interface électrolyte/ Si(100) dopé Bore
- Figure III. 8** : Schéma de l'étape de passivation d'un atome Si(100) type p, en surface, par le fluor issu de l'électrolyte
- Figure III. 9** : Schéma montrant la réaction de HF (ionisé)/Si(100)-2F, à l'interface électrolyte/ Si(100) dopé Bore. (a) schéma Electrolyte/Surface (b) schéma de la réaction de HF/Si(100)-2F, (c) schéma de la formation du radical SiF3 selon les calcul de certains auteurs
- Figure III. 10** : Schéma montrant la dissolution du silicium lors de la formation de SiF<sub>4</sub>(g) à l'interface électrolyte/ Si(100) dopé Bore
- Figure IV. 1** : Enchaînement des atomes de silicium dans un assemblage compact de couches de périodicité quatre (a) schéma en 2D (b) Vue en 3D (c) répartition des atomes de Bore dans le réseau Si(100)
- Figure IV. 2** : Répartition des brins sur les liaisons de l'atome Si avec ses quatre premiers voisins, dans le réseau Si(100)

- Figure IV. 3** : Représentation de la forme de numérotation de la surface Si(100), prise dans notre modèle de simulation, avec un exemple de dimension 20x20 sites.
- Figure IV. 4** : Evolution cinétique du taux de gravure sur Si(100) type p, en fonction du temps, par simulation KMC par anodisation électrochimique
- Figure IV. 5** : Représentation avec le model atomique de boules, l'évolution de la couverture à l'interface Solide/Liquide, en fonction du temps
- Figure IV. 6** : Représentation(a) numérique (b) morphologique des configurations de sites de silicium en surface après l'interaction d'HF/Si (100) type p, durant les premiers instants (50s) du taux de gravure.
- Figure IV. 7** : Représentation numérique et morphologique des configurations de sites de silicium en surface après les réactions d'HF/Si (100) durant da deuxième étape du taux de gravure. Désignation des couleurs
- Figure IV. 8** : Représentation numérique et morphologique des configurations des sites en surface après les réactions d'HF/Si (100) durant la dernière phase de gravure
- Figure IV. 9** : Schéma montrant la distribution des espèces étudiées : ions et molécules polarisées dans l'électrolyte /trou, (charge positive ; dans le semi-conducteur. Selon la représentation du modèle hemholtz-Gouy-Chapman-Stern
- Figure IV. 10** : Schéma montrant la distribution des charges à l'interface Electrode/Solution avec  $Q_M$  : la charge réagissant du côté de l'électrode et  $Q_S$  : la charge réagissant du côté de la solution
- Figure IV. 11** : Evolution des correctifs QDB et QF ainsi que le coefficient de transfert de charge  $Q_{ch}=QF/QDB$ , en fonction de la température dans la gamme [300-950] K

# Liste des Tableaux

- Tableau I. 1 : Classes des structures poreuses selon UICPA
- Tableau III. 1 : Probabilités calculées par certains auteurs [6] pour un collage immédiat ou réflexion immédiate lors de l'interaction HF/Si(100) type p.
- Tableau III. 2 : Probabilités calculées par certains auteurs [6] pour un collage immédiat ou réflexion immédiate lors de l'interaction HF/SiF.
- Tableau III. 3 : Probabilités calculées par certains auteurs [6] pour un collage immédiat ou réflexion immédiate lors de l'interaction HF/Si-2F.  
*Les surfaces sont désignées par "(s)". Pour chaque combinaison, les valeurs calculées à 300 K et à 173 K sont listées, séparées par "/" (gauche = 300 K ; droite = 173 K).*
- Tableau III. 4 : Probabilités calculées par certains auteurs [6] pour un collage immédiat ou réflexion immédiate lors de l'interaction HF/Si-3F.  
*Les surfaces sont désignées par "(s)". Pour chaque combinaison, les valeurs calculées à 300 K et à 173 K sont listées, séparées par "/" (gauche = 300 K ; droite = 173 K).*
- Tableau III. 5 : Probabilités calculées par certains auteurs [6] pour un collage immédiat ou réflexion immédiate lors de l'interaction SiF<sub>4</sub> sur les différentes surfaces.
- Tableau IV. 1 : La règle de numérisation et de lecture des configurations d'occupation des sites du réseau de silicium Si (100), au nombre de 16 configurations, dans le cas de notre model
- Tableau IV. 2 : La liste des configurations d'occupation des sites du réseau de silicium Si relié au Bore, et qui sont au nombre de 64 configurations, dans le cas de notre model

## Liste des Abréviations

|           |   |   |
|-----------|---|---|
| SiP ou SP | : | Silicium poreux   |
| HF        | : | Acide fluorhydrique   |
| MC        | : | Monte Carlo   |
| MCC       | : | Monte Carlo cinétique   |
| KMC       | : | Kinetic Monte Carlo   |
| SC        | : | Semi conducteur   |
| Si type p | : | Silicium dopé p   |
| Si type n | : | Silicium dopé n   |
| B         | : | Bore  |
| LPCMIA    | : | Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et leurs Applications. |
| MEB       |   | Microscopie Electronique à Balayage   |
| UICPA     |   | Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée                                |
| IUPAC     |   | International Union of Pure and Applied Chemistry                               |
| CMOS      |   | Complementary Metal Oxide Semiconductor   |

## Introduction Générale

Le silicium poreux est un matériau qu'il est possible d'obtenir par voie électrochimique avec un très large éventail de structures [1-3]. Ses propriétés thermiques et optiques remarquables permettent de l'utiliser dans de nombreuses applications optique (diodes électroluminescente) [4,5], thermique (couche isolantes) [6,7] et mécanique (couches pour la réalisation de MEMS (Micro-Electro-Mechanical-Systems) [8,9]. Il peut servir de source chimique d'hydrogène [10].

Pour de nombreuses applications physico-chimiques, seule la nature des atomes de surface est importante [11,12], car c'est elle qui conditionne le comportement du matériau vis-à-vis de son environnement et impose ses propriétés macroscopiques.

L'objectif de ce travail est d'étudier, à l'échelle atomique, les mécanismes de formation du silicium poreux (SiP) par la méthode de simulation Monte Carlo cinétique afin de pouvoir suivre, en in situ, la formation des pores sur la surface du silicium ainsi que la dissolution chimique du silicium poreux.

En effet, le silicium n'est pas soluble dans l'acide fluorhydrique car une couche de passivation Si-H se forme instantanément à sa surface. Le passage d'un courant permet de générer l'espèce soluble  $H_2SiF_6$ . Le mécanisme exact de la dissolution n'est pas connu de façon certaine. Le consensus actuel proposé par Lehmann et Gösele est le suivant [13] est :



Des questions plus fondamentales concernant les réactions chimiques et électrochimiques, intermédiaires et mises en jeu, se posent toujours [14-17]. Devant la complexité des mécanismes, nous nous contenterons, dans ce mémoire, d'expliquer les étapes essentielles.

**Ce mémoire se divise en quatre chapitres principaux :**

Le premier chapitre présentera, de façon globale, la cellule simple d'anodisation électrochimique du silicium poreux qui servira de référence pour les chapitres ultérieurs.

Parmi la hiérarchie des modèles existants allant des calculs *ab initio* à la réalité expérimentale, le second chapitre décrira la méthode de Monte Carlo cinétique utilisé dans la simulation à l'échelle atomique de l'anodisation électrochimique du silicium,

Le troisième chapitre poursuivra le développement des mécanismes réactionnels intégrés dans notre modèle de simulation, relatif à la formation électrochimique du matériau Silicium poreux.

Enfin, le quatrième chapitre décrira les principaux résultats obtenus par simulation Monte Carlo cinétique, en particulier le transfert de charge à l'interface Electrolyte/Silicium poreux. Avant de conclure ce travail nous présenterons une conclusion générale et les perspectives qu'il nous paraît intéressant de développer dans de prochains travaux de master ou de doctorat.

### **Bibliographie Introduction Générale :**

- [1] A. Loni, T. Defforge, L.T. Canham, and all, « Porous Silicon Fabrication by Anodisation : Progress towards the Realisation of Layers and Powders with High Surface Area and Micropore Content », *Microporous Mesoporous Mater.* 213, 188– 191, (2015).
- [2] V. Lehmann, « Electrochemistry of Silicon : Instrumentation, Science, Materials and Applications. *Electrochem Silicon Instrumentation* », *Sci. Mater. Appl.*, pp. 286. ISBN 3-527-29321-3. Wiley-VCH, April (2002).
- [3] Y. Belaroussi, G. Scheen, A. A. Saadi, and all, « Structural and nanomechanical properties of porous silicon : Cheap substrate for CMOS process industry » *Surf Interface Anal.* (2020) ; 52 :1055–1060.
- [4] A. Najar, « Amplification optique dans des guides d'onde en silicium poreux dopés aux terres rares », thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, 2007.
- [5] W. Theib, « Optical properties of porous silicon », *Surface Science Reports*, 29, p. 91, (1997).
- [6] I. Ait habbouche, « Etude des Caractéristiques du Silicium Poreux pour Application aux Cellules Photovoltaïques », mémoire de master, université Tlemcen, (2016).
- [7] N. Benasid, « Le Silicium Poreux et son rôle dans l'amélioration des performances des cellules photovoltaïque », mémoire de master, Université Abou Baker Belkaid Tlemcen, (2021).

- [8] CA. Charitidis, A. Skarmoutsou, and all, « Nanomechanical properties of thick porous silicon layers grown on P<sup>-</sup> and P<sup>+</sup> -type bulk crystalline Si ». *Mater Sci Eng a* .;528 : 8715-8722, (2011).
- [9] S. Fakiri, « Modélisation de la permittivité diélectrique du Silicium Poreux oxydé et non oxydé », mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2012).
- [10] V. Lysenko, S. Alekseev, « Incorporation of hydrogen in porous silicon nanocrystallites », *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, 204, p1307, (2007).
- [11] LT. Canham, « Properties of porous silicon », *EMIS Data reviews Series*, 18, (1997).
- [12] R. Zillagui, « Réalisation et étude des propriétés électroniques des couches des Silicium Poreux », mémoire de magister, Université d'Oran, (2012).
- [13] V. Lehman U.Gosele , « Porous silicon formation: a quantum effect », *Appl. Phys. Lett*, 58, p. 856, (1991).
- [14] R Hidayat, HL Kim, K Khumaini, « Selective etching mechanism of silicon oxide against silicon by hydrogen fluoride: a density functional theory study », *Physical-chemistry*, (2023).
- [15] G Zhiting, M Zhuang, G Lihong, L Qiang, « Etching mechanism of high-aspect-ratio array structure », *Microelectronic*, - Elsevier, (2023).
- [16] KW Kolasinski « The mechanism of Si etching in fluoride solutions », *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2003).
- [17] K.W. Kolasinski, « Etching of Silicon in Fluoride Solutions », *Surf. Sci.* (2009).

# **Chapitre I**

## **Anodisation Electrochimique**

### **Procédés de Fabrication du Silicium Poreux**

#### **Cellule SIMPLE**

### Introduction

Le silicium poreux est obtenu par attaque électrochimique du silicium monocristallin dans une solution à base d'acide fluorhydrique (HF). Cette réaction est communément appelée anodisation.

L'anodisation est une technique de gravure électrochimique, par laquelle, la surface du semi-conducteur monocristallin, exposée à un électrolyte à base d'acide fluorhydrique (HF) et sous un courant électrique, est gravée. L'anodisation du silicium est faible dans une cellule en Téflon constituée d'une électrode de travail (anode) qui sera un substrat de silicium et d'une contre-électrode en platine (cathode). L'électrode de travail constitue l'anode qui sera gravée et est en contact direct avec l'électrolyte. Sa face arrière assure le contact électrique grâce à un contact ohmique avec une électrode de cuivre [1].

La première mise en évidence du silicium poreux par anodisation d'un substrat de silicium fut en 1955 par Uhlir au laboratoire bell [2]. La morphologie obtenue était du mésoporeux qui sera définie plus tard.

L'attaque électrochimique se fait dans une cellule à double ou simple réservoir, ou le substrat de silicium monocristallin est utilisée comme anode, comme le montre la figure I-1, et le courant généré entre l'anode et la cathode conduit à la formation de PS [3,4].

### 1. Cellule d'anodisation :

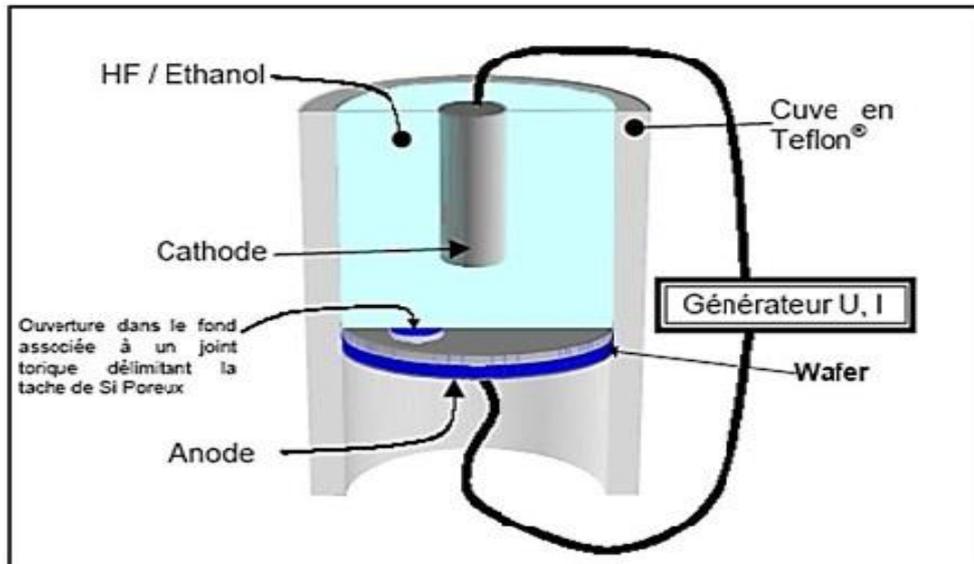
Deux types de cellules d'anodisation au Téflon ou en polypropylène sont généralement utilisés. Dans notre travail, nous nous intéressons la Cellule d'anodisation simple, comme le montre la figure I.1

La Cellule d'anodisation simple qui utilise des contacts électriques métalliques à l'arrière de la tranche de silicium, cette cellule d'anodisation en Téflon utilise un contact électrique métallique sur la face arrière du wafer de silicium. Cette même face arrière est isolée de la solution HF/Ethanol par un joint torique. Ainsi, seule la face avant est exposée à l'attaque par les électrolytes.

Dans cette configuration, des tâches uniformes et homogènes sont obtenues pour les wafers de très faible résistivité (typiquement  $r < 0.02 \text{ W.cm}$ ) qui autorisent un contact chimique de bonne qualité sur la face arrière.

Néanmoins, pour des Wafer plus faiblement dopés présentant des résistivité accrues (typiquement  $r > 1 \text{ W.cm}$ ), il est nécessaire de recourir à une étape d'implantation d'une forte

dose de dopant sur la face arrière (typiquement : dose =  $10^{15}\text{cm}^{-2}$  à 80 KeV de bore de type p ou de phosphore pour le type n suivie d'un recuit d'implantation à  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes. Ce sur dopage de la face arrière pallie efficacement une résistivité trop faible de l'ensemble du wafer et assure un bon contact chimique.



**Figure I.1 : Cellule d'anodisation à simple réservoir pour la formation du silicium poreux [4]**

### 2. Condition d'anodisation :

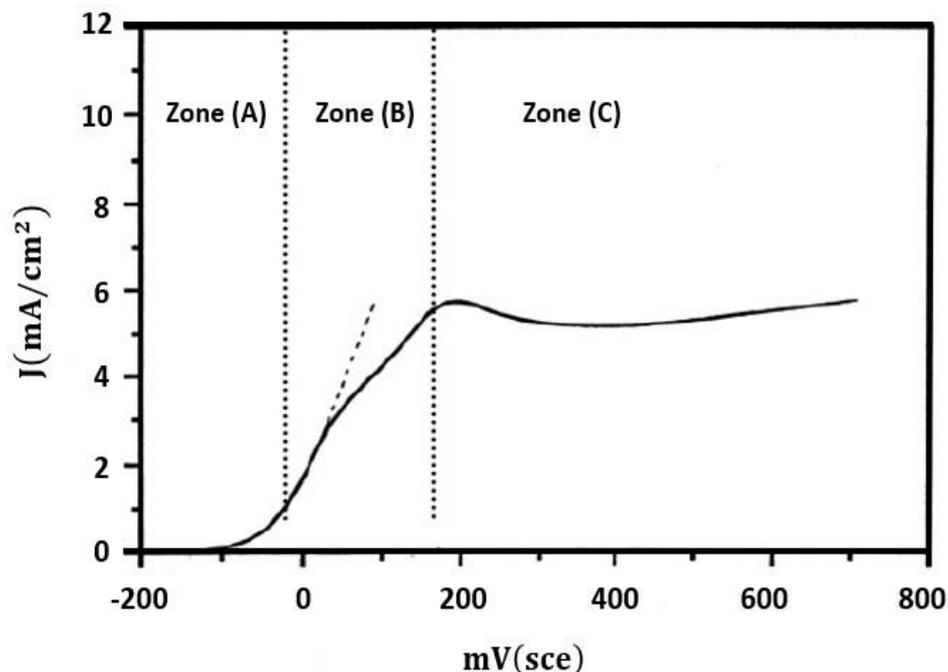
L'anodisation du silicium dépend de plusieurs facteurs qui conditionnent la formation du silicium poreux pour un substrat et un électrolyte donné varient donc en fonction de la densité de courant anodique appliquée.

La taille et la forme des pores, la porosité et l'épaisseur dépendent de :

1. La nature du type de substrat (n ou p, orientation cristallographique) et le niveau de dopage du silicium (résistivité).
2. La concentration d'acide fluorhydrique.
3. La densité de courant d'anode appliquée.
4. Le temps d'anodisation.
5. L'éclairage du substrat.
6. La température éventuelle de la solution HF.

La maîtrise du processus de formation et la reproductibilité des résultats sont possibles, si et seulement si, tous les paramètres de formation qu'on vient de citer sont attentivement contrôlés.

Les conditions de formation du silicium poreux pour un substrat et un électrolyte donné varient en fonction de la densité de courant anodique. La Figure 1.2 montre une caractéristique densité de courant-tension (J-V) pour une cellule électrolytique standard pour la formation du silicium poreux. Nous pouvons distinguer 3 zones (A, B et C). Aux très faibles tensions, on observe la formation d'une couche de silicium amorphe assez mal définie (zone A). Pour des tensions plus grandes, inférieures à une valeur critique, il y a la formation d'une couche poreuse issue de la dissolution localisée du silicium cristallin (zone B). Dans le domaine des fortes tensions, on observe la dissolution homogène de la surface du silicium conduisant à ce qu'on appelle l'électropolissage (zone C).

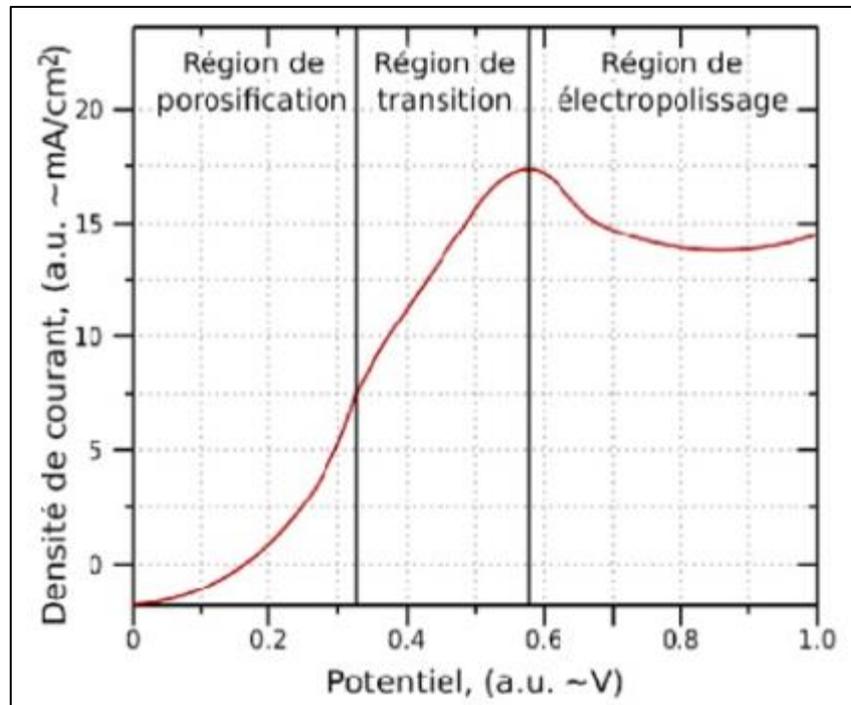


**Figure I.2 : Caractéristique densité de courant – tension réalisée sur un substrat de silicium dopé P<sup>+</sup> et avec une concentration d'acide fluorhydrique de 1% [6,7].**

### **3. Influence des paramètres d'anodisation**

La formation de silicium poreux lors de l'anodisation a lieu dans des processus électrochimiques à des conditions spécifiques. Ces conditions sont mieux caractérisées par les courbes i-v (Figure I.3). À petites surtensions anodiques, le courant augmente de façon exponentielle avec l'électrode potentiel. Lorsque le potentiel augmente, le courant présente un pic (point de densité de courant critique) puis restera à une valeur relativement constante. Dans la région située après ledit pic, la surface est entièrement recouverte d'un film d'oxyde et la réaction anodique se déroule par formation et dissolution d'oxyde, provoquant l'électropolissage du silicium. Le silicium poreux se forme principalement dans la région

exponentielle (il se forme également dans la région de transition, mais avec une couverture de surface réduite). Dans la région où les pores se forment, l'augmentation de la densité de courant entraîne davantage de trous disponibles, augmentant ainsi la taille et la porosité des pores [7].



