

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université du 20 Aout 1955 Skikda

Faculté de Technologie

Département de Génie Electrique



N° d'ordre :.....

Série : D012117001D

## **THESE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTEUR EN SCIENCES**

**Spécialité : Electronique**

*Option : Matériaux et Composants*

Par :

**RAHMOUNI SALAH**

**THEME**

**ETUDE, CONCEPTION ET RÉALISATION DES COUCHES  
ANTIREFLETS POUR L'AMÉLIORATION DE LA  
CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE**

Soutenance le :07/02/2017

Devant le Jury composé de :

Président :	S.ZERKOUT	Pr	U. Skikda
Rapporteur :	L.ZIGHED	MCA	U. Skikda
Examineur :	B.BOUDINE	Pr	U.Constantine1
	S.CHAGUETMI	MCA	U. Guelma
Invité d'honneur :	M.S.AIDA	Pr	U.Constantine1

# *Dédicace*

*A mes Parents Aissa et Latra*

*A ma Femme Naima*

*A ma Petite Fille Maram*

*A mes Frères et Sœurs*

*Ainsi qu'autre membre de ma famille*

*A ma famille*

*A ma belle famille*

*Tous mes amis*

*Tous ceux qui mon aidé de près ou de loin*

*Surtout à Docteur ZIGHED LILIA*

## ***Remerciement***

Je remercie dieu de m'avoir donné la santé, le courage et la volonté à faire ce travail.

Je tiens énormément à remercier et exprimer ma reconnaissance et ma profonde gratitude à ma directrice de thèse Docteur **ZIGHED LILIA**, Maître de conférences à l'université de Skikda, de m'avoir confié ce sujet, ses précieux conseils, orientations et sa disponibilité en n'épargnant aucun effort pour me faire profiter de son expérience scientifique.

Je tiens aussi à remercier tout particulièrement **M. M.S. AIDA** Professeur à l'Université de Constantine qui a su me guider et me communiquer une partie de son savoir et de sa passion pour la recherche.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **SALAH ZERKOUT** Professeur à l'université de Skikda d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Messieurs **BOUDINE BOUBAKER** Professeur à l'université de constantine<sup>1</sup> et **SALEM CHAGUETMI** Maître de conférences à l'université de Guelma pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner le travail de cette thèse. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma gratitude pour leurs participations au jury.

Une grande partie de ce travail a été effectué au Laboratoire de Photovoltaïque au technopole de Bordj Cédria en Tunisie sous la direction du professeur **REDOUANE CHTOUROU**, que je remercie vivement de m'avoir accueilli durant deux mois au sein de son équipe. Je suis reconnaissant envers lui pour son aide, encouragements permanents, soutiens, sympathie, son savoir et de sa passion pour la recherche.

Bien évidemment, j'adresse un grand merci à toute l'équipe Photovoltaïque du technopole Bordj Cédria. Outre Mokhtar.Karyaoui et Mahmoud.Daoudi, je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mohamed Amine CHTourou qui m'a fourni une aide précieuse dans de nombreuses manipulations (Photoluminescence et autre...).

Merci également à Marouane Khelifa pour sa gentillesse, sa disponibilité et son aide lors de la préparation des couches.

Je remercie aussi Mr Redouane Allagui pour la caractérisation par ellipsométrie.

Un grand merci pour mes collègues de laboratoire en tunisie « Djebira Ilyas, Ghoul Mohamed, Hamed Abassi, Ziad Braiek, lamine Braiek et Rezgui Sami. »

Je remercie aussi mes Enseignants, amis et collègues de l'ENSET et de l'université de Skikda.

Un grand merci pour Mer Djamel Bondjaadar et les collègues « Issam Tifouti , Brahim Meriane, Fouzi Dahdouh, Kraim Khair Eddine, Hani Boubekri , Hassane Ben Djefal. » pour l'aide ( informatique, interprétation et anglais) et le soutien morale. Sans oublié aussi « Hocine Saadi, Hakim Maghboune et Azziz Loudjani ».

Mes sincères remerciements vont à ma chère épouse pour son aide, son encouragement et son soutien moral tout le temps, sans oublier aussi ma petite fille **MARAM**.

Enfin, je remercie toute personne m'ayant aidée ne serait-ce que par un simple mot d'encouragement.

## Résumé

L'énergie Solaire est l'une des sources d'énergie les plus prometteuses parmi les sources d'énergie renouvelables. L'électricité photovoltaïque est obtenue par transformation directe de la lumière du soleil en électricité au moyen de cellule photovoltaïque.

Pour améliorer les performances des cellules solaires tout en évitant l'emploi de processus technologique complexe, nous avons eu recours à la création de couches poreuses à la surface avant dans le but de réduire sa réflexion.

Dans le travail que nous avons entrepris, des films de silicium poreux sont préparés sur des substrats de silicium de type N et P ayant différentes orientations cristallographiques.

Notre étude nous a permis de déterminer l'influence des différents paramètres d'anodisation et des propriétés des substrats de silicium utilisés sur la nature du silicium poreux obtenu à savoir : la morphologie, l'épaisseur et la porosité des couches.

L'étude optique plus précieusement la caractérisation par ellipsométrie a permis la détermination de l'épaisseur, la porosité, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des couches poreuses.

La caractérisation par photoluminescence nous a permis d'étudier l'évolution des intensités PL en fonction des paramètres d'anodisation de couches élaborées.