**Figure I.3 : La courbe présente le silicium de type p dans une solution à 1% HF. Sous l'effet du courant de potentiel. OCP indique le potentiel de circuit ouvert de l'électrode [7].**

#### 4. Caractéristique des couches poreuses :

Les propriétés physiques et structurales de la couche de silicium poreux obtenue, telles que la porosité, la taille et la morphologie des pores, dépendent des paramètres suivants :

- ❖ L'orientation cristallographie, le type et la concentration du dopant du silicium monocristallin.
- ❖ La concentration d'acide fluorhydrique dans l'électrolyte.
- ❖ La densité de courant électrique appliquée entre l'anode constituée par le substrat de silicium et la cathode.
- ❖ La température de la solution et l'éclairement de la cellule. Quant à l'épaisseur des couches poreuses, elle dépend uniquement du temps d'anodisation [8].

**5. La porosité :**

La porosité est définie comme le pourcentage en volume d'air dans le matériau [5]. Elle peut être mesurée par gravimétrie, de préférence sur des couches épaisses, la valeur réalisable en silicium poreux est généralement comprise entre 15% et 90%. La porosité P est définie par la formule suivante [5] :

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad \text{Equation I.1}$$

En pesant l'échantillon avant anodisation ( $m_1$ ), après anodisation ( $m_2$ ) et après une gravure KOH de la couche PSi ( $m_3$ ).

La porosité est dépendante de [5-9] :

- La concentration d'acide fluorhydrique.
- La densité de courant.
- Le type et la résistivité du silicium.

La porosité augmente lorsque la concentration en HF ou la densité de courant augmente. Ce paramètre peut être déterminé expérimentalement par la pesée de l'échantillon avant et après l'attaque anodique.

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA, en Français, ou IUPAC pour l'acronyme en anglais pour International Union of Pure and Applied Chemistry) a classifié les structures obtenues par anodisation sur silicium en trois grandes classes résumées dans le tableau I.1 et figure I.4.

| <b>Morphologie</b> | <b>Diamètre des pores</b> |
|--------------------|---------------------------|
| Microporeux        | <2 nm                     |
| Mésoporeux         | Entre 2 et 50 nm          |
| Macroporeux        | >50 nm                    |

**Tableau I.1. : Classes des structures poreuses selon UICPA.**

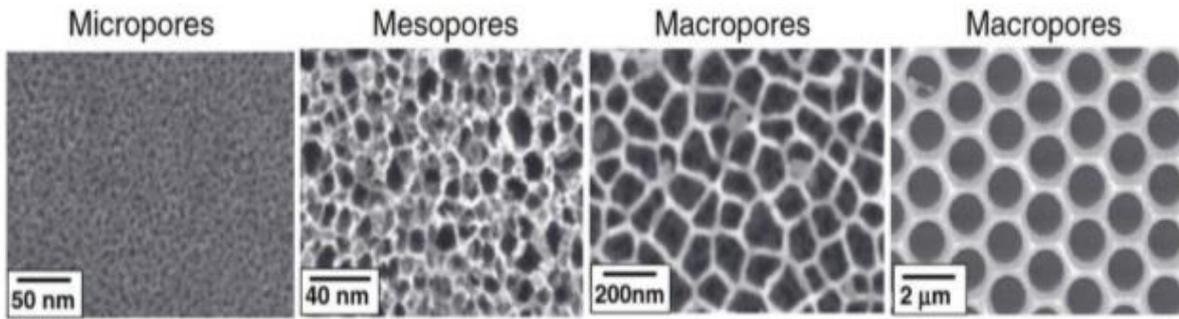


Figure I.4 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) pour différentes morphologies de silicium poreux (toutes les images sont en vues de face de la surface).

La figure I.5 montre la variation de la porosité avec la densité et la concentration de courant, utilisé pour l'électrolyse d'échantillons de silicium poreux de type P et de type P<sup>+</sup>. On observe en particulier que la porosité augmente avec l'augmentation de la densité de courant, ce qui peut s'expliquer par la dissolution préférentielle du volume plutôt que de l'épaisseur [5].

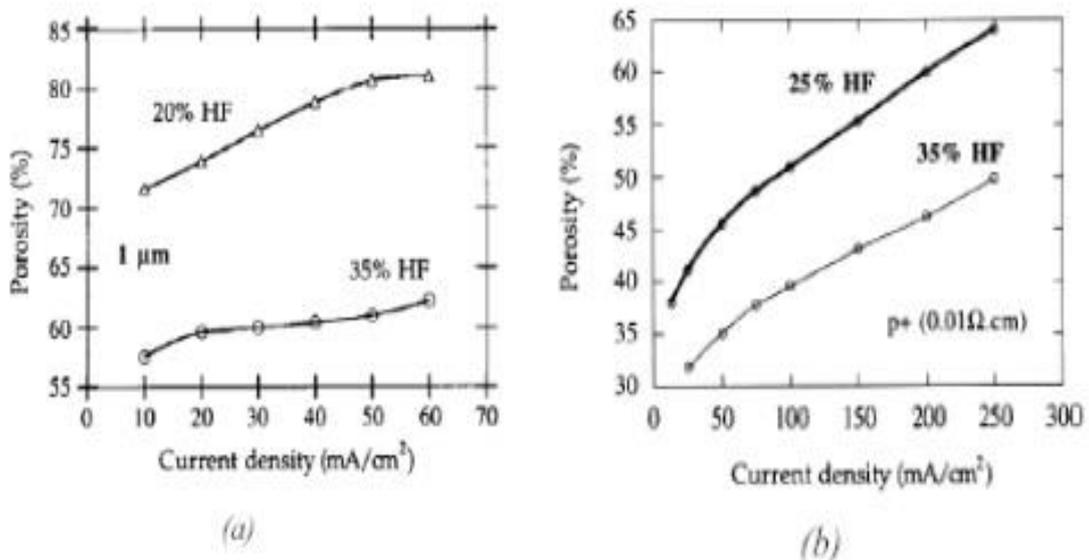


Figure I.5 : Variation de la porosité avec la densité de courant appliqué pour deux types différents de substrats : type P (a), et type P<sup>+</sup>(b) [5].

Par conséquent, pour une condition d'anodisation donnée (densité de courant, concentration HF), la porosité mesurée de la couche la plus épaisse est plus grand. La figure I-6 montre bien que la couche la plus épaisse présente une porosité plus élevée car elle reste plus longtemps dans l'acide en raison de la dissolution chimique supplémentaire de la couche de silicium poreux dans l'acide fluorhydrique [5].

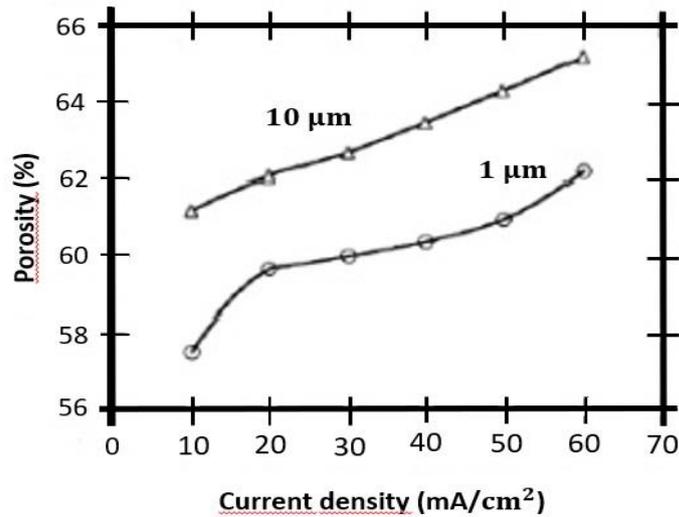


Figure I.6 : Porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1µm et 10 µm) de la couche, concentration d’HF de 35%, le substrat est de type P (1 Ω.cm) [4].

## 6. Surface spécifique

Le silicium poreux possède une très grande surface intérieure spécifique. La surface spécifique est définie comme le rapport entre la surface de développement et le volume de la couche. La figure I-7 montre le changement de la surface spécifique du matériau poreux de type P avec la porosité. On note que la surface interne du matériau est très grande. Environ  $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ . La porosité est de 75% [3,5,10,11,12].

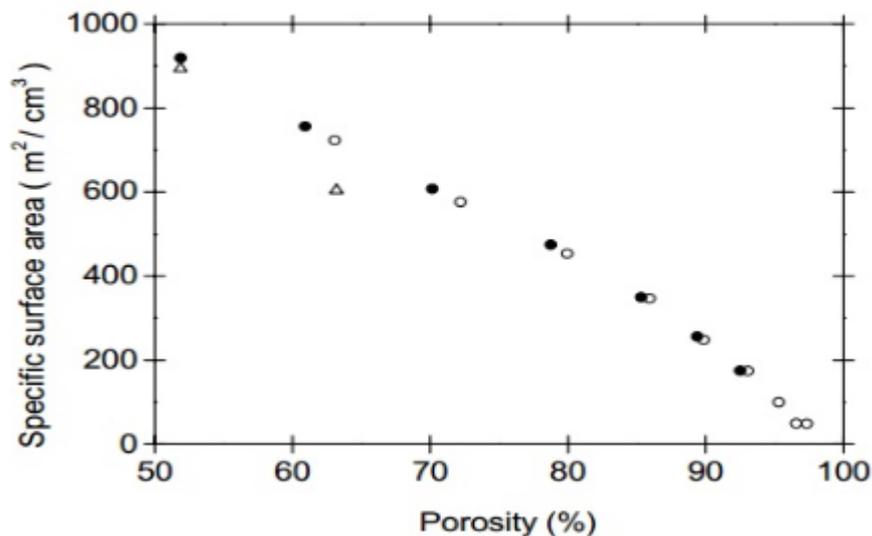
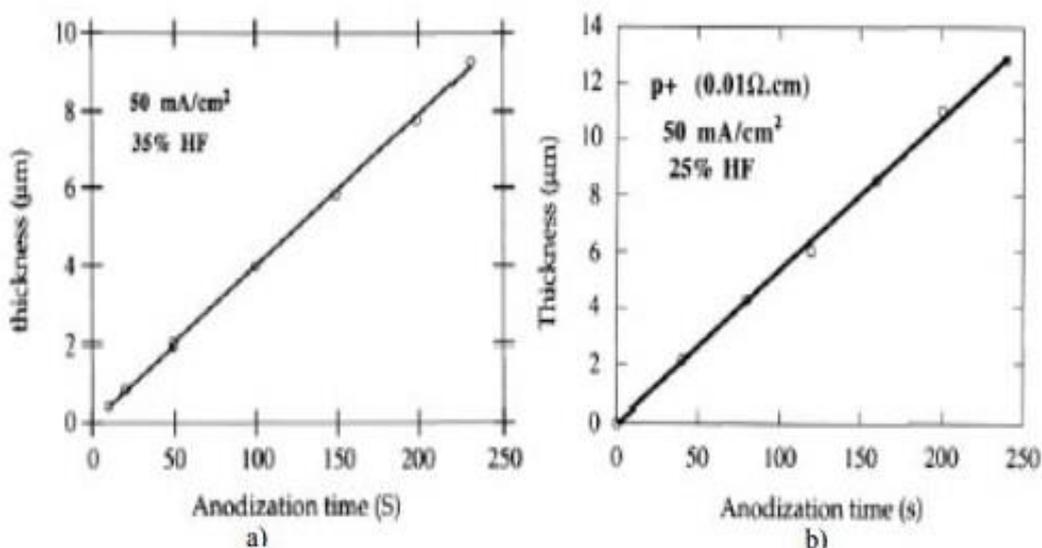


Figure I.7 : Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux porosités initiales différentes [12].

## 7. Epaisseur et durée d'anodisation

L'épaisseur est proportionnelle à la durée du temps d'anodisation. Elle est donc contrôlée en contrôlant le temps d'anodisation. La figure I-8 montre que dans le cas des substrats de type P (Figure I-8. a) et de substrats de type P<sup>+</sup> (Figure I-8. b), l'épaisseur de l'échantillon est directement déterminée à l'aide d'un profileur qui utilise une pointe pour déterminer la différence de niveau entre le haut et le bas de la couche poreuse sur la moitié de l'échantillon qui a été dissous dans la soude, ou indirectement par la simulation du spectre de réflectance [5]. On peut aussi déterminer l'épaisseur par microscopie électronique à balayage.



**Figure I.8 : Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation, (a) dans le cas du silicium de type p, (b) pour un substrat de type P<sup>+</sup>**

La durée d'anodisation va influencer sur l'épaisseur des couches de silicium poreux. Ainsi pour une même densité de courant et une même concentration en acide fluorhydrique. L'épaisseur de la couche de silicium poreux croît linéairement avec le temps d'anodisation.

## Conclusion

Le silicium poreux (SiP ou SP) est un matériau qu'il est possible d'obtenir par voie électrochimique avec un très large éventail de structure. Ses propriétés thermiques et optiques remarquables permettant de l'utiliser à la réalisation de nombreux dispositifs, malgré une fabrication dangereuse liée à la manipulation de l'acide fluorhydrique. Le faible cout du

silicium et du SiP, les possibilités de modification chimique de leurs surfaces, permettent le développement de nouvelles applications industrielles de la technologie CMOS [5,13].

### **Bibliographie Chapitre I :**

- [1] M. J. Sailor « Porous Silicon in Practice : Preparation, Characterization and Applications », First Edition. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2012).
- [2] Gilles Lerondel, « propagation de la lumière dans le silicium poreux : Application à la photonique ». Matière condensée. Université Joseph-Fourier – Grenoble., Français, (1997).
- [3] I. AIT HABBOUCHE, « Etude des Caractéristiques du Silicium Poreux pour Application aux Cellules Photovoltaïques », mémoire de master, université Abou Baker Belkaid Tlemcen, (2016).
- [4] A. Najjar, « Amplification optique dans des guides d'onde en silicium poreux dopés aux terres rares », thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, (2007).
- [5] Y. Belarousi and all, « Structural and nanomechanical properties of porous silicon: Cheap substrate for CMOS process industry », Surf Interface Anal. 52, p1055-1060, (2020).
- [6] G. Zhang, S. D. Collins, R. L. Smith, Journal of Electrochemical Society 136 (5), 1561 (1989).
- [7] Zhang XG. Morphology and Formation Mechanisms of Porous Silicon. Journal of The Electrochemical Society ;151:C69-C80, (2003).
- [8] Sailor MJ. Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; (2012).
- [9] N. Benasid, « Le Silicium Poreux et son rôle dans l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques », mémoire de master, Université de Tlemcen, (2021).
- [10] R. Zillagui, « Réalisation et étude des propriétés électroniques des couches de Silicium Poreux », mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf Oran, (2012).
- [11] N. Bensmaine Haddam, « Amélioration des performances d'une cellule solaire à base de couches de revêtement antireflet en ZnO », mémoire de master, Université de Tlemcen, (2020).

[12] G. Fortas, « Etude et Caractérisation de dépôts de métaux dans le silicium poreux », mémoire de magister, Université des sciences et de la Technologie D'Oran (Houari Boumediene), (2006).

[13] Y. Belarousi and all, Effect of Substrate Resistivity on Spiral Inductor in Radio Frequency Bands », IEEE, (2023).

# **Chapitre II**

## **Modélisation par la Méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC)**

### Introduction :

La méthode Monte Carlo cinétique (KMC) est l'une des techniques de simulation computationnelle les plus importantes et largement utilisée pour étudier les phénomènes dynamiques en physique des matériaux. Cette méthode reflète la dynamique du système au niveau des atomes ou des molécules, permettant ainsi une compréhension plus approfondie des mécanismes d'interactions et des transformations qui se produisent sur des échelles de temps étendues [1].

### 1. Méthode Monte Carlo :

Dans cette méthode on ne cherche pas une trajectoire continue, mais simplement une suite de sauts atomiques discrets pour chaque atome. On a plus affaire aux équations de mouvements mais aux probabilités de réalisation de différentes sautes possibles. Les probabilités sont fonction des énergies d'activations, ces dernières sont généralement exprimées sous une forme simplifiée en fonction des paramètres ajustés soit à l'aide des résultats expérimentaux, soit déterminées à partir des considérations théoriques, en utilisant notamment des approches *ab initio* de la mécanique quantique [2-4]. Cette méthode donne de très bons résultats pour des problèmes tels que la croissance des couches minces.

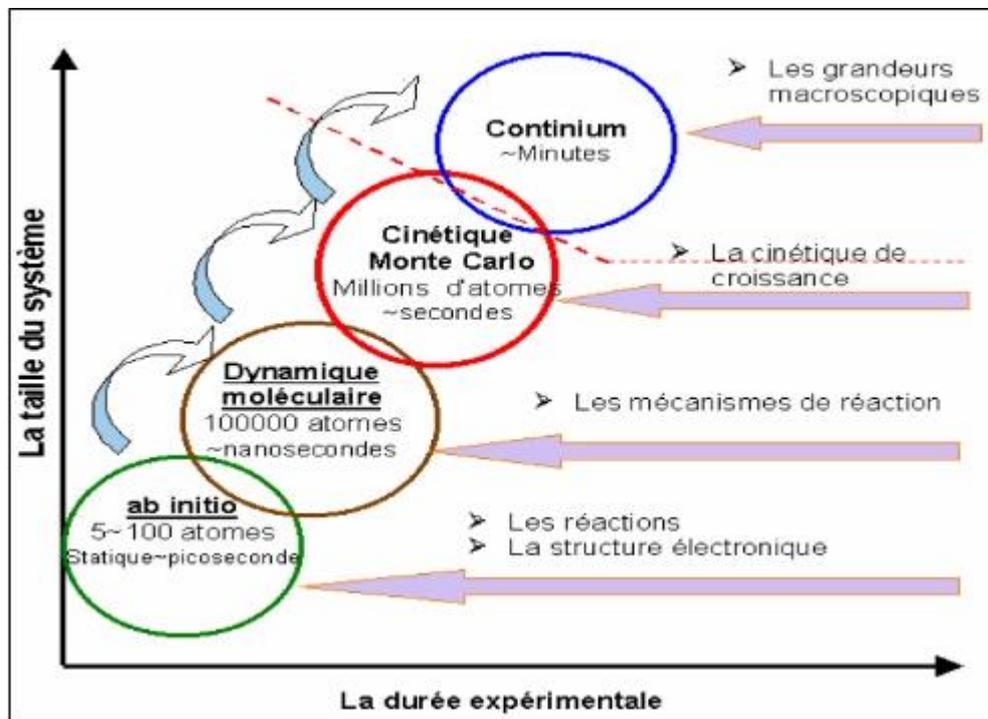


Figure II.1 : Hiérarchie des méthodes de simulation : classement selon la taille du système étudié et de la durée expérimentale [1].

La figure II.1 montre que la relation entre ces différentes méthodes est plus forte qu'une simple échelle de difficulté de calcul. En effet les résultats d'une méthode peuvent être utilement injectés dans une autre méthode et inversement les résultats de simulation d'un niveau inférieur de la hiérarchie peuvent être utilisés pour déterminer les paramètres d'un niveau d'une méthode supérieure. Ainsi on aperçoit une cascade de modèles reliant les méthodes *ab initio* aux traitements macroscopiques en passant par les simulations à l'échelle atomique [1].