Les échantillons préparés sont aussi caractérisés par réflectométrie, chose qui nous a permis de montrer que la création de pores à la face avant d'un substrat de silicium réduit sa réflexion.

La réduction des pertes par réflexion causée par les couches poreuses, indique le caractère anti-réfléchissant de ce type de film.

**Mots clés : Silicium poreux, Couche antireflet, Anodisation électrochimique, Photoluminescence, Ellipsométrie.**

## ملخص

الطاقة الشمسية هي واحدة من أكثر مصادر الطاقة الواعدة بالنسبة لمصادر الطاقة المتجددة. يتم إنشاء الكهرياء الضوئية من التحويل المباشر لضوء الشمس إلى كهرياء من خلال الخلايا الكهروضوئية. لتحسين أداء الخلايا الشمسية مع تجنب استخدام العمليات التكنولوجية المعقدة، كان لزاما علينا انجاز طبقات مسامية على السطح الأمامي من أجل الحد من الانبعاث. في هذا العمل ، تم إعداد شرائح السيليكون المسامي على صفائح السيليكون من نوع N - P ذات التوجهات البلورية المختلفة. سمحت دراستنا هذه بتحديد تأثير الإعدادات التفاعلية المختلفة وخصائص صفائح السيليكون المستخدمة على طبيعة السيليكون المسامي بالتحديد على المورفولوجية ، المسامية وسمك الشرائح. وقد ساعدت الدراسة البصرية (الضوئية) على تحديد السمك ، المسامية، مؤشر الانكسار ومعامل الانعكاس للطبقات مسامية. الخاصية الإشعاعية سمحت لنا بدراسة تطور الشدة الإشعاعية اعتمادا على العوامل التصاعدية على انجاز الشرائح المسامية. كما تم دراسة خاصية الانعكاس للعينات المنجزة ، وهو الأمر الذي مكننا من إظهار أن إنشاء المسام في الوجه الأمامي لشريحة السيليكون يقلل من الانعكاس لديها. الحد من الضياعات الناجمة عن الانعكاس للشرائح المسامية، تبين الخاصية المضادة للانعكاس في هذا النوع من الشرائح.

**الكلمات المفتاحية : السيليكون المسامي، شريحة مضادة للانعكاس، تفاعل كهروكيميائي،**

**الإشعاعية الضوئية، قياس إهليلجي.**

## **Abstract**

The Solar energy is one of the most promising sources of energy from renewable sources of energy. Photovoltaic electricity is generated by direct conversion of light into electricity sun through photovoltaic cell.

To improve the performance of solar cells while avoiding the use of complex technological process, we used to create porous layers to the front surface in order to reduce reflection.

In the work we have undertaken, porous silicon films are prepared on the N and P-type silicon substrates having different crystallographic orientations.

Our study allowed us to determine the influence of different anodization parameters and properties of silicon substrates used on the nature of the porous silicon obtained namely morphology, porosity and thickness of the layers.

The optical study helped us to determine by ellipsometry thickness, porosity, refractive index and extinction coefficient of the porous layers.

The characterization by photoluminescence allowed us to study the evolution of PL intensities depending on the anodizing parameters of elaborate layers.

The samples prepared are characterized by reflectometry, something that has enabled us to show that the creation of pores in the front face of a silicon substrate reduces its reflection.

Reducing reflection losses caused by the porous layers, says the anti-reflective film of this nature.

**Keywords: Porous silicon, antireflective coating, electrochemical anodization, photoluminescence, ellipsometry.**

*Sommaire :*

Introduction Générale.....	01
Référence Introduction Générale.....	05
<b>CHAPITRE I : LE SILICIUM POREUX</b>	
<b>PARTIE 1 : « Généralité sur le silicium Poreux »</b>	
I- 1- La structure cristalline du silicium.....	07
I-1-1- Structure de bandes d'énergie.....	08
I-2-Silicium poreux.....	09
I-2-1- Méthodes d'élaboration du silicium poreux .....	09
I-2-1-1- Elaboration sèche .....	10
I-2-1-2- Elaboration humide .....	10
I-3- Anodisation électrochimique du silicium poreux .....	10
I-3-1- Mécanisme de dissolution .....	10
a- Caractéristique I (V) .....	11
b- Dissolution chimique du silicium .....	13
I-3-2- Propriétés structurales du silicium poreux.....	15
a- Taille des pores.....	15
b- Géométries des pores.....	15
c- Orientation des pores.....	16
d- Ramification des pores.....	16
e- Porosité et épaisseur.....	16
f- Surface spécifique .....	20
I-4- Les propriétés Optiques .....	21
I-4-1- La photoluminescence .....	21
I-4-2- Origine de la luminescence du Silicium Poreux.....	24