### 2. Méthode *ab initio* :

Ces méthodes sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger du système. Elles nécessitent l'introduction des paramètres empiriques qui sont les plus proches des réalités physiques du système. En général en raison de leur complexité, ces méthodes sont utilisées pour déterminer des caractéristiques statiques du système dans une configuration atomique ou après la minimisation de l'énergie d'une configuration [3,6].

### 3. Méthode de Dynamique Moléculaire :

Dans cette méthode les particules se déplacent dans le champ de forces où elles se trouvent. Leurs trajectoires en fonction du temps sont définies selon les lois de la mécanique classique. La 2<sup>ème</sup> loi de Newton par l'intégration numérique des équations du mouvement pour toutes les particules du système interagissant entre elles. Les énergies d'activation sont généralement exprimées avec des paramètres qui peuvent être soit ajustés à l'aide de résultats expérimentaux, soit déterminés à partir des considérations théoriques. Les conditions initiales de l'intégration des équations de mouvement sont responsables du temps de calcul [3,7].

### 4. Méthode Monte Carlo cinétique (KMC) :

La méthode Monte Carlo cinétique consiste à simuler des événements aléatoires qui influencent l'évolution du système au fil du temps. Cela se fait en suivant une série de sauts aléatoires d'un état à un autre, où les probabilités temporelles de ces sauts sont déterminées en fonction des taux de transition qui dépendent des énergies cinétiques du système. Ces taux sont utilisés pour calculer le temps attendu pour chaque événement possible, ce qui permet de déterminer la séquence des événements au fil du temps.

Cette méthode consiste à manipuler des nombres aléatoires choisis de façon qu'ils simulent le processus physique aléatoire du problème étudié [4,8]. C'est le cas de notre modèle où on envisagera, pour sa simulation, une approche probabiliste basée sur cette méthode pour la gestion de l'aspect aléatoire des événements ayant lieu sur la surface.

- Le modèle reposera donc sur une méthode Monte-Carlo Cinétique : qui permet de réaliser une exploration des configurations du système dans une démarche heuristique et stochastique.
- Le qualificatif « cinétique » signifie que cette démarche est volontairement pilotée par les aspects cinétiques, concrètement les barrières d'activations de mécanismes élémentaires.
- « En temps continu » vient préciser que l'acceptance  $\lambda$  choisie est une probabilité d'occurrence d'évènement par unité de temps, construite d'après la loi d'Arrhenius pondérée par une fréquence de tentative. Chaque pas Monte-Carlo prend alors la signification d'une durée réelle et variable : à chaque pas, un et un seul évènement se produit au bout d'une durée qui lui est spécifique.

### a) Evènements « m » :

Un évènement peut être défini par l'occurrence d'un mécanisme, à une date et un lieu bien déterminé. C'est l'ensemble des mouvements subis par l'espèce liquide lors de son arrivée sur la surface du semi-conducteur, on peut déterminer par un saut atomique discret d'un site à un autre site voisin. La différence entre l'évènement et le mécanisme est qu'à un seul mécanisme élémentaire correspond un grand nombre d'évènements envisageables [5].

Dans le développement de notre modèle, nous allons citer tous les évènements susceptibles de se produire lors du processus d'Anodisation.

### b) Temps d'occurrence $t_m$ de chaque évènement :

D'où le temps d'occurrence de chaque évènement « m » est régi selon :

$$t_m = -(1/\lambda_m) \ln z_m \quad \text{Equation II.1}$$

Cette formule est fonction de deux grandeurs principales les nombres aléatoires et les probabilités de réalisation des évènements [9].

### c) Nombres aléatoires $z_m$ :

Ils sont uniformément répartis sur l'intervalle [0,1], affectés aux évènements, des aussi pseudos aléatoires représentent l'aspect aléatoire du phénomène étudié.

Par définition une séquence de nombres aléatoires doit satisfaire à deux propriétés :

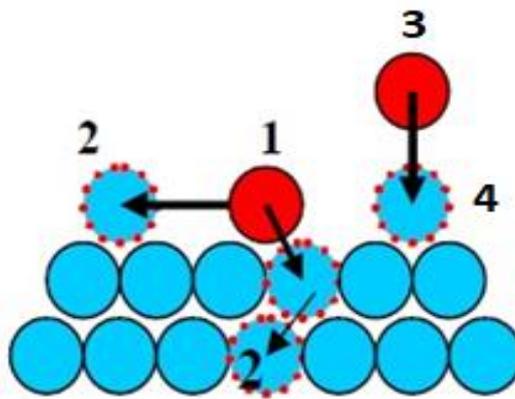
- Uniformité : c'est-à-dire les nombres aléatoires tirés sont équirépartis sur [0,1].
- Indépendance : c'est-à-dire la valeur  $X_i$  ne doit avoir aucune dépendance de la valeur  $X_{i-1}$  ou plus en général avec les autres valeurs  $X_j$ .

La génération de ces nombres aléatoires ne demande pas des ressources de calcul excessives. La plupart des langages contiennent des générateurs de nombres pseudo aléatoires [5].

Dans notre modèle ces nombres aléatoires sont générés, dans le langage C++, avec la fonction Rand [5].

**d) Probabilité de réalisation des évènements  $\lambda_m$  :**

La probabilité de réalisation des évènements est donnée par unité de temps, elle est fonction de l'énergie d'activation du système qui représente l'aspect énergétique du phénomène étudié. Sa formule dépend de la configuration du système au cours de l'anodisation [9].



**Figure II.2 : Schéma montrant les deux types d'évènements : 1 → 2 évènement cinétique en surfaces, 3 → 4 évènement d'adsorption à l'interface liquide/solide [9].**

Dans le cas de l'anodisation du Si dopé p, la formule qui calcule cette probabilité  $\lambda_m$  est donnée par deux expressions différentes, selon que le temps est calculé pour une adsorption à l'interface liquide /solide (évènement 1 → 2 de la figure II.2) ou pour la cinétique des atomes adsorbés en surface (évènement 3 → 4 de la figure II.2).

**• Cas de l'adsorption à l'interface liquide /solide :**

Au cours de l'arrive des molécules de HF à la surface du Si(100), ils seront adsorbés à l'état ionique. La probabilité de réalisation cet évènement à la surface du silicium, calculé par unité de temps, selon la théorie de statistique de Maxwell-Boltzmann [5], est donnée par :

$$\lambda_m = \frac{CPS}{\sqrt{MT}} \text{ atomes/cm}^2\text{s} \quad \text{Equation II.2}$$

Où  $C = 3.5 \cdot 10^{23}$  est une constante de proportionnalité.

P la pression des molécules arrivant en surface, exprimée en torr,

S la surface d'un site d'impact,

T la température à l'interface Liquide/Surface,

M la masse molaire de l'espèce absorbée.

- **Cas de cinétique des atomes adsorbés en surface :**

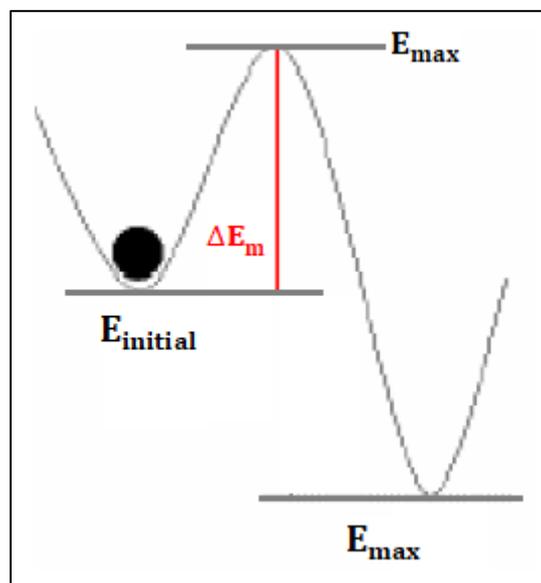
La cinétique des ions  $H^+$  et  $F^-$  sur la surface du silicium, décrite par des événements de saut atomique d'un site à un autre site voisin, figure II.2 calculé par unité de temps, est donnée par la loi d'Arrhenius suivante :

$$\lambda_m = \nu \exp\left(-\frac{\Delta E_m}{K_B T}\right) \text{ atomes/cm}^2 \text{ s} \quad \text{Equation II.3}$$

Tel que  $\nu$ , la fréquence de saut ou de vibration des atomes en surface, est de l'ordre de  $10^{12} \text{s}^{-1}$ ,  $K_B$ , constante de Boltzmann et  $\Delta E_m$  l'énergie d'activation du mécanisme, exprimé en électron volt, qui dépend des énergies de liaison rompues lors du saut [11].

e) **Energie d'activation  $\Delta E_m$  :**

Il est indispensable de connaître le maximum d'énergie  $E_i$  atteint par le système au cours d'un « saut ».



**Figure II.3 : Schéma d'un modèle énergétique de l'atome lors d'un saut d'un site vers un site première plus proche voisin avec une énergie d'activation  $\Delta E_m$  [9].**

En effet, cela donne l'énergie d'activation  $\Delta E_m$  du mécanisme en question : elle est une mesure directe de son importance statistique, pilotée par la cinétique. Ceci est formalisé par la loi d'Arrhenius, donnant la probabilité par unité de temps d'observer un mécanisme,

La barrière d'activation  $\Delta E_m$  est significativement plus forte que l'énergie thermique  $K_B T$  disponible pour la franchir, d'où la décroissance exponentielle de la probabilité d'occurrence. Selon la figure II.3, l'énergie d'activation  $\Delta E_m$  d'un évènement est donnée par la relation.

$$\Delta E_m = E_{\max} - E_{\text{initial}} \quad \text{Equation II.4}$$

La barrière d'activation  $\Delta E_m$  est la différence entre l'énergie du système dans la configuration de l'état initial et l'énergie maximale atteinte par le système lors d'un saut atomique [12]. Elle est significativement plus forte que l'énergie thermique  $K_B T$  [5].

### 5. Procédure générale de la simulation par la méthode KMC :

Nous pouvons décrire la procédure générale de la simulation par la méthode Monte Carlo Cinétique par l'algorithme de la figure II.4, résumé par les étapes suivantes :

1. D'abord on choisit une configuration initiale du système à étudier.
2. On réalise ensuite une liste de tous les évènements probables lors du processus.
3. On associe à chaque évènement l'énergie correspondante.
4. On associe à chaque évènement un nombre aléatoire uniformément réparti entre 0 et 1.
5. On calcule les probabilités de réalisation de chaque évènement.
6. On calcule les temps de réalisation de chaque évènement selon la relation de poisson déjà citée.
7. On sélectionne l'évènement qui a le temps de réalisation minimal.
8. On vérifie si la configuration du site de l'évènement sélectionné est favorable.
9. On fait un changement de configuration après l'occurrence de l'évènement sélectionné.

Retour à l'étape 2 et on refait la même procédure avec incrémentation du temps d'occurrence des réalisés [9].

### 6. Application de la méthode KMC appliquée à l'anodisation électrochimique d'HF/Si(100) type p:

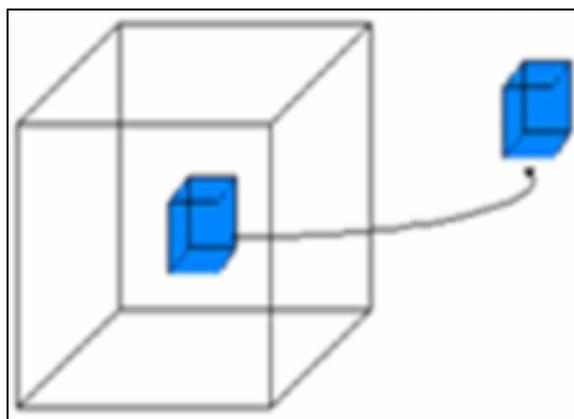
Nous avons développé, dans le cas de notre modèle d'anodisation électrochimique du silicium Si(100) dopé p, une approche ayant l'algorithme de la figure II.4, mais fondée sur des considérations de configurations locales en liaison avec les modèles de réactivité de surface



- Pour traiter ainsi les modes de réactions possibles sur la surface, nous avons considéré que l'adsorption de la molécule HF ne peut intervenir que si le site du silicium a au moins une liaison pendante accessible à HF à partir de la surface.
- De plus nous avons supposé pour simplifier le modèle que la molécule HF ne s'adsorbe pas à la surface sous forme d'état physisorbé mais elle s'incorpore avec un coefficient de collage égal à 1 dès que la configuration du silicium est favorable.

### 7. Conditions aux limites :

Dans le cadre des simulations atomistiques. L'objectif est de générer un ensemble de configurations représentatives du système (figure II-5), permettant de calculer les grandeurs thermodynamiques par une estimation de la valeur moyenne sur les configurations générées.



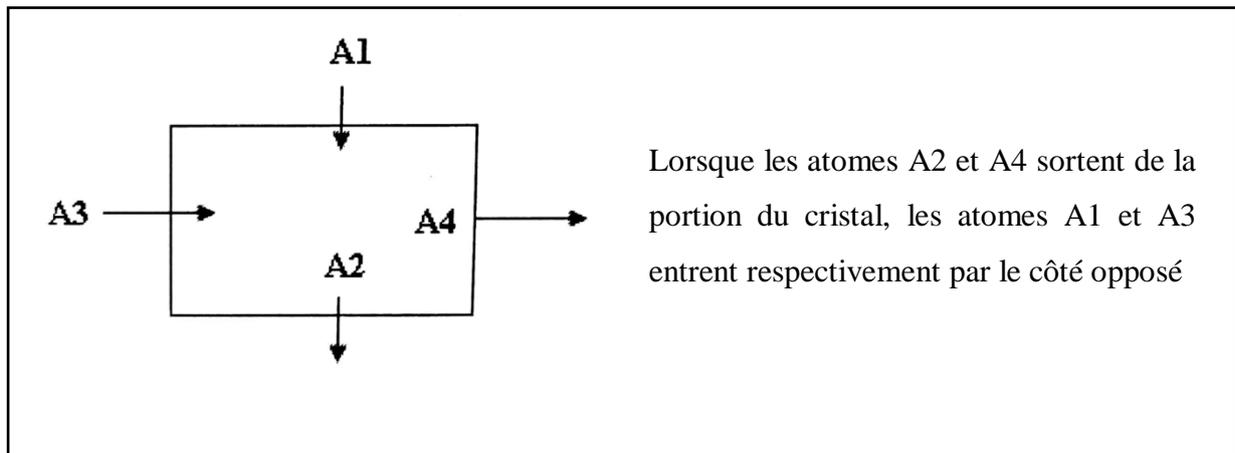
**Figure II-5 : L'échantillonnage : sous-ensembles au sein d'un ensemble**

En général, les systèmes simulables sont de taille limitée. Le nombre maximum d'atomes que l'on peut considérer dans la simulation est de l'ordre de quelques millions. Cette taille est exceptionnelle et supérieure, d'au moins deux ordres de grandeur, aux tailles des systèmes actuellement simulés. C'est la capacité mémoire et la puissance des ordinateurs qui limitent cette taille. De nombreuses propriétés sont difficiles ou impossibles à étudier sur de petits systèmes. La meilleure façon de contrôler les effets de taille est de prendre une géométrie carrée simulée cohérente avec les conditions aux limites périodiques.

L'extraction de sous-groupes est une méthode d'analyse du comportement d'un système spécifique. Elle consiste à sélectionner de petits échantillons de données ou d'éléments parmi l'ensemble total. Cette approche réduit la complexité des calculs et augmente l'efficacité des simulations, puisque ces sous-ensembles peuvent être examinés minutieusement sans nécessiter le traitement de l'intégralité des données à chaque fois.

Dans notre cas, pour conserver les propriétés du cristal infini, le cristal est en quelque sorte découpé en sections identiques, et le calcul de simulation peut porter sur une section, avec des conditions aux limites périodiques dans les directions latérales.

La figure II.6 montre ce principe par le fait que lorsqu'un atome sort de la section étudiée, un atome y rentre par le côté opposé occupe ainsi la place libre laissée par l'atome sortant. Ce principe garantit que la section reste constamment saturée en atomes et permet ainsi la continuité du flux atomique dans le système étudié.



**Figure II.6: Schéma montrant les conditions aux limites périodiques caractérisées par des sauts entrants et sortants dans une section du cristal.**

Dans ce schéma illustre, les sauts entrants et sortants représentent les variations de propriétés physiques du cristal à la frontière de la section étudiée. Ces sauts peuvent être causés par des changements dans la composition chimique, la température, la pression, ou d'autres facteurs qui affectent les propriétés du matériau.

Les conditions aux limites périodiques avec des sauts entrants et sortants sont couramment rencontrées dans l'étude des phénomènes de transport dans les cristaux, tels que la diffusion de particules ou de chaleur. Ces conditions peuvent être modélisées mathématiquement pour prendre en compte les variations brusques de propriétés à la frontière de la section du cristal.

### **Conclusion :**

La compréhension approfondie d'un processus physique comme l'anodisation nécessite des essais technologiques et des études théoriques. Cependant, souvent, les résultats ne suffisent pas à expliquer entièrement le processus et ne mènent pas toujours à des conclusions définitives. D'où l'importance de la modélisation et de la simulation, en particulier via la méthode de simulation Monte Carlo Cinétique. Cette méthode est avantageuse car elle permet

de traiter un grand nombre d'atomes sur des durées comparables à celles des expériences pratiques. Elle offre également la possibilité de contrôler l'aspect énergétique et aléatoire du mouvement des adatoms (un atome sur une surface cristalline) sur la surface du silicium monocristallin, ce qui facilite la création d'un modèle à l'échelle atomique.

### Bibliographie Chapitre II :

- [1] A. Hemeryck, N. Richard, A. Estève, M. Djaafari Rouhani « Multiscale modeling of oxygen Molecule adsorption » *Journal of nanocrystalline solids* 35, 594-598, (2007).
- [2] A. Estève, M. Djaafi Rouhani, Y.J. Chabal, K. Raghavachari, M. Weldon, K. Queeney, D. Estève, A. Ali messaoud « Kinetic Monte Carlo Technique in the Multiscalemodelling of Micro/Nanotechnologies : Thermal siliconoxidation » *Spring school France*. (2003).
- [3] T.E. Karakasidis, C.A. Charitidis « Multiscalemodelling in innanomaterialsscience » *Materials science and engineering C27*,1082-1089, (2007).
- [4] C. Santato, Carmen M. Lopez, Kyoung-Shin Choi « synthesis and caracteriation of polycrystalline Sn and Sno2 fimlswithwire morphologies » *Electrochemistry Communications* 9,1519-1524, (2007).
- [5] G. Mazaleyrat « Modélisation multi-échelles de la croissance à fortes permittivités » thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, (2006).
- [6] F. Rioult « Cinétique et mécanismes de corrosion sèche d'un cermet à base Cu-Ni » thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieur des Mines de Saint-Etienne, France, (2005).
- [7] A. Gerschel « Liaison inter moléculaires », CNRS Edision EDP Science (1995).
- [8] G. Mazaleyrat, A. Estève, L. Jeloica, M. Djafari-Rouhani, « A methodology for the kinetic Monte Carlo simulation of alumia atomic layer deposition onto silicon » *Computational Materials Science* 33, 74-82, (2005).
- [9] H. Ouldarab, « Développement d'un module de simulation Monte Carlo Cinétique de la croissance cristalline des couches minces de SnO<sub>2</sub> par l'oxydation sèche de l'étain » Mémoire de magister physique des Matériaux et composants. Université Blida 1, (2008).
- [10] L. Saoudi, « Etude de phénoménologique de l'interaction de HF sur le système cristallin Si-B orienté (100), à température ambiante, par simulation Monte Carlo Cinétique » Mémoire de master, Université Blida 1, (2023).

- [11] A. Dieguez Barrientos, « structural for the improvement of SnO<sub>2</sub> based Gas Sensors ». Thèse de doctorat spécialité philosophie en physique. Barcelone (1999).
- [12] S. Cahen, N. David, J. M. Florani, M. Vilas « Thermodynamic medelling of the O-Sn system » *Thermochimca Acta* 403, 275-285, (2003).
- [13] V. M. Donnelly, D. L. Flamm, « Studies of chemiluminescence accompanying fuorine atom etching of silicon ». *J. Appl. Phys.* 51, 5273–5276. (1980).