a-	Modèle des hydrures à la surface (SiH <sub>x</sub> ).....	24
b-	Modèle des Siloxanes.....	24
c-	Modèle des défauts.....	24
d-	Modèle des états d'interface.....	25
e-	Modèle de silicium amorphe hydrogéné.....	25
f-	Modèle du confinement quantique.....	25
I-4-3-	La transmission.....	25
I-4-4-	L'électroluminescence .....	28
<b><i>PARTIE 2 : Etude Pratique «Méthode Expérimental d'élaboration et Caractérisation des Echantillons »</i></b>		
I-6-	Protocole expérimental.....	31
I-6-1-	Conception de la nacelle d'anodisation.....	31
I-6-2-	Préparation du substrat.....	31
I-6-3-	Protocole de nettoyage.....	32
I-6-4-	Anodisation.....	32
a-	Montage d'élaboration.....	32
b-	Paramètres d'anodisation.....	33
i)	Type et taux de dopage.....	33
ii)	Composition de l'électrolyte.....	34
iii)	Courant d'anodisation.....	34
I-6-5-	Propriétés des substrats .....	34
I-7-	La caractéristique I(V) .....	35
a-	Zone de porosification ( I<I <sub>SP</sub> ) .....	36
b-	Zone d'électropolissage ( I >I <sub>SP</sub> ) .....	37
c-	Zone de transition .....	37
I-8-	Mesure de l'épaisseur.....	37
I-8-1-	Influence du temps d'anodisation .....	37
I-8-2-	Influence de la densité de courant .....	38

I-9- Détermination de la porosité .....	40
I-9-1- Influence de la densité de courant .....	40
I-9-2- Influence du temps d'anodisation.....	41
I-10- Mesure de la réflectivité .....	42
I-11- Conclusion .....	44
Référence Chapitre I.....	45

### *CHAPITRE II : « ETUDE MORPHOLOGIQUE »*

#### *PARTIE 1 : « Technique de Caractérisation MEB »*

II-1- Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	51
II-1-1- Principe du MEB.....	51
II-1-2- Composition du MEB.....	52
II-2- Le MEB VEGA <sup>3</sup> .....	53
II-2-1- Imagerie à haute résolution avec LaB6 Emitter.....	53
II-2-2- L'Optique Moderne.....	54
II-2-3- Procédures automatisées.....	54

#### *PARTIE 2 : Etude Pratique « Traitement des Résultats »*

II-3- Analyse de la morphologie du Silicium Poreux (SP) par microscopie électronique à balayage (MEB).....	55
II-3-1- Étude des couches de silicium poreux obtenus à partir des substrats de silicium monocristallin type N (111).....	55
II-3-2- Étude des couches de siliciums poreux obtenus à partir des substrats de silicium monocristallin type N (100).....	58
II-3-3- Étude des couches de silicium poreux obtenu à partir des substrats de silicium monocristallin type P (100).....	61

II-3-4- Étude des couches de silicium poreux obtenu à partir des substrats de silicium monocristallin type P (100).....	65
II-4- Conclusion.....	68
Référence Chapitre II.....	69

### **CHAPITRE III : « ETUDE OPTIQUES »**

#### ***PARTIE 1 : « La Spectroscopie de Photoluminescence »***

III-1- Spectroscopie de Photoluminescence.....	70
III-2- Principe de la photoluminescence (PL).....	70
III-3- Processus de recombinaison radiative dans le silicium.....	71
III-4- Corrélation du comportement de la PL avec les propriétés morphologique.....	71
III-5- Modélisation du spectre de la PL en fonction de la température.....	72
a) Énergie du gap.....	73
b) Queue de bande « Band tail ».....	74
c) Intensité de PL.....	74
III-6- Conclusion .....	75

#### ***PARTIE 2 : Etude Pratique « Résultats et Discussion »***

III-7-Présentation du dispositif expérimental.....	76
III-8- Photoluminescence du Silicium Poreux.....	78
III-8-1- Evolution des spectres de photoluminescence en fonction du temps d'anodisation.....	78
III-8-2- La variation de l'intensité PL et la largeur à mi-Hauteur (FWHM) en fonction du temps d'anodisation.....	80
III-8-3- L'étude de la photoluminescence à basse température.....	83
III-8-3-1- Evolution des intensités PL en fonction de la température.....	83
III-8-3-2- L'intensité de PL en fonction de l'inverse de la température.....	84
III-9- Conclusion .....	86

#### ***PARTIE 3 : Le Dispositif Expérimental «Ellipsométrie Spectroscopique »***

III-10- Ellipsométrie spectroscopique.....	87
--	----

III-10- 1. Principe.....	87
III-10-2- Appareillage et protocole.....	91
III-10-3- Modélisation des mesures.....	93
III-10-4- Procédure de traitement des spectres.....	94

### *PARTIE 4 : Etude pratique « Résultats et Discussion »*

III-11- Dispositif expérimental utilisé.....	95
III-12- Caractérisation par Ellipsométrie spectroscopique .....	96
III-12-1- Le model optique utilisé .....	96
III-12-2- Mesure de l'épaisseur .....	96
III-12-3- Mesure de la porosité.....	98
III-12-4- Calcul de l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction ( k).....	100
III-13- Conclusion .....	101
Référence Chapitre III.....	102

### *CHAPITRE IV : « ETUDE STRUCTURALE »*

#### *PARTIE 1 : « FTIR Principe et fonctionnement »*

IV-1- Spectroscopie infrarouge à transformés de Fourier (FTIR).....	106
IV-2- Principe de fonctionnement .....	107

#### *PARTIE 2 : Etude Pratique « Etude Structurale des couches poreuses »*

IV-3- Vibration moléculaire .....	109
IV-3-1- Vibration de valence (Stretching).....	109
IV-3-2- Vibration de déformation (Bending) .....	110
IV-4- Dispositif expérimental utilisé.....	111
IV-4-1- Extension de la gamme spectrale .....	112
IV-5- Etude des Spectres FTIR relevés sur les couches de silicium poreux.....	112
IV-6- Conclusion.....	117
Référence Chapitre IV.....	118
Conclusion générale.....	120