## **Chapitre III**

**Mécanisme de dissolution à l'échelle atomique du silicium type p lors de la gravure électrochimique :**

**Etude du transfert des charges**

## Introduction :

Ce chapitre sera consacré aux mécanismes de dissolution du silicium. Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer l'électrochimie de la dissolution du silicium monocristallin. Cependant, la version proposée par Lehmann et Gösele [1] a été la plus largement acceptée. La réaction d'anodisation consiste à délivrer des trous, issus du matériau, à l'interface Anode/Electrolyte, ce qui permet la dissolution du silicium.

### 1. Etude, à l'échelle atomique, du procédé d'anodisation électrochimique du HF/Si(100) dopé p :

Le silicium poreux est préparé en utilisant un courant électrique appliqué dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) avec du silicium poreux dopé p.

Le procédé d'anodisation électrochimique du silicium poreux est crucial pour la fabrication de matériaux nanométriques et micrométrique.

#### 1.1. L'Equipement :

Silicium dopé P, Solution d'acide fluorhydrique (HF), Générateur de courant continu (DC Power Supply), Cellule électrolytique résistante aux acides (pour assurer la sécurité, la durabilité et la fiabilité des expériences), Électrodes en platine (cathode), Équipements de protection individuelle (gants, lunettes de protection, masques) [2].

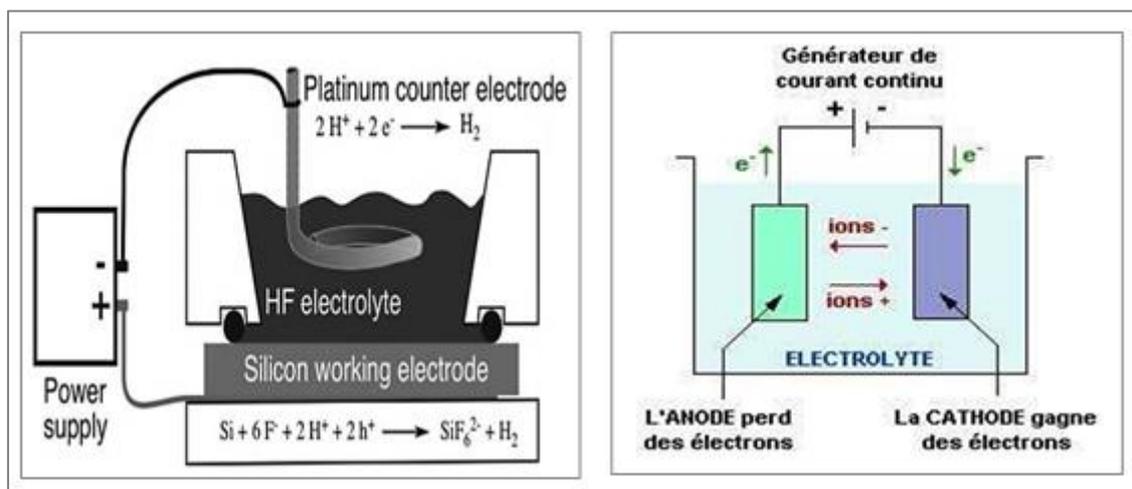


Figure III.1 : Schéma d'une cellule électrochimique utilisée pour l'élaboration du silicium poreux. Le silicium étant l'électrode de travail (Anode). La contre-électrode étant la cathodique, généralement en platine.

Selon la figure III.1, la réaction de formation du silicium poreux se produit à la surface de l'anode. Les détails de ces réactions seront expliqués dans le paragraphe III.2 de ce chapitre.

**a) Préparation de l'échantillon :**

- Découper un morceau de silicium dopé P aux dimensions requises (généralement quelques centimètres carrés).
- Nettoyer soigneusement l'échantillon avec une solution de nettoyage comme l'acétone ou l'éthanol pour éliminer les impuretés ou les huiles.

**b) Préparation de la solution électrolytique :**

Le silicium poreux est généralement obtenu par voie électrochimique, en anodisant une plaque de silicium dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. L'addition d'une partie plus ou moins importante d'éthanol permet de diminuer la tension de surface, et donc de faciliter l'évacuation des bulles d'hydrogène produites lors de l'anodisation.

**c) Mise en place de la cellule électrochimique :**

- Placer l'échantillon de silicium comme anode (connecté au pôle positif du générateur de courant continu).
- Utiliser une électrode en platine comme cathode (connectée au pôle négatif du générateur de courant continu).
- Immerger l'anode et la cathode dans la solution d'acide fluorhydrique.

**d) Application du courant électrique :**

- Régler le générateur de courant continu pour appliquer une tension comprise entre 1 et 5 volts.
- Faire passer le courant pendant une durée de 10 à 30 minutes selon la porosité souhaitée.

**e) Surveillance du processus :**

Observer le déroulement de la réaction en surveillant la formation de bulles sur la surface de l'anode, indiquant la formation de pores dans la structure du silicium.

## **1.2. Rôle des électrodes :**

### **1.2.1 Rôle de l'anode :**

Lors d'une réaction d'anodisation électrochimique, l'anode est l'électrode où se produit la réaction de gravure.

#### **a) Matériaux de l'anode :**

Dans le cas de l'anodisation électrochimique, le matériau de l'anode, silicium de type P, est extrêmement important en raison de plusieurs avantages, notamment le dopage. En raison de ses avantages dans l'amélioration des propriétés du silicium et de l'efficacité des réactions électrochimiques, le silicium dopé trouve ses applications dans de nombreux domaines tels que l'électronique, les biotechnologies et les industries chimiques[3].

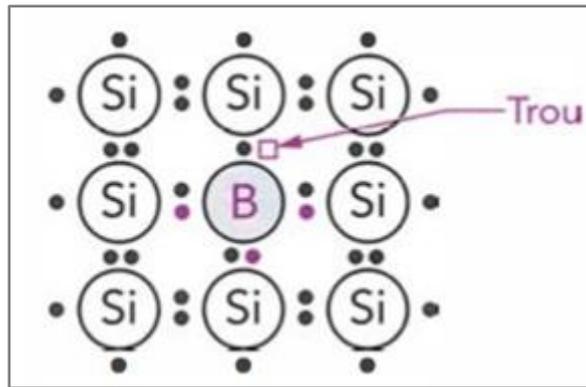
- **Silicium type p :**

Parmi les avantages du dopage de type p du silicium dans le processus d'anodisation électrochimique, nous citons :

- **Améliorer la conductivité du silicium :** Les lacunes (trous) dans le réseau cristallin de silicium, facilitant le mouvement des charges positives à travers le matériau. Cet effet améliore la conductivité du silicium et réduit sa résistance électrique, ce qui améliore l'efficacité du flux de courant électrique pendant le processus d'anodisation.
- **Faciliter les réactions électrochimiques :** Les espaces formés jouent un rôle essentiel en facilitant les réactions électrochimiques qui se produisent à la surface du silicium lors de l'anodisation.
- **Effet sur la résistivité :** Le dopage de type p diminue la résistivité du silicium par rapport au silicium intrinsèque ou non dopé. Cela est dû à la disponibilité accrue de porteurs de charge (trous) qui facilitent la conduction électrique par rapport au silicium intrinsèque où les porteurs de charge sont beaucoup moins nombreux.

- **Silicium dopé avec le bore :**

Dans le silicium dopé de type p, des impuretés telles que le bore (B) sont introduites dans la structure cristalline du silicium. La configuration résultant de ce dopage est représentée sur la figure III.2.



**Figure III. 2 : Schéma simplifié du silicium dopé avec le Bore.**

Ces impuretés créent des "trous" dans la structure cristalline, ce qui signifie qu'il y a une concentration plus élevée de porteurs de charge positive (trous) par rapport au silicium non dopé.

#### **b) Charge de l'anode :**

- Lors de l'application d'un courant anodique, des électrons sont retirés de l'anode et se déplacent vers la cathode (circuit externe de l'électrolyte). Cette perte d'électrons laisse une charge positive nette sur l'anode (figure III.1.b).
- Lorsque l'on applique une tension positive à l'anode par rapport à la cathode, des électrons sont extraits de l'anode. Cela crée une charge positive nette sur l'anode, en perdant des électrons. L'électrolyse est provoquée par l'application d'un potentiel électrique externe suffisamment élevé pour surmonter l'énergie d'activation de la réaction redox (oxyréduction) non spontanée. Cela force la conversion d'ions en produits désirés aux électrodes, permettant la séparation des composés chimiques présents dans la solution électrolytique.
- Création de champs électrique, l'anode, perdant des électrons lors de la réaction, devient chargée positivement. Le champ électrique anodique résultant est orienté de l'anode positive vers la cathode négative.

#### **c) Matériau de la cathode :**

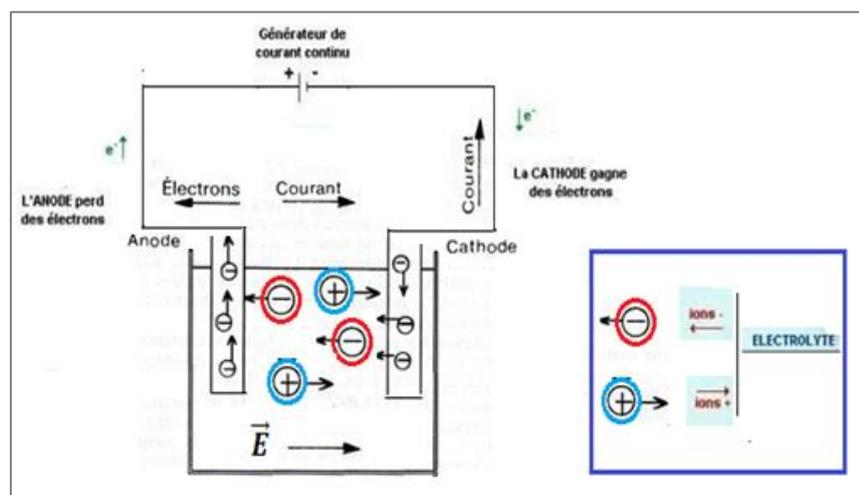
Dans les processus d'anodisation électrochimique, la cathode joue un rôle crucial en tant que site pour les réactions de réduction. Ses principales caractéristiques incluent :

Il est généralement constitué de métaux inertes tels que le platine, le titane ou d'autres matériaux résistants à la corrosion et chimiquement stables. Ces matériaux fournissent une surface adéquate et propre pour les réactions chimiques de réduction.

- **Réactions de réduction** : Au cathode, des réactions de réduction se produisent où des électrons sont captés des particules libérées de l'anode ou des ions dans la solution électrolytique, selon le type de réaction chimique souhaitée.
- **Impact sur l'électrochimie** : Le cathode stimule efficacement les réactions de réduction en fournissant une surface propice aux réactions chimiques. Cela permet de convertir les électrons libérés par l'anode en réactions chimiques souhaitées aux cathodes.
- **Pureté et stabilité chimique** : Le cathode doit être suffisamment pur et exempt d'impuretés qui pourraient altérer les réactions de réduction. Sa stabilité chimique garantit la continuité des réactions électrochimiques sans effets indésirables.

### 1.3. Effet de champ électrique sur l'anodisation électrochimique :

L'application du courant électrique est essentielle dans les processus électrochimiques tels que l'anodisation électrochimique (figure III.3).



**Figure III.3 : Représentation schématique du sens, du courant, des électrons, champs électrique et des ions composant l'électrolyte, dans le système de réaction électrochimique.**

Cela est dû à plusieurs raisons principales [2] :

- **Initiation de la réaction chimique** : Dans des processus comme l'anodisation électrochimique, les réactions se produisent lorsque le courant électrique est appliqué. Le courant électrique fournit l'énergie nécessaire pour initier le processus de réaction à l'anode. Sans courant électrique, il n'y aurait pas assez de stimulation pour que ces réactions chimiques se produisent.
- **Accélération du processus** : Le courant électrique contribue à augmenter la vitesse des réactions chimiques. En appliquant un courant, des taux de réaction beaucoup plus élevés peuvent être atteints par rapport aux réactions chimiques naturelles ou non stimulées électriquement.
- **Contrôle précis du processus** : En utilisant le courant électrique, il est possible de contrôler précisément le taux de réaction et les produits formés. L'intensité du courant et la durée de la réaction peuvent être ajustées avec précision pour obtenir le produit désiré, facilitant ainsi le contrôle des chimistes dans les processus industriels et de recherche.
- **Stimulation des réactions non naturelles** : Certaines réactions chimiques nécessitent une énergie supplémentaire pour se produire efficacement, et le courant électrique fournit cette énergie nécessaire pour les réactions non naturelles ou celles qui se produisent à des vitesses lentes sans intervention supplémentaire.

En conclusion, on peut dire que la présence du courant électrique est un élément essentiel et vital dans les processus d'anodisation électrochimique, jouant un rôle majeur dans la stimulation des réactions chimiques et la réalisation des résultats souhaités avec efficacité et efficience.

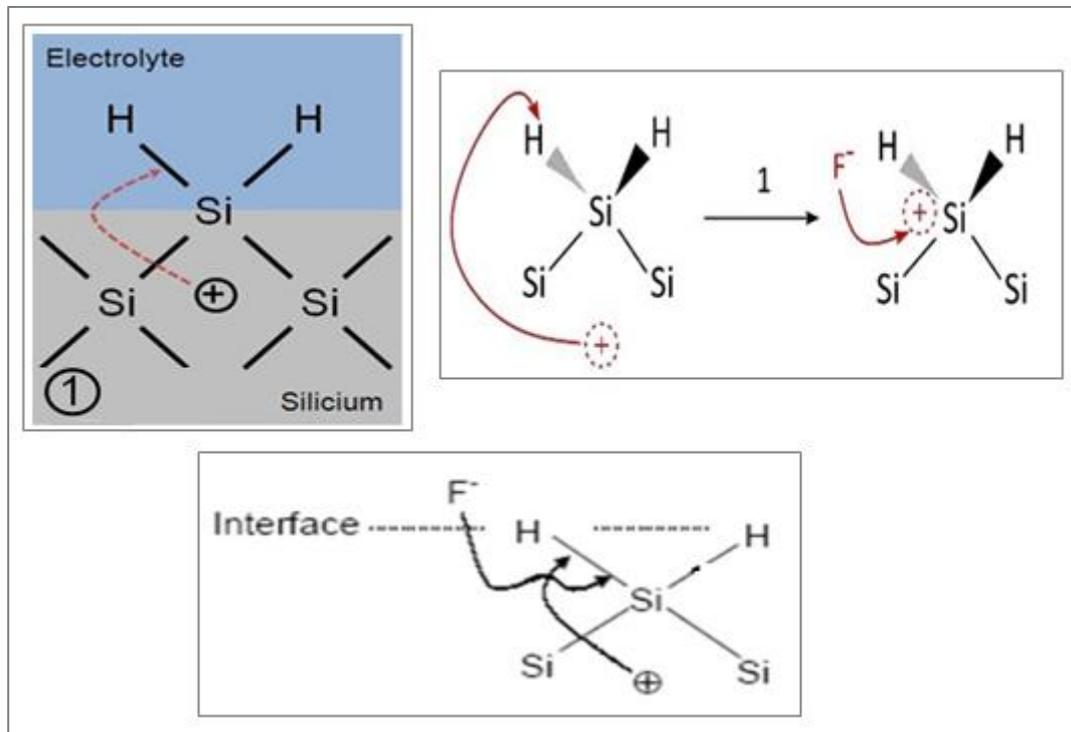
## **2. Etudes des mécanismes de dissolution du silicium, à l'échelle atomique, et transfert de charges :**

Lorsqu'un courant anodique est appliqué au silicium dopé p, dans une solution électrolytique, plusieurs processus se produisent au niveau du matériau . Plusieurs explications possibles du mécanisme de formation du silicium poreux ont été avancées au cours du temps [4].

**a) Etape 1 : phase de polarisation d'une liaison Si-H en surface de l'anode**

Cependant, c'est le mécanisme de Lehmann et Gösele[1] qui s'est le plus répandu.

L'étape 1 est représenté sur la figure III-4.



**Figure III.4 : Schéma montrant la polarisation de la surface par un transfert d'un trou du bulk vers la surface du silicium.**

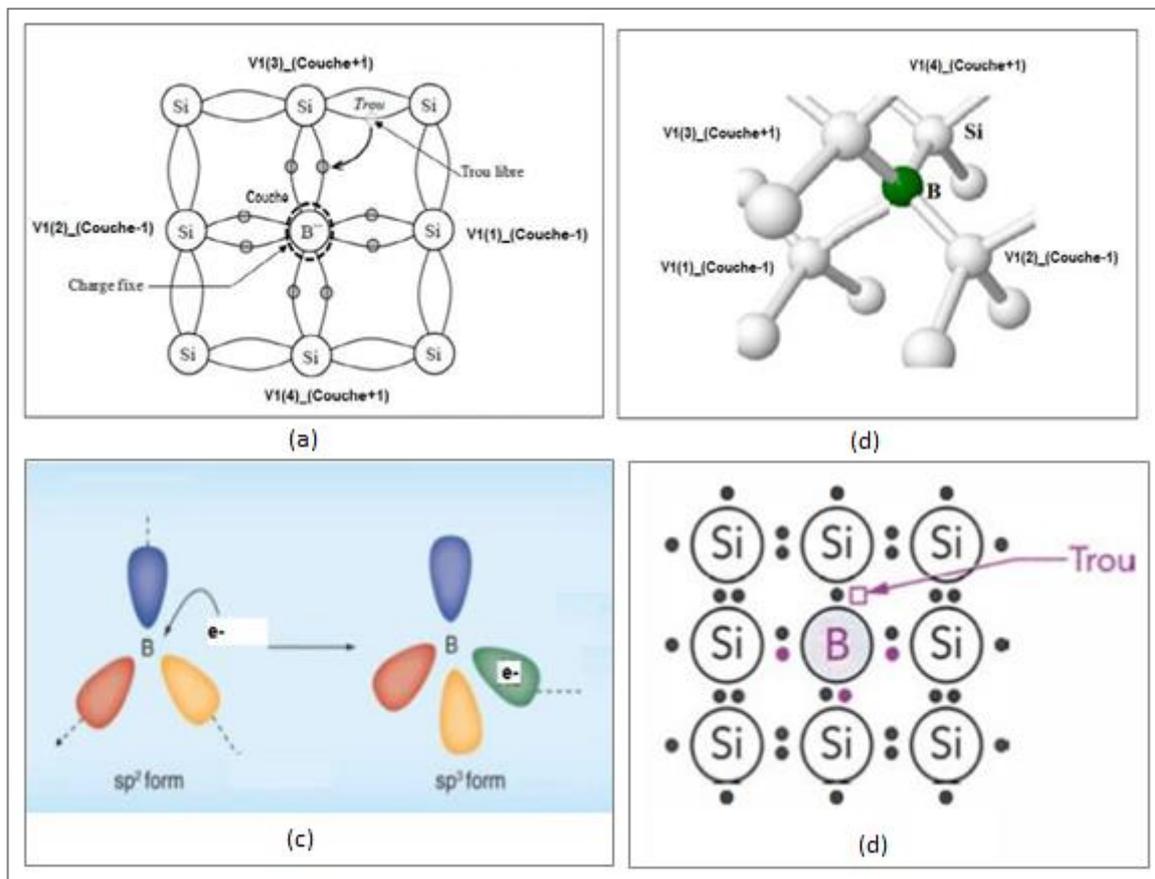
Le départ de la réaction se fait à partir de la surface hydrogénée du silicium face à la solution riche en ions  $H^+$  et  $F^-$ . L'application d'un champ électronique amène un trou électronique, de la couchesousjacent à la surface, à venir polariser l'une des deux liaisons Si-H de surface .

**Explication à l'échelle atomique :**

Lorsque l'atome de Bore de structure électronique :  $[He]2s^2 2p^1$  qui est plus stable en  $2sp^2$ . Remplace un atome de silicium dans le réseau cristallin. Les trois électrons de valence du bore forment des liaisons covalents avec trois des voisins Si mais la liaison avec le quatrième reste insatisfaisante (Figure..).