# Sommaire des Figures

## CHAPITRE I « Silicium Poreux »

Figure (I-1) : Maille élémentaire d'un cristal de silicium.....	07
Figure (I-2) : Diagramme de bande du silicium.....	08
Figure (I-3) : Caractéristique densité de courant-tension relative à l'anodisation de silicium de type P dans HF.....	11
Figure (I-4) : Caractéristique densité de courant-tension relative à l'anodisation de silicium de type N dans HF.....	12
Figure (I-5) : Mécanisme de dissolution du silicium .....	14
Figure (I-6) : Les différentes morphologies des pores.....	15
Figure (I-7) : Principales orientations cristallographiques des pores.....	16
Figure (I-8) : Les différentes formes de ramifications des pores.....	16
Figure (I-9) : Variation de la porosité avec la densité de courant appliqué pour deux types de substrat : type P (a) et type P <sup>+</sup> (b).....	17
Figure (I-10) : Porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1µm et 10µm) de la couche. Concentration d'HF=35%. Substrat de type P (1Ω.cm).....	18
Figure (I-11) : Epaisseur d'une couche de silicium poreux en fonction du temps d'anodisation pour du silicium (a) : de type P faiblement dopé $\rho = 1\Omega.cm$ , (b) : de type P <sup>+</sup> fortement dopé $\rho = 0,01\Omega.cm$ .....	19
Figure (I-12) : Exemple d'une couche épaisse de silicium nano poreux (~180µm) réalisé dans la cellule d'anodisation simple sur un wafer de type P ( $\rho = 5\Omega.cm$ ) avec un courant d'anodisation de 40mA/cm <sup>2</sup> .....	19
Figure (I-13) : Vitesse d'attaque lors de la fabrication de silicium méso poreux au laboratoire en fonction de la densité de courant d'anodisation.....	20

<b>Figure (I-14) : Évolution de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux porosités initiales différentes .....</b>	<b>21</b>
<b>Figure (I-15): Spectres de photoluminescence d'un échantillon de silicium poreux de type P(10-15)<math>\Omega</math>.cm de porosité initiale de 70%, qui a séjourné dans une solution aqueuse de HF (40%) durant 1, 2 ou 6 heures.....</b>	<b>22</b>
<b>Figure (I-16) : coefficient de transmission en fonction de l'énergie à température ambiante. Le spectre relatif au silicium massif est comparé à celui de deux échantillons de silicium poreux ayant deux porosités P différentes et 40 <math>\mu</math>m.....</b>	<b>26</b>
<b>Figure (I-17) : Coefficient de transmission de deux échantillons de silicium poreux ayant tous les deux 40<math>\mu</math>m d'épaisseur et 72 % de porosité, obtenus avec des substrats de type P<sup>-</sup> (1<math>\Omega</math>.cm) et P<sup>+</sup>(0.01<math>\Omega</math>.cm).....</b>	<b>27</b>
<b>Figure (I-18) : Evolution du potentiel d'anodisation et de l'intensité d'électroluminescence en fonction du temps d'oxydation pour une couche poreuse de type P, de porosité 65%, d'épaisseur 5<math>\mu</math>m et oxydée avec une densité de courant de 10mA/cm<sup>2</sup>.....</b>	<b>29</b>
<b>Figure (I-19) : Spectre d'électroluminescence d'une couche poreuse de type N de 0,1<math>\mu</math>m d'épaisseur, obtenus pour différentes tensions appliquées de -0,9V à -1,6V. Le spectre d'électroluminescence se déplace vers les hautes énergies lorsque la tension.....</b>	<b>30</b>
<b>Figure (I-20): Schéma du système de fabrication du silicium poreux.....</b>	<b>31</b>
<b>Figure (I-21) : Schéma synoptique du protocole de nettoyage .....</b>	<b>32</b>
<b>Figure (I-22) : Montage utilisé pour l'élaboration des échantillons.....</b>	<b>33</b>
<b>Figure (I-23) : Caractéristique I (V) de l'anodisation électrochimique de substrat de silicium Type a) : N (100), b) N(111) et c) : P (100).....</b>	<b>36</b>

Figure (I-24) : Variation de l'épaisseur d'une couche poreuse en fonction du temps d'anodisation.....	38
Figure (I-25) : Variation de l'épaisseur de la couche poreuse et de la vitesse d'attaque en fonction de la densité de courant du silicium (a)type N (111),(b) type P (100),(c) type N(100).....	39
Figure (I-26) : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant.....	41
Figure (I-27) Variation de la porosité en fonction du temps d'anodisation Pour une densité de courant $j=35 \text{ mA/cm}^2$ .....	42
Figure (I-28) : Réflectivité de deux échantillons de silicium poreux N(100) et P(100).....	43

*CHAPITRE II « Etude Morphologique »*

Figure (II-1) : Radiations émises lors de l'interaction électron – matériaux.....	51
Figure (II-2): Les différentes parties d'un microscope électronique à balayage (MEB).....	52
Figure (II-3) : Image du MEB utilisé VEGA3.....	53
Figure (II-4): Image MEB de la surface du SiP (a) et en coupe transverse «cross section» (b) d'une couche de SiP.....	55
Figure (II-5) : Images MEB en plan fort grossissement réalisée par « Image j » d'une couche poreuse élaboré d'un substrat Type N(111).....	56
Figure (II-6) : Photo MEB d'un pore d'une forme triangulaire.....	57
Figure (II-7) : L'état de surface d'une couche poreuse élaboré d'un substrat de type N(111).....	57
Figure (II-8) : Corrélation entre photo MEB et photo Image J d'une couche poreuse obtenue d'un substrat de type N111.....	58

## *Sommaire des Figures*

---

<b>Figure (II-9): Image MEB de la surface du SP (a) et en coupe transverse «cross section» (b) d'une couche de SiP.....</b>	<b>59</b>
<b>Figure (II-10) : Images MEB en plan fort grossissement réalisée par « Image j » d'une couche poreuse élaboré d'un substrat Type (100).....</b>	<b>59</b>
<b>Figure (II-11) : photo MEB de fort agrandissement d'un pore d'une forme carré.....</b>	<b>60</b>
<b>Figure (II-12) : L'état de surface d'une couche poreuse élaboré d'un substrat de type N (100).....</b>	<b>60</b>
<b>Figure (II-13) : Corrélation entre photo MEB et photo « Image-J » d'une couche Poreuse obtenue d'un substrat de type N100.....</b>	<b>61</b>
<b>Figure (II-14): Image MEB de la surface du Silicium Poreux élaboré d'un substrat Type P100.....</b>	<b>62</b>
<b>Figure (II-15) : Analyse d'une photo MEB par « Image-J » des pores obtenus d'un substrat de type P100.....</b>	<b>62</b>
<b>Figure (II-16) : Analyse d'une photo MEB par « Image-J » d'une couche poreuse obtenue d'un substrat de type P100.....</b>	<b>63</b>
<b>Figure (II-17) : Trois pores différents avec les mêmes dimensions.....</b>	<b>63</b>
<b>Figure (II-18) : L'état de surface d'une couche poreuse élaboré d'un substrat de type P (100).....</b>	<b>64</b>
<b>Figure (II-19) : Corrélation entre photo MEB et photo « Image-J » d'une couche poreuse obtenue d'un substrat de type P100.....</b>	<b>65</b>
<b>Figure (II-20) : Image MEB d'une couche poreuse élaboré d'un substrat TypeP100....</b>	<b>66</b>
<b>Figure (II-21) : Analyse d'une photo MEB par « Image-J » d'une couche poreuse obtenue d'un substrat de type P100.....</b>	<b>66</b>
<b>Figure (II-22) : Corrélation entre photo MEB et photo « Image-J » d'une couche poreuse obtenue d'un substrat de type P100.( dans une lamelle).....</b>	<b>67</b>

Figure (II-23) : Corrélation entre photo MEB et photo « Image-J » d'une couche poreuse obtenue d'un substrat de type P100.( Hors lamelle).....	67
Figure (II-24) : L'état de surface d'une couche poreuse élaboré d'un substrat de type P (100).....	68
<b>CHAPITRE III « Etude Optique »</b>	
Figure (III-1) : Schéma du principe de la photoluminescence.....	70
Figure (III-2) : Structure de bandes du silicium. Représentation schématique des processus d'excitation, (1) de thermalisation de l'électron, (2) par émission de phonons jusqu'au bord de la bande de conduction et (3) de recombinaison radiative assistée de phonons .....	71
Figure (III-3) : Le dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la photoluminescence.....	76
Figure (III-4) : Evolution des spectres de PL de SiP type P en fonction du temps d'anodisation.....	77
Figure (III-5) : La variation de l'intensité PL et la largeur à mi-Hauteur (FWHM) en fonction du temps d'anodisation.....	78
Figure (III-6) : Spectre PL de l'échantillon A1 (a) : en fonction de la longueur d'onde. (b) : en fonction de l'énergie.....	79
Figure (III-7) : Spectre PL de l'échantillon A4 (a) : en fonction de la longueur d'onde. (b) : en fonction de l'énergie.....	79
Figure (III-8) : Evolution des spectres de photoluminescence des couches poreuses de type P préparé à différents densité de courant.....	80
Figure (III-9) : La variation de l'intensité PL et la largeur à mi-Hauteur (FWHM) en fonction de la densité de courant d'anodisation.....	81
Figure (III-10) : Spectre PL de l'échantillon (B1) (a) : en fonction de la longueur d'onde. (b) : en fonction de l'énergie.....	82
Figure (III-11) : Spectre PL de l'échantillon (B4)(a) : en fonction de la longueur d'onde. (b) : en fonction de l'énergie.....	82