L'accepteur initialement neutre devient chargé négativement (ionisé). La liaison non satisfaite, entre le Bore et le silicium du réseau cristallin, attire les électrons des liaisons voisines. A température ambiante un électron d'une liaison voisine peut sauter pour réparer la

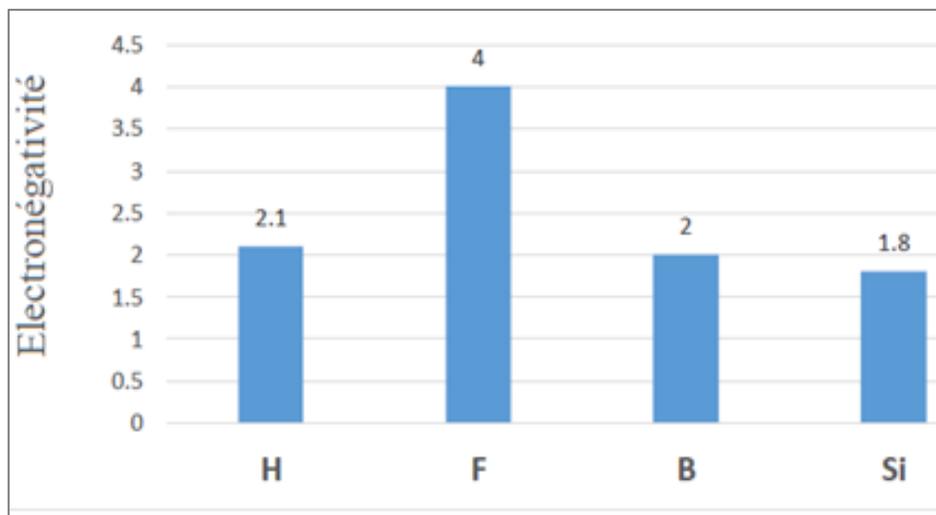
liaison insatisfait. Laissant aussi un trou d'électron, qui est un endroit où un électron est déficient.



**Figure III.5 : Schéma montrant la diffusion d'un trou du dopant de silicium, atome de bore, jusqu'à l'interface électrolyte/ semi-conducteur (silicium dopé Bore). (a) un trou de l'atome de bore, dans le bulk, attire l'électron de silicium en surface. (b) position du bore dans le bulk de silicium. (c) Schémad'hybridation de l'atome de bore, par la formation de la configuration électronique  $sp^3$ . (d) configuration électronique initiale, forme  $sp^2$ , du bore dans le bulk du silicium.**

Le trou, étant chargé positivement, attire un autre électron d'une liaison voisine pour réparer cette liaison insatisfait. Ce processus en forme de chaîne entraîne le déplacement du trou autour du cristal en tant que porteur de charge. Ce processus peut se maintenir au voisinage des atomes de silicium de la surface en fragilisant leurs liaisons Si-Si, entraînant ainsi leurs arrachge et formtion de pores.

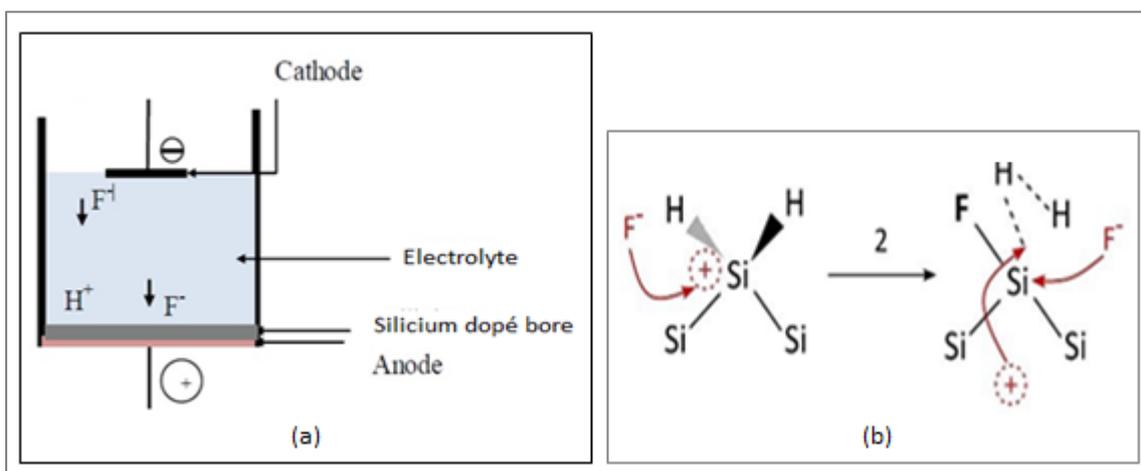
Comme l'électronégativité du Bore est supérieure à celle de Si (figure III.6) , ceci implique que B attire les électrons de Si (Figure III5.a). la liaison Si-B, selon la nouvelle configuration (figure III.5c) est plus stable dans le reseau du silicium.



**Figure III.6 : Représentation des électronegativités des différents atomes formant le système étudié.**

**b) Étape 2 : phase de déclenchement de 1<sup>ère</sup> réaction électrochimique**

Cette polarisation citée en étape 1, affaiblie la liaison Si-H (3.2 ev) au profit de la formation d'une liaison Si-F dont l'énergie de liaison est plus forte (7ev) [5] . La présence des trous est très importante pour la rupture de la liaison Si-H (figure III.7) et la formation de la liaison Si-F.



**Figure III.7: Schéma montrant la première réaction de HF (ionisé)/Si(100) à l'interface électrolyte/ Si(100) dopé Bore.**

Dans cette étape, le silicium Si couplée à l'attaque d'une molécule HF ionisée en H<sup>+</sup> et F<sup>-</sup>, (figure III.7 a), entraîne le remplacement de la première liaison Si-H par une liaison Si-F. Cette nouvelle liaison Si-F a un effet polarisant sur la seconde liaison Si-H restante (figure III.7 b), dont le résultat sera donnée dans l'étape3 .

- **Coefficient de collage de F/Si(100) type p :**

le tableau III.1 montre, par des calcul ab initio [6], que le coefficient de collage de F sur la surface Si(100) est à 98% (presque 1). Quant au coefficient de réflexion, il est estimé à 2% (presque nul). Ceci justifie le déclenchement des réactions passivation de la surface par le fluore à la place de l'hydrogene. Cet étape est introduite dans notre modèle de simulation par la méthode KMC.

| impinging species | on Si <sub>(s)</sub>                 |   |
|-------------------|--------------------------------------|---|
| F                 | 0.98/0.98 ± 0.01<br><u>300K/173K</u> | <b>for Immediate Sticking upon Impact</b> |
| impinging species | on Si <sub>(s)</sub>                 |   |
| F                 | 0.02/0.02 ± 0.01<br><u>300K/173K</u> | <b>Immediate Reflection upon Impact</b>   |

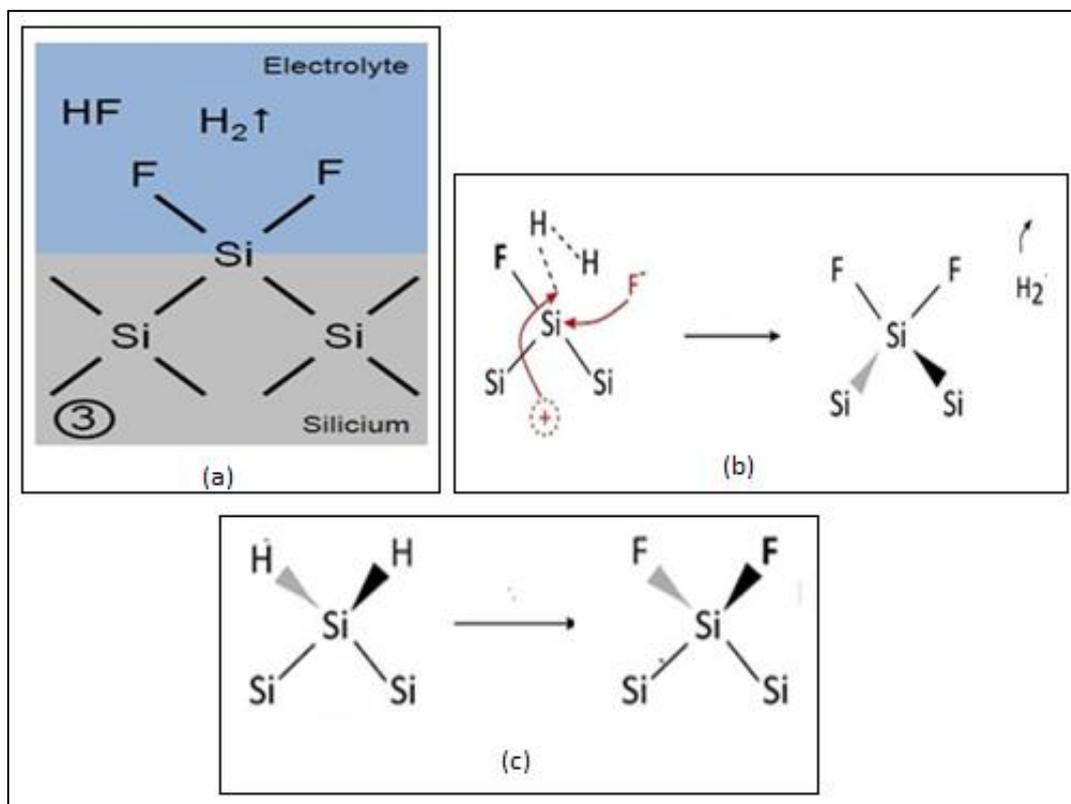
**Tableau III.1 : Probabilités calculées par certains auteurs [6] pour un collage immédiat ou réflexion immédiate lors de l'interaction HF/Si(100) type p.**

Les surfaces, sur le tableau III.1, sont désignées par "(s)". Pour chaque combinaison, les valeurs calculées à 300 K et à 173 K sont listées, séparées par "/" (gauche = 300 K ; droite = 173 K). Une probabilité de 98% signifie que l'espèce crée presque immédiatement une liaison avec la surface lors de l'impact (au moins pour tous les impacts enregistrés) [6] et une probabilité de 2% signifie qu'une liaison chimique ne s'est presque jamais formée dans le délai de 12,5 ps par impact.

**c) Etape3 : phase de passivation d'un atome de Si par 2F :**

La première liaison Si-F a un effet polarisant sur la seconde liaison Si-H restante (figure III.8), (b) qui cède de la même façon que la première étape, au profit d'une nouvelle liaison Si-F (Figure III.8 (b-c)). En effet, la forte électronégativité du fluor (4 sur l'échelle

de Pauling) par rapport au silicium et à l'hydrogène induit une polarisation de la liaison Si-F affaiblissant les autres liaisons Si-H du voisinage immédiat.



**Figure III.8 : Schéma de l'étape de passivation d'un atome Si(100) type p, en surface, par le fluor issu de l'électrolyte.**

- **Coefficient de collage de F/SiF :**

Le tableau III.2 montre les probabilités calculées par certains auteurs [6] pour un collage immédiat lors de l'impact de HF sur différents sites SiF en surface. Dans ce tableau, le coefficient de collage de F sur la surface Si(100)-F est à 92% (presque 1). Quant au coefficient de réflexion, il est estimé à 8% (presque nul). Ceci justifie la formation de silicium passivé par deux fluor. Cette réaction est introduite aussi, dans notre modèle de simulation KMC.

|   |  |
|---|--|
| <b>(a) Coefficient de collage immédiat, en surface, de F/ SiF</b>   |  |
| impinging species<br>★ F  | on SiF <sub>(s)</sub><br><b>0.92 / 0.93 ± 0.03</b> |
| <b>(b) Coefficient de reflexion immédiat, en surface, de F/ SiF</b> |  |
| impinging species<br>★ F  | on SiF <sub>(s)</sub><br><b>0.08 / 0.07 ± 0.03</b> |

**Tableau III.2 : Probabilités calculées par certains auteurs [6] pour un collage immédiat ou réflexion immédiate lors de l'interaction HF/SiF.**

- Les surfaces sont désignées par "(s)". Pour chaque combinaison, les valeurs calculées à 300 K et à 173 K sont listées, séparées par "/" (gauche = 300 K ; droite = 173 K).

Ce composé Si-2F ou SiF<sub>2</sub> interstitiel, obtenu dans cette étape d'anodisation électrochimique du silicium dans un électrolyte formé de HF, à été observé expérimentalement, par la Chimiluminescence et spectroscopie de fluorescence induite par laser [7] .

**d) Etape 4: Etape de formation de SiF<sub>3</sub> :**

Cette étape favorise la formation d'une troisième liaison Si-F, la libération d'électron dans le semi-conducteur (Si(100) dopé p) et le départ d'une molécule de dihydrogène, comme le montre la figure III.9.

Le tableau III.3 montre les probabilités calculées par des auteurs [6] pour un collage de l'ordre de 59% lors de l'impact de HF sur un site ayant une configuration Si-2F en surface. Quant au coefficient de réflexion, il est estimé à 41% .Ceci justifie la forme physisorbé du radical SiF<sub>3</sub>, obtenu par certains auteurs [6] avant la dissolution du silicium dans l'électrolyte. Cette étape est, aussi, introduite dans notre modèle de simulation KMC.

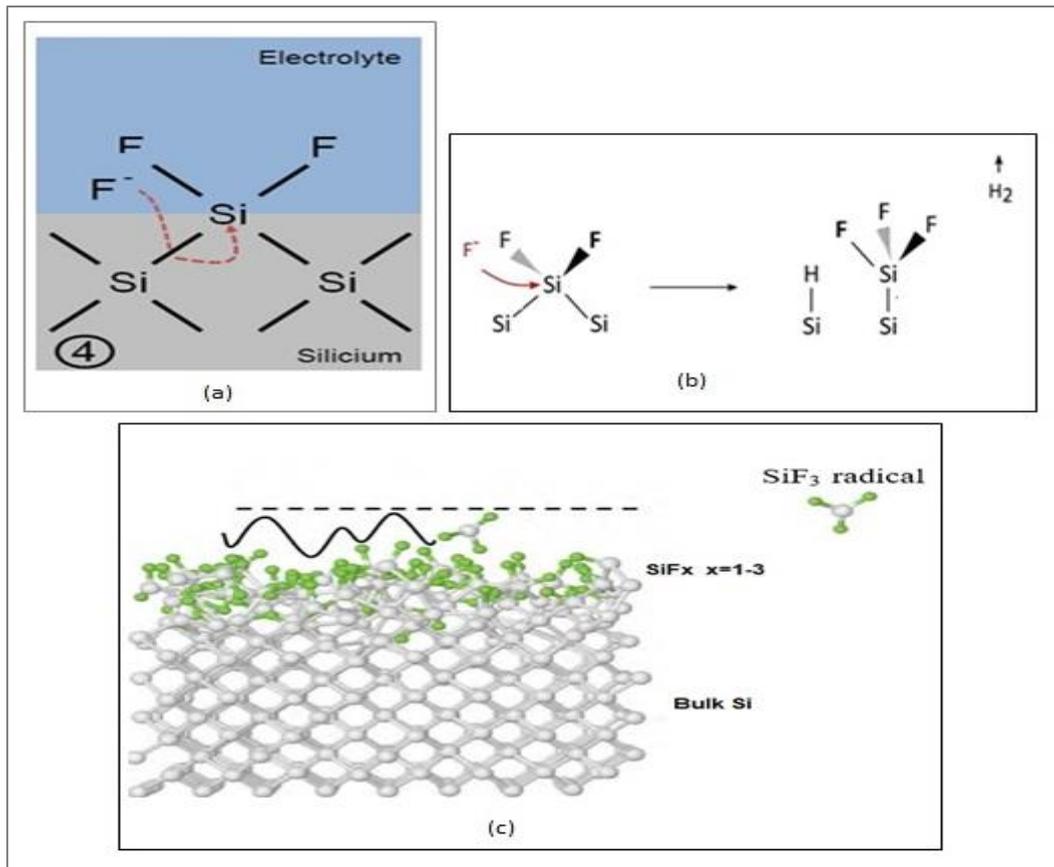


Figure III.9 : Schéma montrant la réaction de HF (ionisé)/Si(100)-2F, à l'interface électrolyte/ Surface (b) schéma de la réaction de HF/Si(100)-2F, (c) schéma de la formation du radical  $SiF_3$  selon les calcul de certains auteur [6].

| Coefficient de collage immédiat, en surface, de F/Si-2F |                    |
|---|--------------------|
| impinging species                                       | on $SiF_{2(s)}$    |
| $F$   | 0.59 / 0.61 ± 0.05 |

| Coefficient de reflexion immédiat, en surface, de F/Si-2F |                    |
|---|--------------------|
| impinging species   | on $SiF_{2(s)}$    |
| $F$   | 0.41 / 0.39 ± 0.03 |

Tableau III.3 : Probabilités calculées par certains auteurs [6] pour un collage immédiat ou réflexion immédiate lors de l'interaction HF/Si-2F.

- Les surfaces sont désignées par "(s)". Pour chaque combinaison, les valeurs calculées à 300 K et à 173 K sont listées, séparées par "/" (gauche = 300 K ; droite = 173 K).

e) **Etape 5 : Etape de dissolution du silicium dans l'électrolyte :**

Le mécanisme réactionnel régissant la formation du silicium poreux est illustré par la figure III.9. En effet, la forte électronégativité du fluor (4 sur figure III.7) par rapport au silicium et à l'hydrogène induit une polarisation des liaisons Si-F (5.59 eV) affaiblissant les autres liaisons du silicium [8], à savoir, Si-H (3.2 eV) et Si-Si (2.5 eV).

Cette dernière liaison Si-F en surface affaiblit encore les liaisons Si-Si et les rendent plus vulnérables aux attaques des molécules HF. Il en résulte la dissolution du silicium sous forme  $\text{SiF}_4$ , soluble en solution (figure III.9).

Ainsi, il y a une lacune de la dimension d'un atome de Si à la surface du substrat (Figure III.10 (5)). La répartition du champ électrique local sera modifiée par la modification de la surface [9].

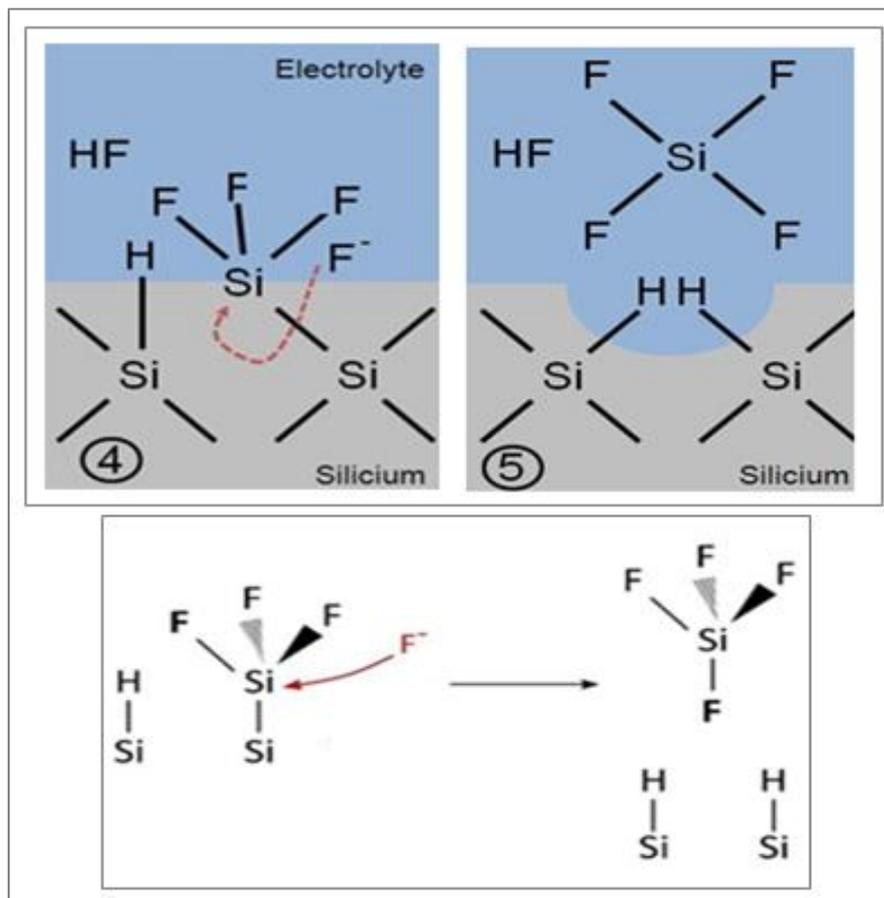


Figure III.10 : Schéma montrant la dissolution du silicium lors de la formation de  $\text{SiF}_4(\text{g})$  à l'interface électrolyte/ Si(100) dopé Bore.