## *Sommaire des Figures*

---

Figure (III-12): Evolution des intensités de PL en fonction de la température d'une couche de SiP élaborée sur un substrat de type N(100).....	83
Figure (III-13):Variation de l'intensité intégrée de PL en fonction de l'inverse de la température.....	85
Figure (III-14) : Réflexion des axes de polarisation à la surface.....	87
Figure (III-15) : États de polarisation après les différents éléments d'un ellipsomètre à modulation par polariseur tournant.....	89
Figure (III-16) : Influence des différents éléments d'un ellipsomètre à modulation par polariseur tournant sur la polarisation du faisceau.....	90
Figure (III-17) : Représentation schématique de l'ellipsomètre SOPRA employé pour l'étude des films minces élaborés.....	92
Figure (III-18) : Diagramme descriptif de la procédure de traitement des données ellipsométriques.....	94
Figure (III-19) : Photo réel du Ellipsométrie GES 5 Sopra utilisé dans notre travail...	95
Figure (III-20) : Le model optique utilisé.....	96
Figure (III-21) : Spectres ellipsométrique de l'échantillon A2. (a) :tan Psi , (b) : Cos Delta .....	97
Figure (III-22) : Spectres ellipsométrique de l'échantillon A3. (a) :tan Psi , (b) : Cos Delta .....	97
Figure (III-23) : Variation de l'épaisseur en fonction du temps d'anodisation de la série A .....	98
Figure (III-24) : Spectres ellipsométrique de l'échantillon B1. (a) :tan Psi , (b) : Cos Delta.....	99
Figure (III-25) : Spectres ellipsométrique de l'échantillon B2. (a): tan Psi, (b) : Cos Delta .....	99
Figure (III-26) : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant d'anodisation de la série B.....	100
Figure (III-27) : Variation de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) en fonction de la porosité de la série d'échantillon B.....	101

*CHAPITRE IV « Etude Structurale »*

**Figure (IV-1) : Les divers domaines spectraux du rayonnement électromagnétique...107**

**Figure (IV-2) : Schéma descriptif du FTIR.....109**

**Figure (IV-3) : Vibration de valence symétrique et non symétrique.....110**

**Figure (IV-4): Les différents types de vibrations de déformation.....110**

**Figure (IV-5) : Photo du spectromètre FT- IR Bruker VERTEX 80v.....111**

**Figure (IV-6) : Schéma de principe du spectromètre Infrarouge Vertex 80v.....112**

**Figure (IV-7) : Surface de silicium poreux fraîchement anodisé recouvert  
de liaisons Si-Hx.....113**

**Figures (IV-8) : Spectres FTIR relevés sur les couches de silicium poreux.....113**

**Figure (IV-9) : Etude des pics situés dans la bande  $500-700\text{ cm}^{-1}$  du spectre de la couche SiP  
(échantillon A3).....114**

**Figure (IV-10) : Etude des pics situés dans la bande  $700-1000\text{ cm}^{-1}$  du spectre de la couche SiP  
(échantillon A3).....115**

**Figure (IV-11) : Etude des pics situés dans la bande  $1000-1700\text{ cm}^{-1}$  du spectre de la couche SiP  
(échantillon A3).....115**

**Figure (IV-12) : Etude des pics situés dans la bande  $1700-2500\text{ cm}^{-1}$  du spectre  
de la couche SiP(échantillon A3).....116**

**Figure (IV-13) : Etude des pics situés dans la bande  $2500-3200\text{ cm}^{-1}$  du spectre  
de la couche SiP.....116**

*Sommaire des Tableaux*

**Tableau (I-1) : Les conditions d’anodisation des substrats utilisés .....34**

**Tableau (I-2) : Caractéristique des substrats utilisés .....35**

**Tableau (I-3) : Conditions de formation et caractéristiques des échantillons N et P.....43**

**Tableau (III-1) : Les paramètres optimisés correspondant aux courbes théoriques, d'échantillons de silicium poreux préparés à différents temps d'anodisations et de densité de courant de 15 mA / cm<sup>2</sup>.....78**

**Tableau (III-2) : Les paramètres optimisés correspondant aux courbes théoriques, d'échantillons de silicium poreux préparés à différentes densités de courant d'anodisations et de temps d'anodisation de 180s. ....81**

**Tableau (III-3) : Les valeurs des paramètres de l'équation.....85**

**Tableau (III-4): Résultats de l’ajustement des paramètres du modèle proposé aux valeurs expérimentales obtenues par ellipsométrie de la série d’échantillon A.....98**

**Tableau (III-5): Résultats de l’ajustement des paramètres du modèle proposé aux valeurs expérimentales obtenues par ellipsométrie de la série d’échantillon B.....100**

**Tableau (III-6) : Les paramètres optique n et k en fonction de la porosité de la série d’échantillon B.....101**

**Tableau (IV-1) : Les conditions d’anodisation des échantillons A<sub>3</sub>,B<sub>2</sub> Utilisés pour l’étude structurale.....113**

# *Introduction Générale*

## **Introduction Générale**

La croissance mondiale de la consommation d'électricité a observé ces dernières décennies une augmentation considérable, a cause du développement de l'industrie, du transport, des moyens de communication et beaucoup d'autres domaines .L'énergie électrique est généralement produite par combustion à partir de ressources non renouvelables (charbon, pétrole, gaz...) dont les délais d'épuisement sont de quelques décennies.

L'énergie obtenue par les cellules photovoltaïques est considérée comme une énergie électrique, participant efficacement au développement durable. En effet, le secteur du photovoltaïque a un potentiel très important et pourrait devenir l'une des principales sources d'énergie à long terme. Sachant que le soleil est une source d'énergie inépuisable, il transmet à la terre une énergie 5000 fois plus importante par rapport à l'énergie consommée [1].

L'industrie photovoltaïque repose essentiellement sur l'utilisation du silicium comme matériau de base (~98%). Ce semiconducteur présente en effet différents avantages : il est abondant à la surface du globe, il n'est pas toxique et sa technologie est bien maîtrisée grâce au développement de la microélectronique. Ce matériau est utilisé sous différentes formes : monocristallin, polycristallin, amorphe ou sous forme de rubans. Le silicium polycristallin est de moins bonne qualité que sa variante monocristalline, mais permet d'atteindre des rendements de conversion relativement élevés pour des coûts de fabrication largement moindres. Ainsi, ce type de silicium occupe actuellement la part la plus importante de la production (62%) [2].