**Chapitre III : Mécanisme de dissolution à l'échelle atomique du silicium type p lors de la gravure Electrochimique. Etude du transfert des charges**

Les probabilités calculées par des auteurs [6] , sur la formation le mécanisme de SiF<sub>4</sub>, mentionnées sur le tableau III.4, montre un coefficient de collage de 25%, lors de l'impact de HF sur un site de configuration SiF<sub>3</sub> physisorbée, et un coefficient de réflexion de 77% . Ceci explique le détachement du silicium en SiF<sub>4</sub>, à travers l'impact de réflexion de F/SiF<sub>3</sub> (impact inelastique). Cette étape est introduite dans notre modèle de simulation KMC et les resultats présentés dans notre chapitre IV. La forme SiF<sub>4</sub> dissoute dans l'électrolyte, ne sera pas une des espèces adsorbées sur la surface Si(100) type p selon les données du tableau III.5, obtenu par des calculs ab initio [6].

|                   |                        |   |
|-------------------|------------------------|---|
| impinging species | on SiF <sub>3(s)</sub> |   |
| F                 | 0.23/0.25 ± 0.04       | <b>for Immediate Sticking upon Impact</b> |
|                   | <u>300K/173K</u>       |   |

|                   |                        |   |
|-------------------|------------------------|---|
| impinging species | on SiF <sub>3(s)</sub> |   |
| F                 | 0.77/0.75 ± 0.04       | <b>Immediate Reflection upon Impact</b> |
|                   | <u>300K/173K</u>       |   |

**Tableau III.4: Probabilités calculées par certains auteurs [6] pour un collage immédiat ou réflexion immédiate lors de l'interaction HF/Si-3F.**

- Les surfaces sont désignées par "(s)". Pour chaque combinaison, les valeurs calculées à 300 K et à 173 K sont listées, séparées par "/" (gauche = 300 K ; droite = 173 K).

| <b>Immediate Sticking upon Impact</b> |                      |                       |                        |                        |
|---------------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| impinging species                     | on Si <sub>(s)</sub> | on SiF <sub>(s)</sub> | on SiF <sub>2(s)</sub> | on SiF <sub>3(s)</sub> |
| SiF <sub>4</sub>                      | 0/0 ± 0              | 0/0 ± 0               | 0/0 ± 0                | 0/0 ± 0                |
|                                       | <u>300K/173K</u>     |                       |                        |                        |

| <b>Immediate Reflection upon Impact</b> |                      |                       |                        |                        |
|---|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| impinging species                       | on Si <sub>(s)</sub> | on SiF <sub>(s)</sub> | on SiF <sub>2(s)</sub> | on SiF <sub>3(s)</sub> |
| SiF <sub>4</sub>                        | 0/0 ± 0              | 0/0 ± 0               | 0/0 ± 0                | 0.06/0.06 ± 0.02       |
|   | <u>300K/173K</u>     |                       |                        |                        |

**Tableau III.5: Probabilités calculées par certains auteurs [6] pour un collage immédiat ou réflexion immédiate lors de l'interaction SiF<sub>4</sub> sur les différentes surfaces.**

**Conclusion :**

Les résultats obtenus dans ce chapitre, suggèrent une simulation KMC de la gravure réelle de Si par anodisation électrochimique, dans des conditions proches de la température ambiante, basée sur la conversion complète de la surface Si en SiF<sub>4</sub>, avec dégagement d'hydrogène. C'est la procédure utilisée dans notre modèle, dont les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

**Références du Chapitre III :**

- [1] V. Lehmann and U. Gösele, « Formation Mechanism of Microporous Silicon: Predictions and Experimental Results » Published online by Cambridge University Press: 28 February (2011).
- [2] Y. Belarousi and all, « Structural and nanomechanical properties of porous silicon: Cheap substrate for CMOS process industry », *Surf Interface Anal.* 52, p1055-1060, (2020).
- [3] D.J. Lockwood, « Porous Silicon in Practice : Preparation, Characterization and Applications », Springer, (2010).
- [4] D.A. Schiraldi « Electrochemical Anodization of p-type Silicon in HF-based Electrolytes », *Electrochimica Acta*, Springer Link, (2007).
- [5] K.W. Kolasinski, « Etching of silicon in fluoride solutions », West Chester University of Pennsylvania, [kkolasinski@wcupa.edu](mailto:kkolasinski@wcupa.edu), *surf. Sci.* (2009).
- [6] S. Tinck, E.C. Neyts, A. Bogaerts, *J. Phys. Chem. C*, 118, 51, 30315–30324, Fluorine-Silicon Surface Reactions during Cryogenic and Near-Room Temperature Etching, (2014).
- [7] I. Saoudi, « Etude phénoménologique de l'interaction de HF sur le système cristallin Si-B orienté (100), à température ambiante, par simulation Monte Carlo cinétique » mémoire master, Université Blida 1, (2023).
- [8] F. R. McFeely, J. F. Morar, & Himpsel, F. J. Sof « X-ray photoemission study of the silicon-fluorine etching reaction ». *Surf. Sci.* 165, 277–287. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(86\)90675-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(86)90675-8), (1986).
- [9] Kh. Khaldi, « L'immobilisation d'Acétylcholinestérase sur Silicium/Silicium poreux fonctionnalisé : Application à la Réalisation de biocapteurs ampérométriques pour la détection des substances », Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2016).

# **Chapitre IV**

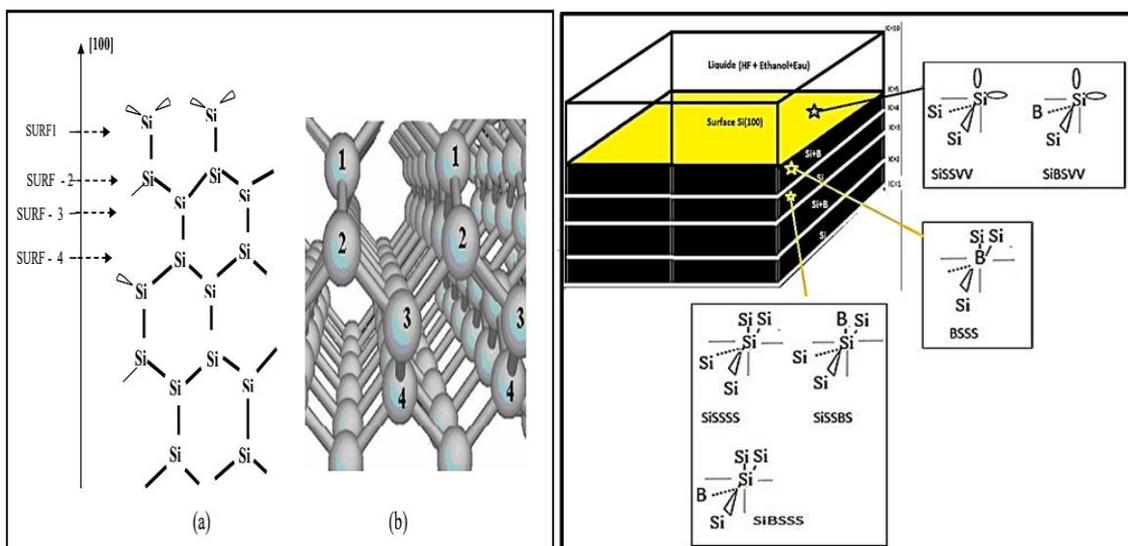
## **Systemes de Numérotation et Discussion des Résultats**

## Introduction

Dans ce chapitre nous décrivons la numérisation du système étudié, et nous présenterons les principaux résultats obtenus par notre simulation KMC du model, en terminant par la comparaison et la validation des coefficients de transfert de charge à l'interface Electrolyte/Silicium poreux, avec des résultats théoriques de certaines références récentes.

### 1 Système de numérotation du réseau de Si(100) dopé bore :

Toute succession de couches, groupées de manière à ce que les atomes soient contraints d'occuper un espace minimum, produit un groupement compact. La figure II.11 montre la structure du réseau de silicium comme une séquence indéfinie de quadruplets : 1-2-3-4 couches normalement fusionnées dans la direction [100]. Le tableau II.1 donne toutes les dispositions spatiales des liaisons tétraédriques des atomes de silicium considérés dans notre simulateur.



**Figure IV.1: Enchaînement des atomes de silicium dans un assemblage compact de couches de périodicité quatre (a) schéma en 2D, (b) Vue en 3D, (c) répartition du des atomes de Bore dans le réseau Si(100)[1].**

En d'autres termes, il existe quatre possibilités pour l'arrangement compact d'atomes d'une même coque ayant la même orientation de liaison. Les atomes de la couche de base détectent l'orientation des liaisons déduites des premières au moyen d'une rotation de  $\pi/2$  autour de l'axe de symétrie normal au plan (100).

## 2. Système de numérotation des configurations du Si(100) dopé bore :

Chaque atome de silicium du réseau cristallin est noté " $Si_{1234}$ " pour décrire son édifice de coordination dans le réseau. L'atome étudié dans le réseau est référencé par la lettre « Si », tandis que les quatre indices 1, 2, 3 et 4 désignent ses atomes de coordinations qui sont ses premiers voisins. Les détails de notation et de lecture de quelques-unes des 320 configurations utilisées dans notre code sont représentées sur le tableau IV.1.

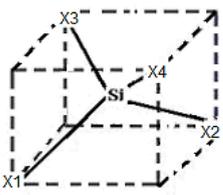
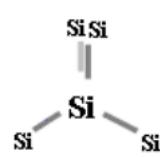
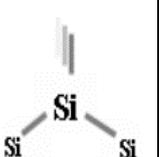
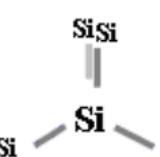
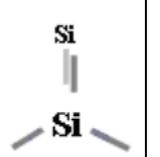
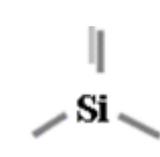
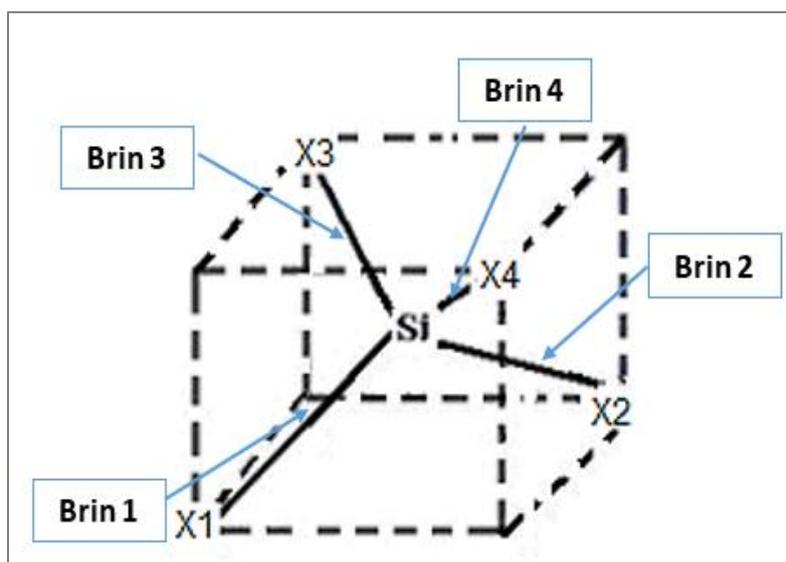
| CONFIGURATIONS  |         |     |       |  |  |  |
|---|--|--|--|--|---|---|
| Système de de Représentation simplifiée d'un site « Si » noté " $Si_{1234}$ " | <b>Si<sub>SSSS</sub></b>   | <b>Si<sub>SSVV</sub></b>   | <b>Si<sub>SVSS</sub></b>   | <b>Si<sub>VVSV</sub></b>   | <b>Si<sub>VVVV</sub></b>  |   |
|   | <b>Si-4xLié</b>  | <b>Si-2xLié</b>  | <b>Si-3xLié</b>  | <b>Si-1xLié</b>  | <b>Si non lié</b><br>(Si) Interstitiel  |   |
| Lecture des représentations de chaque configuration                           | Atome «Si» quatre fois lié au réseau de silicium (Quatre 1 <sup>er</sup> voisins « Si ») | Atome «Si» deux fois lié au réseau de silicium (Deux 1 <sup>er</sup> voisins « Si ») | Atome «Si» trois fois lié au réseau de silicium (Trois 1 <sup>er</sup> voisins « Si ») | Atome «Si» une fois lié au réseau de silicium (Un 1 <sup>er</sup> voisin « Si »)   | Atome «Si» en interstitiel (Aucun 1 <sup>er</sup> voisin « Si »)                    |   |
| Numérotation de la chaque configuration                                       | <b>= 85</b>  | <b>=5</b>  | <b>=81</b>   | <b>=16</b>   | <b>=0</b>   |   |
| Autres configurations dans le même système de notation                        | /  | <b>SISVSV</b><br><b>SISVVS</b><br><b>SIVSSV</b><br><b>SIVSVS</b><br><b>SIVVSS.</b>   | <b>SISSSV</b><br><b>SISSVS</b><br><b>SIVSSS.</b>                                       | <b>SISVVV</b><br><b>SIVSVV</b><br><b>VSIVV</b><br><b>VS.</b>                       | /   |   |

Tableau IV.1 : La règle de numérisation et de lecture des configurations d'occupation des sites du réseau de silicium Si(100), au nombre de 16 configurations, dans le cas de notre model [2].

Le nombre de configuration obtenues dans le réseau de silicium orienté (100) quand les 4 brins du silicium sont soit Occupés soit par le silicium « Si » soit Vide « V » peuvent être obtenues par la relation arithmétique définissant la permutation de 2 éléments sur 4 brins qui est :  $4^2 = 16$  configurations, sachant que le brin Vide est généralement occupé par l'hydrogène de saturation.

Les deux liaisons formées par l'atome « Si » avec la couche sous-jacente à la surface sont nommées « Brin1 et Brin2 ». Les deux liaisons indépendantes au-dessus de la surface de silicium sont nommées « Brin3 et Brin4 », selon la représentation de la figure IV.2.



**Figure IV.2: Répartition des brins sur les liaisons de l'atome Si avec ses quatre premiers voisins, dans le réseau Si(100)**

Le nombre de configurations obtenues dans le réseau de silicium orienté (100), quand les quatre brins du silicium sont occupés soit par le silicium « Si » soit par le « Bore » soit Vide « V », peuvent être obtenues par la relation arithmétique définissant la permutation de 3 éléments sur 4 brins qui est :  $4^3 = 64$  configurations dont certaines sont schématisés sur le tableau IV.2.

Rappelons que le brin « Vide » est généralement occupé par « l'Hydrogène » de saturation, sur les 65 configurations du Si(100) dopé B .

| <b>Nature de la configuration Si-B</b> | <b>Les configurations du Si(100) dopé Bore</b> |               |               |               |
|--|--|---------------|---------------|---------------|
| Si (1xLié à B)<br>B : atome dopant     | <b>SIBVVV</b>                                  | <b>SIVVBV</b> | <b>SIVBVV</b> |               |
|  |  | <b>SIVVVB</b> |               |               |
| Si (2xLié à B) :                       | <b>SIBBVV</b>                                  | <b>SIVBBV</b> | <b>SIBSVV</b> | <b>SIVBSV</b> |
|  | <b>SIBVBV</b>                                  | <b>SIVBVB</b> | <b>SIBVSV</b> |               |
|  | <b>SIVBVS</b>                                  | <b>SIBVVB</b> | <b>SIVSBV</b> | <b>SIBVVS</b> |
|  |  | <b>SISBVV</b> | <b>SIVSVB</b> | <b>SISVBV</b> |
|  | <b>SIVVBB</b>                                  | <b>SIVVBS</b> | <b>SISVVB</b> | <b>SIVVSB</b> |
| Si (3xLié à B)                         | <b>SISBVS</b>                                  | <b>SIBBBV</b> | <b>SISSBV</b> | <b>SIBBSV</b> |
|  | <b>SISSVB</b>                                  | <b>SIBBVB</b> | <b>SIBBVS</b> | <b>SISVBB</b> |
|  | <b>SIBSBV</b>                                  | <b>SISVBS</b> | <b>SIBSSV</b> | <b>SISVSB</b> |
|  | <b>SIBSVB</b>                                  | <b>SIBSVS</b> | <b>SIVBBB</b> | <b>SIBVBB</b> |
|  | <b>SIVBBS</b>                                  | <b>SIBVBS</b> | <b>SIVBSB</b> | <b>SIBVSB</b> |
|  | <b>SIVBSS</b>                                  | <b>SIBVSS</b> | <b>SIVSBB</b> | <b>SISBBV</b> |
|  | <b>SIVSBS</b>                                  | <b>SISBSV</b> | <b>SIVSSB</b> | <b>SISBVB</b> |
| Si (4xLié à B)                         | <b>SIBSSS</b>                                  | <b>SISSSB</b> | <b>SIBSSB</b> | <b>SISSSS</b> |
|  | <b>SIBSBS</b>                                  | <b>SISBBB</b> | <b>SIBSBB</b> | <b>SIBSSS</b> |
|  | <b>SIBBSS</b>                                  | <b>SISBSB</b> | <b>SIBBSB</b> | <b>SIBBSS</b> |
|  | <b>SIBBBS</b>                                  | <b>SISBBB</b> | <b>SIBBBB</b> |               |

**Tableau IV.2: La liste des configurations d'occupation des sites du réseau de silicium Si relié au Bore, et qui sont au nombre de 64 configurations, dans le cas de notre modèle [1,3].**

### **3. Système de numérotation d'une couche du réseau cristallin Si (100) :**

Après avoir créé un maillage du Si (100), nous allons alors choisir un système de numérotation à affecter aux nœuds. Il s'agit d'une numérotation en ordre ascendant, comme le montre la figure IV.3.

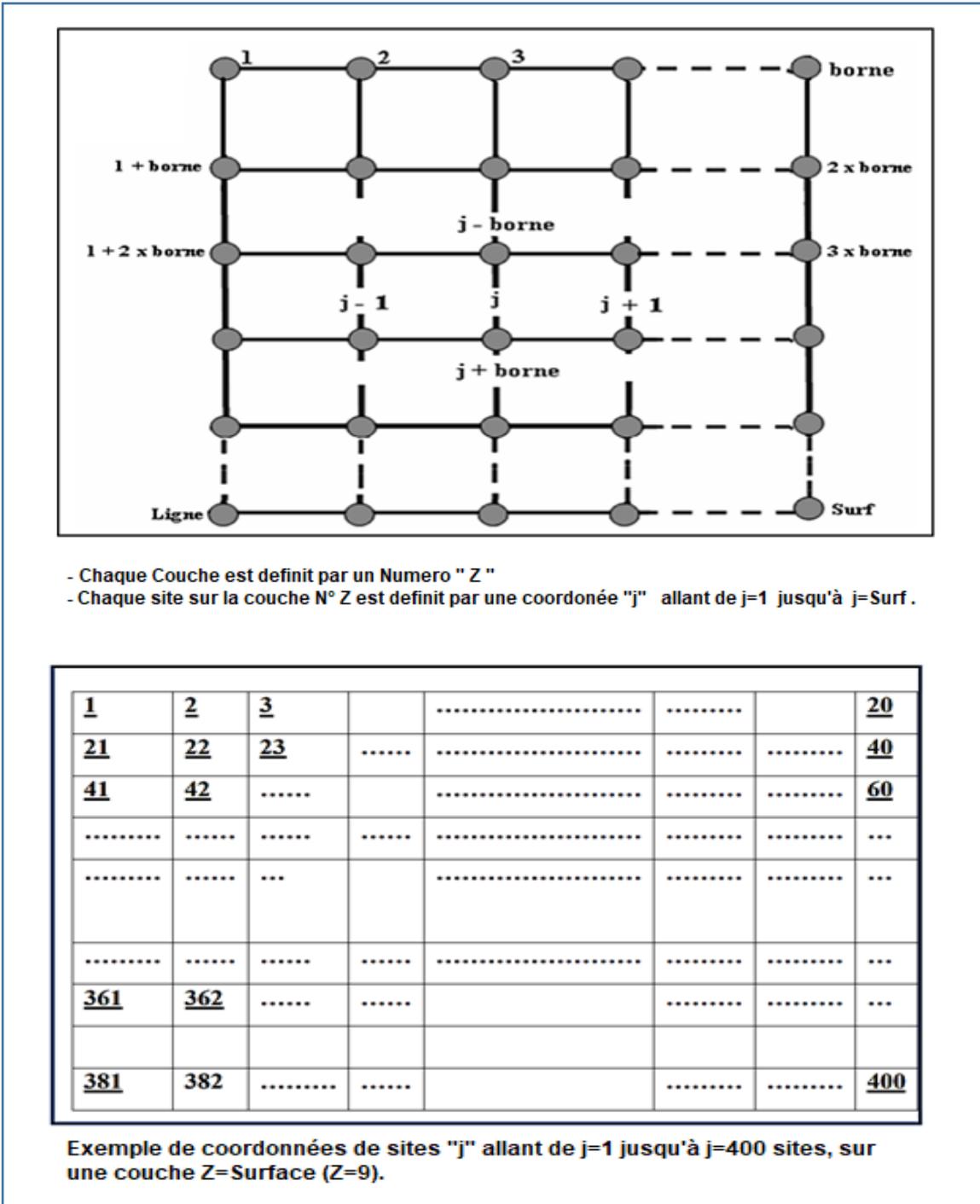
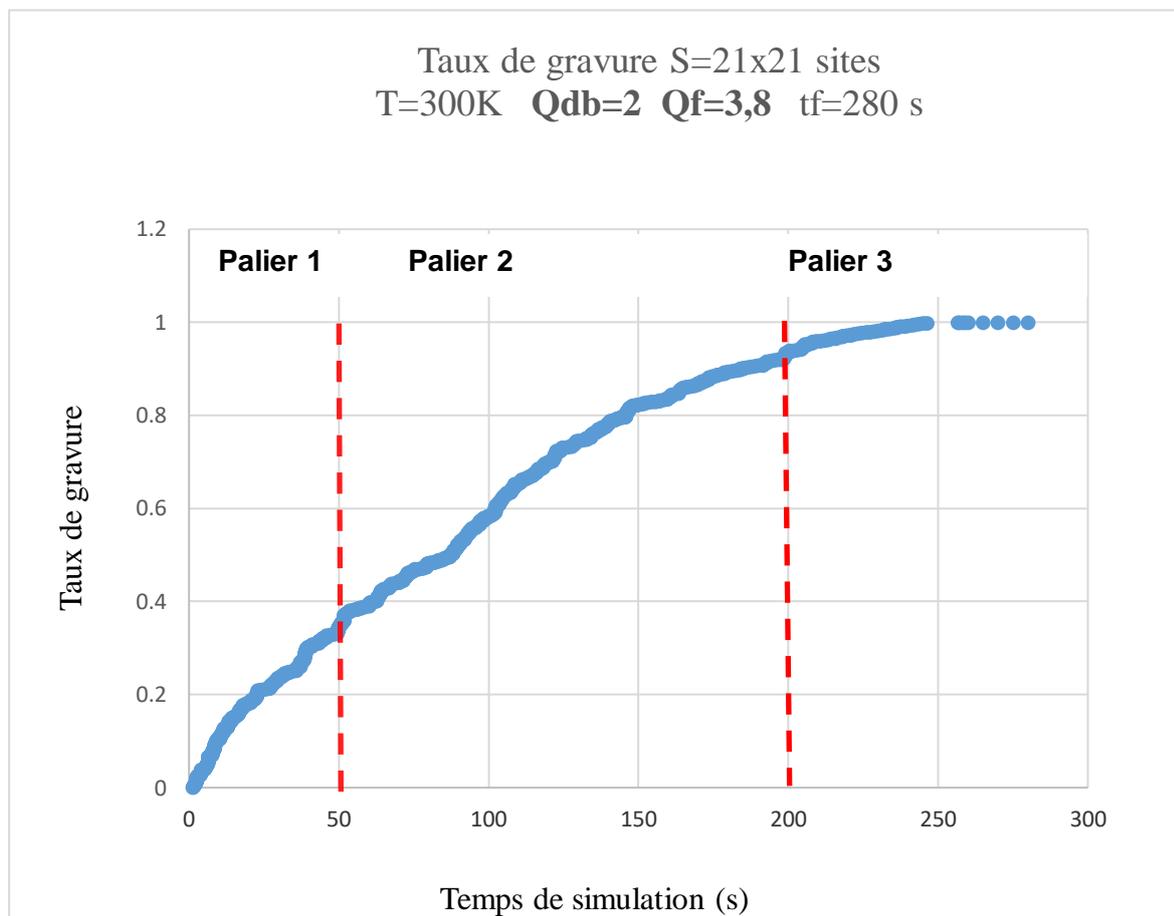


Figure IV.3: Présentation de la forme de numérotation de la surface Si(100), prise dans notre modèle de simulation, avec un exemple de dimension 20x20 sites.

Cet exemple de numérisation, de deux coordonnées (Numéro de couche, position surfacique du site) pour la description de tout le volume du cristal, nous permet de minimiser l'utilisation de l'espace mémoire du PC lors de la programmation du modèle et afin de pouvoir prévoir facilement son extension pour d'autres applications.

#### 4. Etude cinétique, numérique et morphologique de la surface du silicium au cours de l'interaction HF/Si(100) dopé p :

La cinétique des réactions chimiques constitue l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une réaction. Elle est représentée sur la figure IV.4, par le taux de gravure qui fait allusion au taux de réaction de molécule HF avec le silicium de surface.



**Figure IV.4 : Evolution cinétique du taux de gravure sur Si(100) type p, en fonction du temps, par simulation KMC par anodisation électrochimique.**

Q<sub>db</sub> et Q<sub>f</sub> étant, respectivement, le coefficient de transfert de charge lié aux liaisons pendantes (Silicium), et Q<sub>f</sub> au fluor de l'électrolyte.

Ce tracé est conforme au tracé du taux de couverture d'une surface établie par A. Madhukar et SV. Ghaisas [3] dans le cas de mode d'adsorption et de réaction CLRI (Configuration Limited Réactive Incorporation) correspondant à une chimisorption qui n'est limitée que par le type de configuration du site d'impact. Ceci correspond bien à notre modèle d'interaction de HF/Si(100) dopé p. La courbe de la figure VI.4 peut être analysée en la divisant en trois paliers :

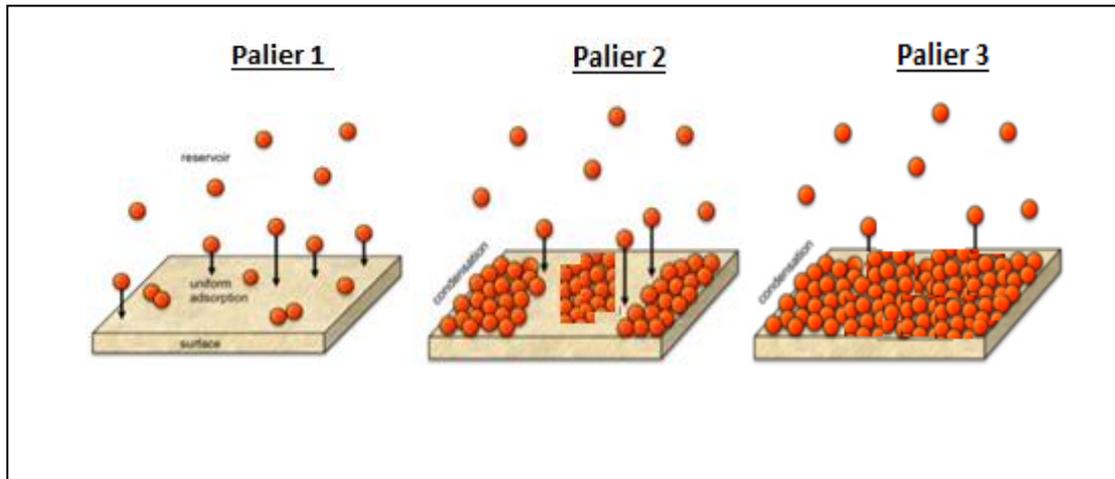


Figure IV.5 : Représentation avec le model atomique de boules, l'évolution de la couverture à l'interface Solide/Liquide, en fonction du temps.

**Palier 1 :** Le premier palier représente la phase d'adsorption la plus rapide, selon la figure IV.4. C'est la phase d'apparition des premiers germes isolés sur la surface, selon la figure IV.5. Une représentation numérique et morphologique est faite sur la figure IV.6.

Les chiffres mentionnés sur la version numérique de la figure IV.6 représentent les configurations du site avant réaction (surface blanche) et après réaction (surface jaune). Les parties jaunes sont du silicium dissous en solution (Configurations du site numérotées 257 équivalente à  $\text{SiF}_4$ ), et les parties blanches entourées du vert, sont des configurations des sites numérotées 246 et 249 correspondant au silicium non dissous bien qu'il a réagi avec le fluor. C'est le cas de Silicium rattaché au bore.

Les configurations associées aux chiffres des figure IV.6 et IV.7 sont résumées comme suit :

| Configuration <b>avant</b> réaction : | Configuration <b>après</b> réaction : |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| SISSVV=5                              | SISBFV=57                             |
| SIBSVV=6                              | SIBSFF=246                            |
| SISBVV=9                              | SISBFF=249                            |
|                                       | INTSIF2=257                           |

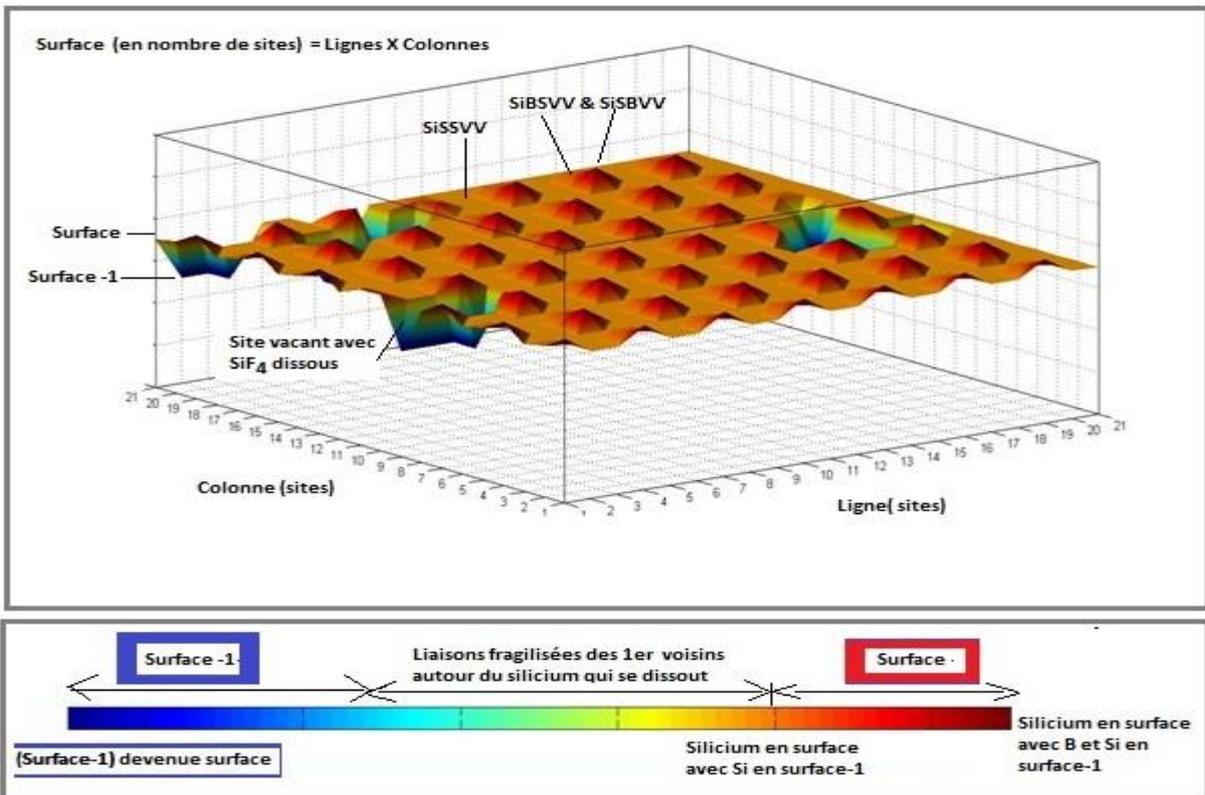
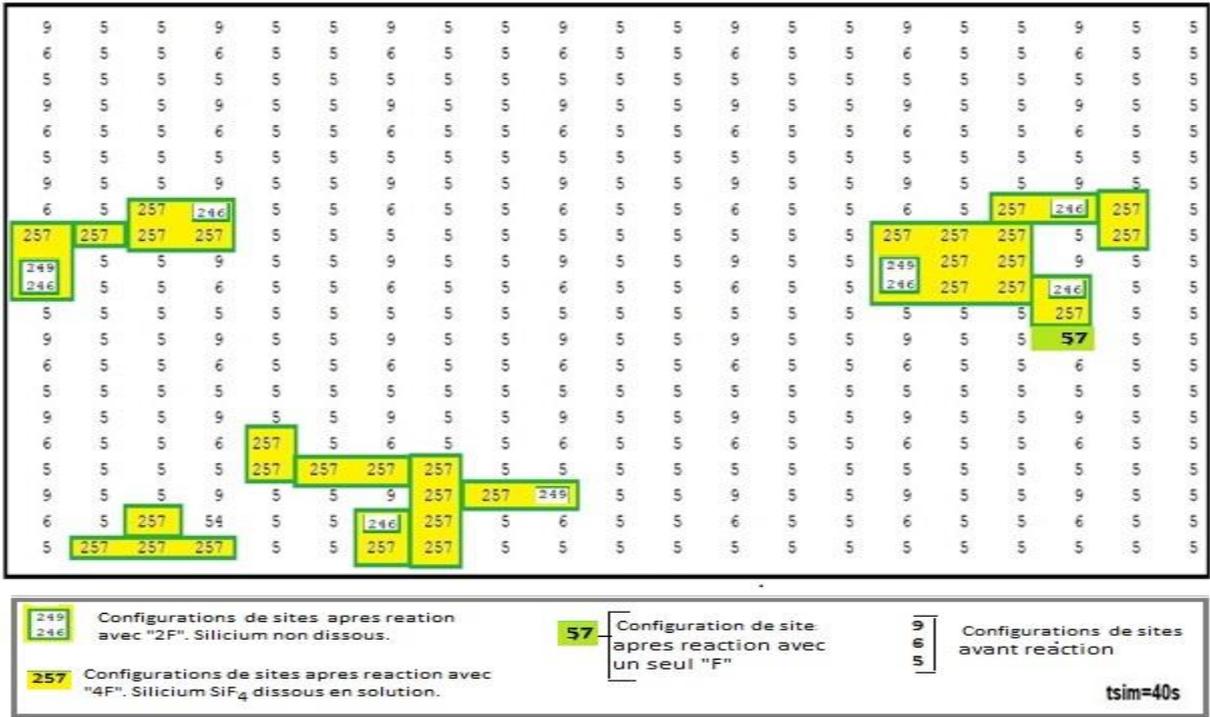
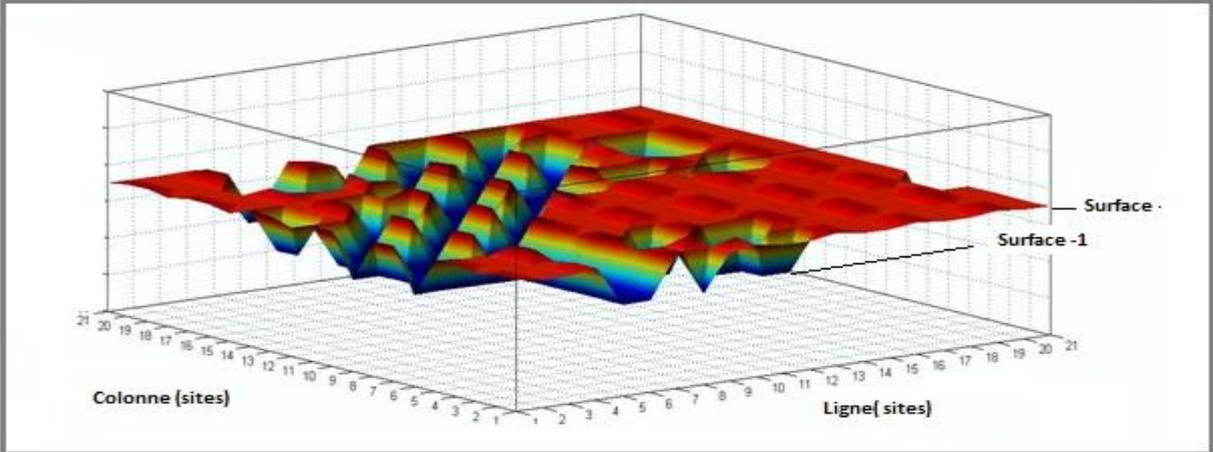
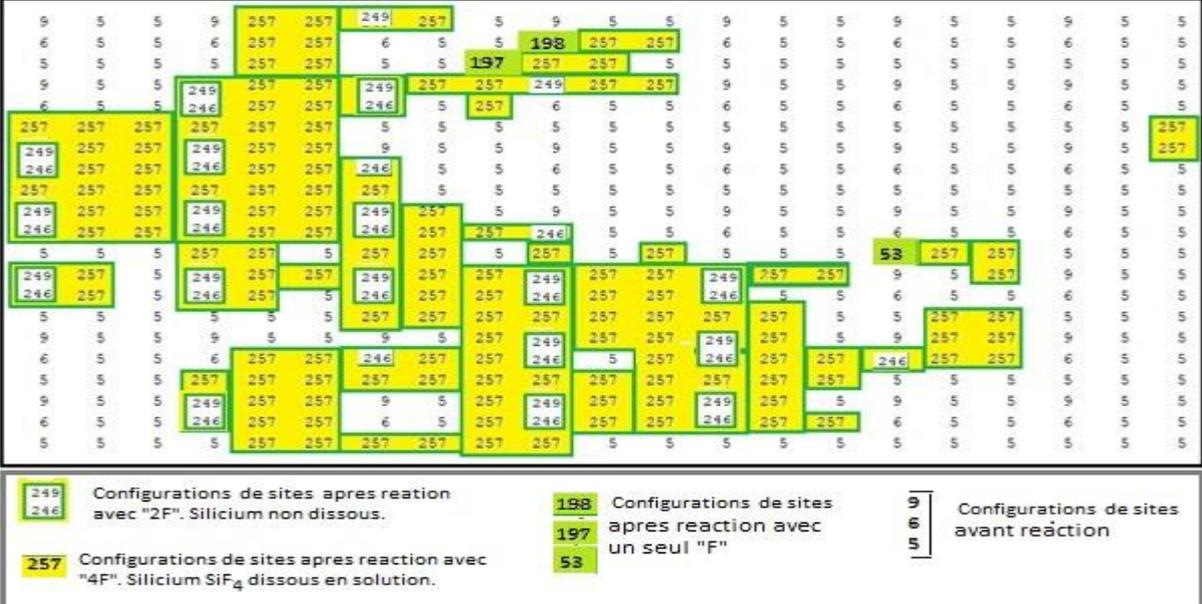


Figure IV.6 : Représentation (a) numérique (b) morphologique des configurations de sites de silicium en surface après l'interaction d'HF/Si (100) type p, durant les premiers instants (1<sup>er</sup> palier) du taux de gravure.