Dans la fabrication des cellules photovoltaïques en silicium, la réduction des pertes par réflexion doit impérativement être prise en compte. Ces pertes s'évaluent à 35% sur la surface du silicium. Des améliorations appréciables des performances de la cellule photovoltaïque peuvent être atteintes par réduction de ces pertes [3]. La qualité des revêtements antireflets (RAR) est donc un paramètre essentiel pour obtenir des cellules solaires à rendement élevé [4-7].

Le Silicium Poreux présente plusieurs avantages : il permet de réduire considérablement les pertes par réflexion, il joue le rôle d'émetteur sélectif [8-10], et élargit la sensibilité spectrale de la cellule [11,12].

Après sa découverte en 1956 par Uhlir [13], le silicium poreux (SiP) a tout d'abord présenté un intérêt technologique, en particulier son importante surface spécifique qui confère au silicium poreux une forte réactivité chimique vis-à-vis de son environnement.

En 1990, Canham [14] découvrit la photoluminescence à température ambiante du silicium poreux. Cette propriété suscita un vif intérêt dans la communauté scientifique, et a fait l'objet de nombreux projets de recherches. De nombreuses hypothèses étaient proposées, la plus fréquente attribue l'augmentation apparente de la bande interdite du silicium poreux à l'effet de confinement quantique dans les nanocristallites de silicium constituant la couche poreuse [14,15].

La luminescence du silicium poreux lui offre de nombreuses possibilités d'applications dans le domaine de l'optoélectronique qui étaient interdites au silicium massif à cause de son gap indirect [16,17]. Le changement de l'indice optique en fonction de la porosité a rendu possible la réalisation de guides d'ondes [18] et de miroirs de Bragg intégrés [19].

Il est également possible de réaliser des cristaux photoniques d'une morphologie macroporeuse [20,21].

Le silicium poreux a trouvé également des applications vastes dans le domaine photovoltaïques. La conservation de la direction cristallographique du substrat initial dans les nano structures de silicium poreux permet l'utilisation de ce matériau comme germe pour la croissance épitaxiale de silicium dans l'industrie photovoltaïque. Par ailleurs, le silicium poreux offre des propriétés intéressantes comme couche antireflet, améliorant ainsi l'efficacité de la conversion énergétique photovoltaïque [22-26]. Les nano structures du silicium poreux se forment par dissolution électrochimique dans une solution électrolytique à base d'acide fluorhydrique (HF), le mécanisme de dissolution du silicium dans l'acide HF reste un sujet de discussion. Plusieurs modèles ont été proposés le plus cité c'est celui de Lehmann et Gosele en 1991 [15].

Notre objectif consiste en l'élaboration du silicium poreux par voie électrochimique et l'étude de l'influence des paramètres d'anodisation à savoir, la densité de courant, le temps d'anodisation et la composition de l'électrolyte sur la nature des couches poreuses obtenues. Cette étude était suivie par des analyses par microscopie électronique à balayage afin de voir l'influence de ces paramètres sur la morphologie des couches obtenues.

D'autre part, nous avons exploré les propriétés optiques des couches de SiP élaborées suites à des caractérisations par ellipsométrie spectroscopique et par photoluminescence.

Ce qui a permis de déterminer les paramètres physiques des couches préparées et l'influence des paramètres d'anodisation sur les spectres de photoluminescences respectivement .

Par la suite, en vue d'avoir une idée sur les propriétés structurales du silicium poreux préparé des spectres FTIR étaient relevés, ce qui a permis de déterminer le degré de présence des liaisons Si-H et Si-O, leurs nature et le mode de vibrations.

La thèse est présentée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est divisé en deux parties dévoué à une description générale du silicium poreux. La partie une est consacrée à l'étude théorique dont la définition du silicium poreux, les différentes conditions et méthodes de fabrication et l'étude de ses propriétés optique, morphologique et structurales. L'étude expérimentale est traitée à la deuxième partie, dont laquelle est présenté la technique d'élaboration et l'influence des différents paramètres d'anodisation.
- Le second chapitre avec ses deux parties est consacré à l'étude de la morphologie des couches de SiP. Donc, a près avoir présenté le dispositif expérimental utilisé, à savoir, le microscope électronique à balayage, l'étude de l'influence des paramètres d'anodisation et du type de silicium utilisé, sur les différentes morphologies obtenues a fait l'objet de la deuxième partie.
- Le chapitre trois est consacré à l'étude des propriétés optiques. Les échantillons de SiP préparés sont caractérisés par photoluminescence et par ellipsométrie spectroscopique. L'étude théorique présentant chaque technique de caractérisation est suivie par les différents résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.
- Le quatrième chapitre présente une brève étude structurale. La partie une est dévouée à la présentation du dispositif expérimental utilisé. A la deuxième partie sont analysés les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge.