**Palier 2 :** C'est la phase la plus longue dans le processus de gravure (figure VI.7). Elle est constituée de l'adsorption, la germination et la coalescence des sites qui ont réagi avec HF, en créant certaines configurations numérotées 197 ; 198, et la majorité des configurations numérotées 249, 246 et 257 formants ainsi des amas qui continuent à évoluer sur la surface. Les couleurs utilisées en représentation numérique et en représentation morphologique, sont détaillées dans la clé de chaque représentation

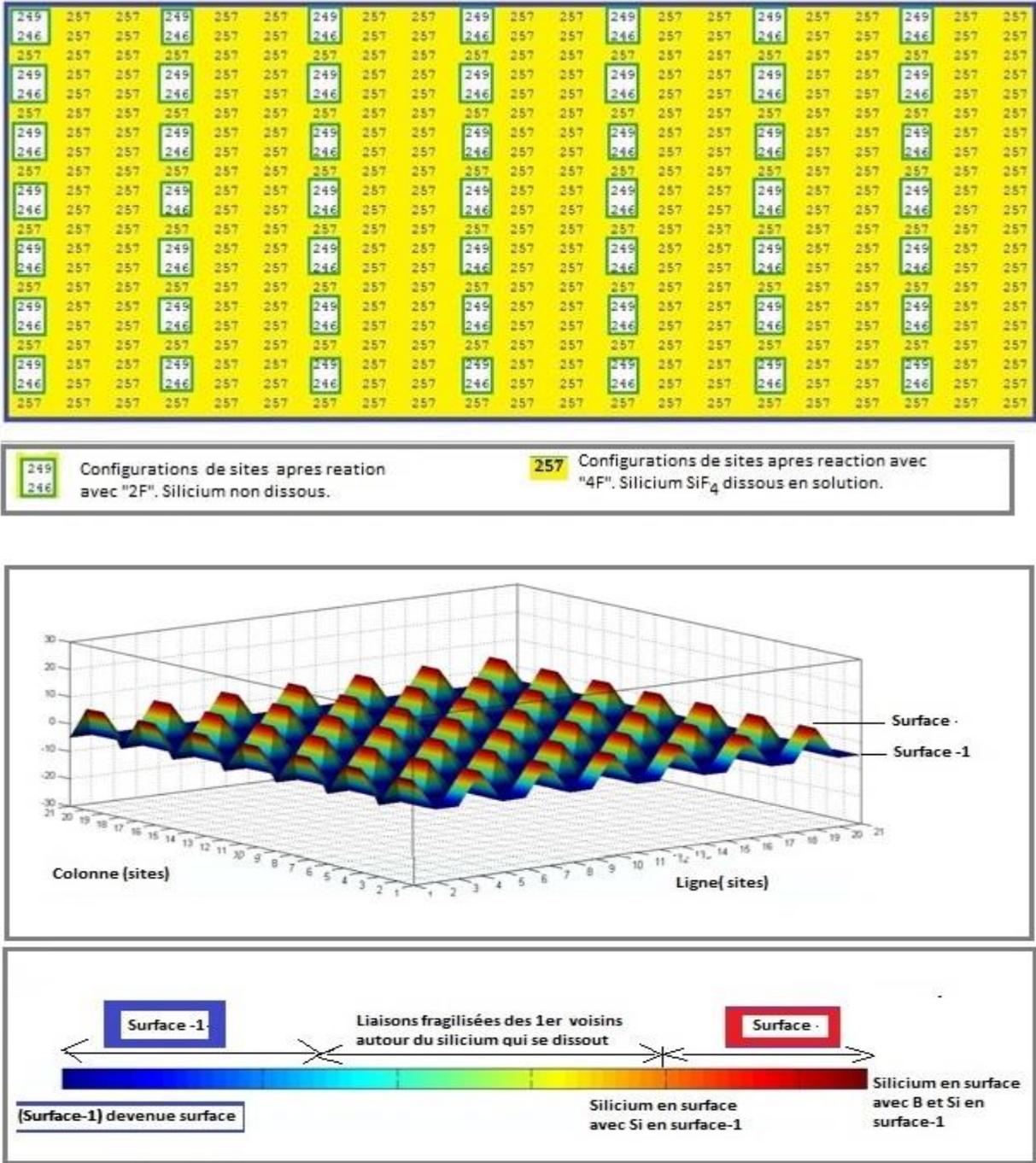


**Figure IV.7 : Représentation numérique et morphologique des configurations de sites de silicium en surface après les réactions d'HF/Si (100) durant la deuxième étape du taux de gravure.**

La suite des configurations associées aux chiffres de la figure IV.7 sont résumées comme suit :

SISSVF=197, SIBSVF=198, SISSFV=53

**Palier 3 :** Ce palier correspond la fin de gravure de la surface (figure IV.8), avec formation des configurations majoritaires SiF<sub>4</sub>. On a utilisé la morphologie numérique pour mieux analyser la morphologie produite en image. En effet, la fraction de Bore dans le silicium (configuration numéroté 246 et 249) stop l’attaque du HF avec le silicium, ce qui rend la surface poreuse.

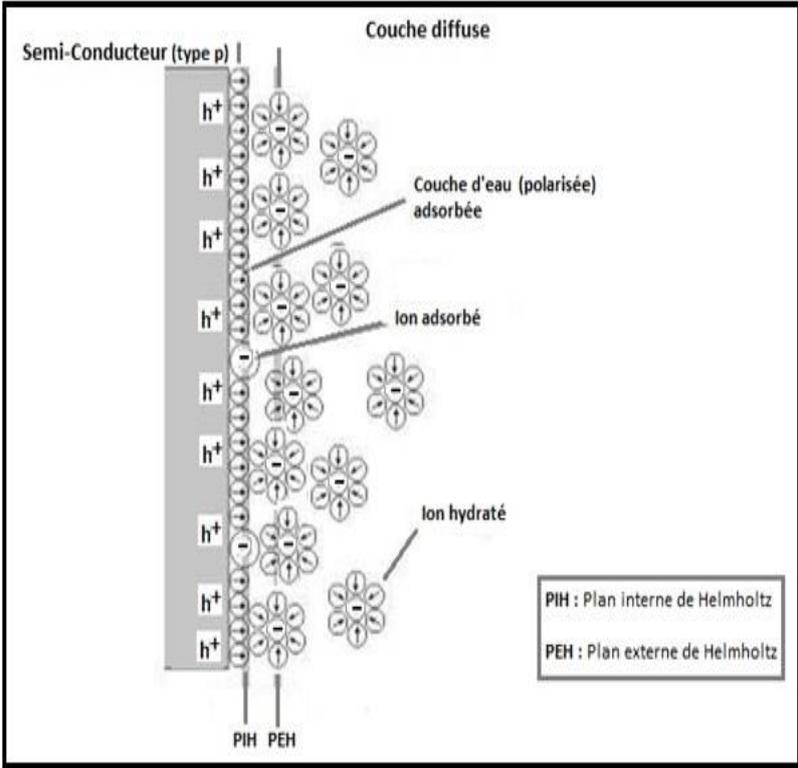


**Figure IV.8 :** Représentation numérique et morphologique des configurations des sites en surface après les réactions d'HF/Si (100) durant la dernière phase de gravure.

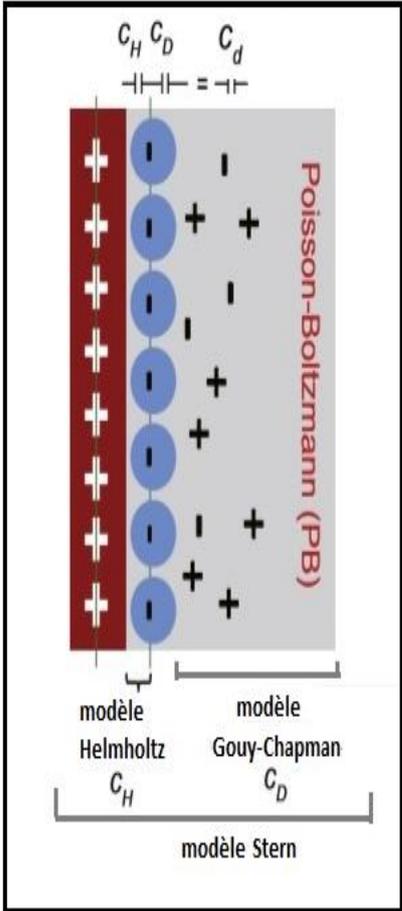
**5. Etude du coefficient de transfert de charge à l'interface HF/Si (100) dopé bore :**

Lors du contact entre un Semi-conducteur (SC) et un électrolyte, il se produit un transfert de charges car les électrons franchissent l'interface entre l'électrode (SC) et l'ion donneur d'électron situé du côté de l'électrolyte. Ce transfert qui a lieu à l'interface électrolyte/électrode. Il se produit sur de très petites distances, de l'ordre de quelques nanomètres (3 à 4 nano) [4].

Afin de connaître la répartition des charges de part et d'autre de l'interface SC/Electrolyte, différents modèles ont été proposés. Nous allons en résumer les principales caractéristiques sur la figure IV.9.



(a) Distribution des espèces étudiées à l'interface Solide- Électrolyte selon la représentation du modèle de Helmholtz -Gouy-Chapman-Stern .  
Espèces étudiées: ion negatif en elctrolyte et trou dans le solide qui est un semiconducteur type p.

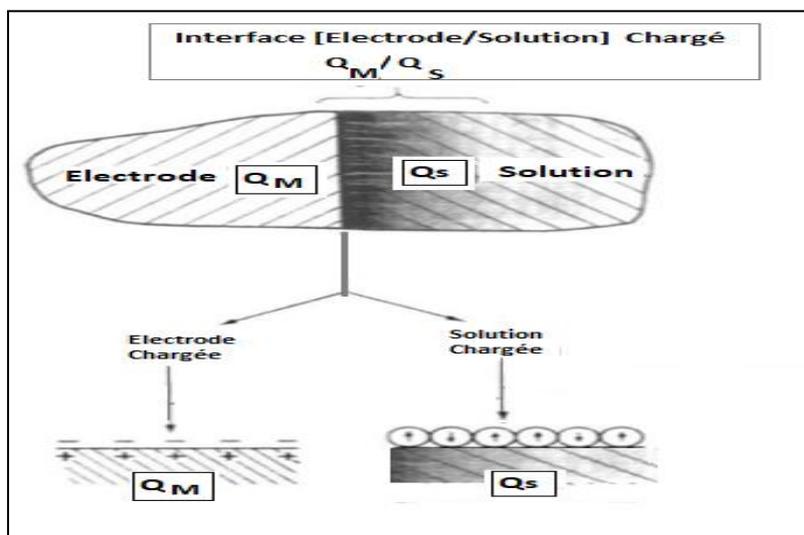


(b) modèle Helmholtz -Gouy-Chapman-Stern.

**Figure IV.9 : Schéma montrant la distribution des espèces étudiées : ions et molécules polarisées dans l'électrolyte /trou, (charge positive ; dans le semi-conducteur. Selon la représentation du modèle Hemholtz-Gouy-Chapman-Stern [5-6,8].**

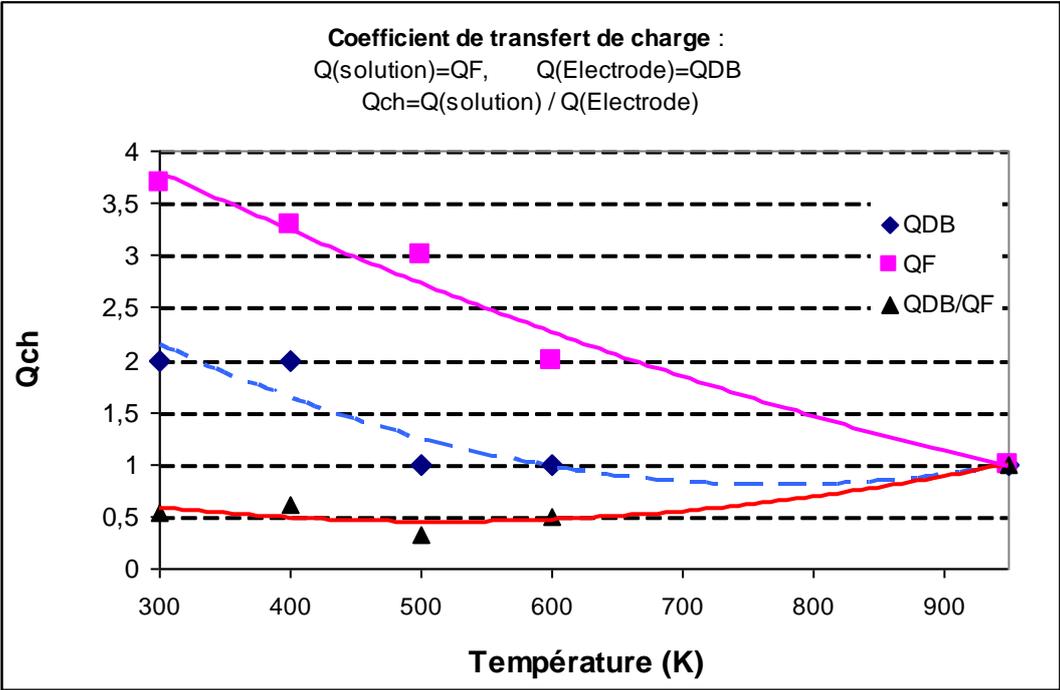
- a) **Couche d’Helmholtz** : La modélisation de cette couche a été proposée en 1879 par le physicien allemand H. Von Helmholtz (1821-1894). Il s’agit d’un modèle très simple, dont l’excès de charge du côté de l’électrolyte est réparti de manière uniforme en vis-à-vis de celui de l’électrode, à une distance  $X_H$  de l’interface, équivalente à un condensateur  $C_H$  (fig. VI. 10).
- b) **Couche de Gouy-Chapman** : Gouy et Chapman ont modélisé cette couche en 1913 tout en considérant que l’excès de charges du côté de l’électrolyte se répartit dans une certaine zone de l’espace, dont l’épaisseur caractéristique  $x_d$  est appelée longueur de Debye [ 7]. A la différence du modèle de Helmholtz, qui suppose une double couche compacte, le modèle de Gouy-Chapman prévoit une double couche diffuse, où la chute de potentiel interracial s’atténue progressivement en fonction de la distance.
- c) **Couche de Stern** : Le modèle de cette couche a été proposé en 1924, et peut être considéré comme la juxtaposition des deux précédents: il postule l’existence d’une couche compacte à l’interface (type Helmholtz) ainsi que d’une couche diffuse (type Gouy-Chapman) au-delà de la couche compacte, jusqu’à la zone de potentiel uniforme
- d) **Notre modélisation KMC** :

Au moment de l’immersion du semi-conducteur dans l’électrolyte, et après passage de courant dans ce système d’interactions semi-conducteur/électrolyte, un échange de charge se produit entre le semi-conducteur et les ions en solution avec une énergie de réaction convenable. Ce transfert de charge est modélisé, dans notre travail, selon la distribution de charge de la figure IV.10.



**Figure VI.10 : Schéma montrant la distribution des charges à l’interface Electrode /Solution avec  $Q_M$  : la charge réagissant du côté de l’électrode et  $Q_S$  : la charge réagissant du côté de la solution [8].**

En traçant le taux de gravure à différentes température, dans la gamme [300K-950K], par simulation Monte Carlo cinétique, nous avons remarqué qu'à haute température, le taux de couverture de la surface par HF, ne dépend que des énergies des liaisons entre le silicium et le fluor, alors qu'à température ambiante,  $T=300\text{K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ), la correction des termes correspondant aux énergies de liaison était nécessaire. Le résultat de notre simulation est représenté sur la figure IV.12 avec les correctifs liés aux liaisons pendantes  $Q_{\text{DB-Si}}$  (du côté du semi-conducteur) et aux charges des ions  $\text{F}^-$  (du côté de la solution). Le transfert de charge  $Q_{\text{ch}}$  à l'interface Semi-conducteur/Solution étant formulé par le rapport  $Q_{\text{F}} / Q_{\text{DB}}$ .



| T(K) | QDB | QF  | QDB/QF |
|------|-----|-----|--------|
| 300  | 2   | 3,7 | 0,54   |
| 400  | 2   | 3,3 | 0,61   |
| 500  | 1   | 3   | 0,33   |
| 600  | 1   | 2   | 0,50   |
| 950  | 1   | 1   | 1,00   |

**Figure IV.12: Evolution des correctifs QDB et QF ainsi que le coefficient de transfert de charge  $Q_{\text{ch}}=Q_{\text{F}}/Q_{\text{DB}}$ , en fonction de la température dans la gamme [300-950] K.**

Cette dernière figure VI.12 montre bien l'influence de l'électronégativité du fluor (valeur 4) sur l'évolution de la gravure en produisant plusieurs espèces  $\text{SiF}$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}_3$  et  $\text{SiF}_4$  à température ambiante, sur la surface du silicium de l'anode. Le coefficient de transfert de charge, a été obtenu, dans notre travail de simulation, à température ambiante, de l'ordre de 0.54, avec un

Qsolution supérieur au Qelectrode. Ceci s'explique par l'existence d'un excès de charge négative (concentration élevée d'HF dans la solution) du côté de l'électrolyte par rapport à la charge positive (trou h+) du côté du silicium de l'anode. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux (chapitre 1) et avec les valeurs théoriques de l'électronégativité (Chap.3).

### **Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté nos résultats de simulation sur la base des mécanismes explicités dans le chapitre III. Un modèle d'évaluation des coefficients de transfert de charge à l'interface Solution/Electrode a été établi par simulation KMC, et dont les valeurs de Qdb, Qf et Qdb/Qf, sont en accord avec les données expérimentaux et théoriques cités en Chap1 et Chap3.

### **Bibliographie du Chapitre 4 :**

- [1] I. Saoudi, « Etude phénoménologique de l'interaction de HF sur le système cristallin Si-B orienté (100), à température ambiante, par simulation Monte Carlo cinétique », mémoire de master, université Blida 1, (2023).
- [2] A. Ali-Messaoud, A. Chikouche, A. Estève, « Simulation de la croissance des couches épitaxiales par la méthode KMC : Matériaux pour Micro et Nanotechnologies » Éditions universitaires européennes, (2018).
- [3] SV Ghaisas, A Madhukar « kinetics and growth interruption in molecular-beam epitaxy of compound semiconductors: A computer simulation study » , Journal of applied physics, (1989).
- [4] W. Zerguine, « Électrosynthèse et caractérisation de semiconducteur pour des applications dans les cellules photoélectrochimiques », thèse de Doctorat, université setif 1, (2021).
- [5] H. Tao et al, « Multiscale modeling of electrolytes in porous electrode: From equilibrium structure to non-equilibrium transport » , Green Energy & Environment 5, p303–321, (2020).
- [6] M. Endoé, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba and K. Ishii, « High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's) ; from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons », Carbon Science Vol. 1, No. 3 & 4, p117-128, (2001).
- [7] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Longueur\\_de\\_Debye](https://fr.wikipedia.org/wiki/Longueur_de_Debye).

[8] J. O'M Bockris , A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, « Modern electrochemistry, Fundamentals of Electrodeics » ; second edition, kluwer academic publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, eBook ISBN : 0-306-47605-3, (2000).

## Conclusion Générale

Les problèmes complexes posés par les nouvelles générations de composants et de systèmes ne peuvent être résolus à l'aide des outils de caractérisation ou avec une seule approche de simulation, même avec un fort pouvoir prédictif. Il est donc nécessaire de combiner des modèles plus simples avec des modèles précis de la mécanique quantique, ce qui constitue une simulation multi-niveau (dimensionnels et temporels).

Dans ce travail de mémoire, nous avons mis en évidence, à travers un exemple, certains apports essentiels de la modélisation et de la simulation à l'échelle atomique, tant en ce qui concerne la stratégie de modélisation que la mise en synergie avec la théorie (quantique type DFT et dynamique type DM), l'expérience et la caractérisation des matériaux.

Ensuite notre attention s'est portée sur la description de processus chimiques plus complexes et plus proches de certaines réalités expérimentales. Il s'agit du transfert de charge, appelé transfert d'électrons, qui est un processus qui se déroule à l'interface électrode/électrolyte dans une zone très proche de l'électrode. Il est considéré comme étant un phénomène complexe. Dans cette zone, les ions subissent une succession de plusieurs étapes avant qu'ils se réagissent à la surface de l'électrode.

Nos résultats de simulation, résumé dans ce mémoire, ont permis de montrer qu'à basse température à partir de la température ambiante (dans notre cas  $T=300\text{K}$ ), le transfert de charges entre électrode et solution a un rôle fondamental dans l'activation du processus de gravure et l'évolution des mécanismes de dissolution du silicium. En effet, en ajustant nos paramètres d'optimisation de notre simulation, il s'est avéré que le coefficient de transfert de charge affecté aux ions de l'électrolyte (ions négatifs dans notre cas)  $Q_F$ , est supérieur à celui affecté au matériau de l'anode (liaisons pendantes du silicium)  $Q_{DB}$ , à travers le calcul de pré-facteur d'énergie d'interaction  $\text{SiF}_y$ . Ce résultat est fortement en accord avec les données expérimentales, qui sont :

- L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse concentrée en acide fluorhydrique, donc grande concentration en ions négatifs qui ont aussi la plus grande électronique (ions  $\text{F}^-$  dans notre cas).

- Le substrat de silicium de type p, utilisé, est faiblement dopé avec le bore dont la configuration la plus stable est celle qui réduit le silicium le plus proche de la surface d'un de ses électrons. Les liaisons pendantes deviennent chargées positivement.

C'est ce qui explique qu'un  $Q_F$  soit presque deux fois supérieur à un  $Q_{DB}$ , pour un résultat cinétique conforme à la réalité de gravure électrochimique où la composition de l'électrolyte est toujours un paramètre important.

En perspective, d'autres travaux seront une continuité des travaux résumé dans ce mémoire de master.