**Références bibliographique:**

- [1] RAP C., Ombre passagère sur le photovoltaïque, le Journal du Photovoltaïque n°1. PP: 12-17. 2009
- [2] J. Zhao, M.A. Green, Optimized antireflection coatings for high-efficiency solar cells, IEEE Trans. Elect. Dev. Vol. 38, N°8, pp:1925-1934. 1991.
- [3] J, Sh. Duttagupta, R. Stangl, B. Hoex; A.G. Aberle. A Systematic Loss Analysis Method for Rear-Passivated Silicon Solar Cells. IEEE Journal of Photovoltaics. Vol: 5, n°2, pp: 619 - 626 .2015.
- [4] D.J.Aiken, Antireflection coating design for series interconnected multijunction solar cells, Prog. Photovolt. Res. Appl., N°8, , pp : 563-570. 2000
- [5] M. Orgeret, Les Piles solaires : le composant et ses applications, Ed Masson, 1985.
- [6] Alain. Ricaud, Photopiles solaires, Presse polytechnique et universitaires romandes, 1997.
- [7] M.A.Green, Photovoltaic: technology overview, Eergy policy. Vol. 28, pp: 989-998. 2000,
- [8] A. Prasad, S. Balakrishnan, S.K.Jain, G.C. Jain, J.Electrochem. Soc. Vol.192, pp: 596-598. 1982
- [9] G. Smestad, M. Kunst, C. Vial, Photovoltaic response in electrochemically prepared photoluminescent porous silicon Solar Energy Mater. Solar Cells. Vol. 26, pp: 283-242. 1992.
- [10] Y.S. Tsu, Y. Xiao, M.J. Heben, X. WU, F.J. Pern, S.K. Deb, potential application of porous silicon in photovoltaics in Conf. Rec. 23<sup>rd</sup> IEEE PVSC. Vol. 243, pp: 287-293. 1993
- [11] V M. Aroutiounian, KH. Martirosyan, P. Soukiassian, Low reflectance of diamond-like carbone/porous silicon double layer antireflection coating for silicon solar cells, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 37, , pp: L35-L28. 2004
- [12] R.R.R. Bilyalov, R. Ludemann, W. Wettleing, L. Stalmans, J.Poortmans, J. Nijs, L. 249 Schirone, G. Sotgiu, S. Strehlke, C. Levy- Clement, Multicrystalline silicon solar cells with porous silicon emitter, Solar Energy Mater. Solar Cells. Vol. 60, pp: 391-420. 2000

- [13] A. Uhlir. Electronic shaping of germanium and silicon, Bell System, Tech J .  
Vol, 35, pp: 333-347. 1965.
- [14] L .T. Canham., silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, Appl.Phys Lett. Vol 57 n°10 pp: 1046-1048. 1990
- [15] V. Lemann, U .Gosele, Porous silicon formation a quantum wire effect, Appl.Phys Lett.Vol 58, n°25, pp : 856-858. 1991.
- [16] Y. Kutovy; R. Dybovskyi; I. Gavrilenko; V. Skryshevsky; Y. Milovanov; Yu. Skryshevski; O. Vahnin . Surface modification of mesoporous silicon for nanoelectronics applications. IEEE 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology . PP: 65-69. 2015.
- [17] J. Lascaud, A. Boulm, D. Gross, E. Bahette, T. Defforge, D. Alquier, G.Gautier, D. Certon. Porous silicon as backing material for Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers. IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS) . PP: 1-4.2016.
- [18] A. Loni, L. T. Canham, M. G. Berger, R. Arens-Fsher, H Munder. H Luth, H F Arrend T. M Benson. Porous silicon multilayer optical wave guides, Thin solids films. Vol : 276 pp :143-146. 1996.
- [19] G Vincent. Optical properties of porous silicon super lattices, Appl Phys Lett.Vol : 64, n°18, pp: 2367-2369. 1994.
- [20] U Grining, V Lehmann, C. M Engelhardt. Two dimensional infrared photonic band gap, structure based on porous silicon. Appl Phys. Lett. Vol : 66, n° 24, pp :3254-3256. 1995.
- [21] R .Hillebrand, S. Senz. W. Hergert. U .Gosele.macroporous silicon based three dimensional photonic crystal, with a large complete band gap. J Appl Phys. Vol : 94; pp : 2758-2760. 2003
- [22] P Menna. G. DI Francia. V.LA. Ferrara. Porous silicon in solar cells, a review and a description of its applications, as an AR coating. Solar Energy Material & solar Cells. Vol : 37, pp :13-24. 1995
- [23] M .LEE, K. Y Wang. H C.H .CHU. Characterization of silicon photovoltaic devices through rapid thermal oxidation, rapid thermal annealing and HF dipping processes, solar Energy Mat and Cells. Vol: 59, pp: 59-64. 1999

- [24] C.Levy Clement. S. Strehlke, S. Bastide. Optimization of porous Silicon, Reflectance of Silicon Photovoltaic, Cells Solar Energy Material & Solar Cells. Vol (58) . pp: 399-409. 1999.
- [25] S. Strehlke., Sarti D., Krotkus A, et AL. The Porous Silicon concept Applied to multicrystalline, Silicon Solar Cells. Thin Solid Film.Vol 297; pp: 291-295. 1997
- [26] R. B. Bergmenn, T.J Rinke, T. A Wagner et AL. Thin Film Solar Cells on glass based on the transfer of monocrystalline, silicon films, Solar Energy Materials & Solar Cells. Vol 65, pp :355-361. 2001.

*CHAPITRE I :*  
*LE SILICIUM*  
*POREUX*

*Partie 1:*

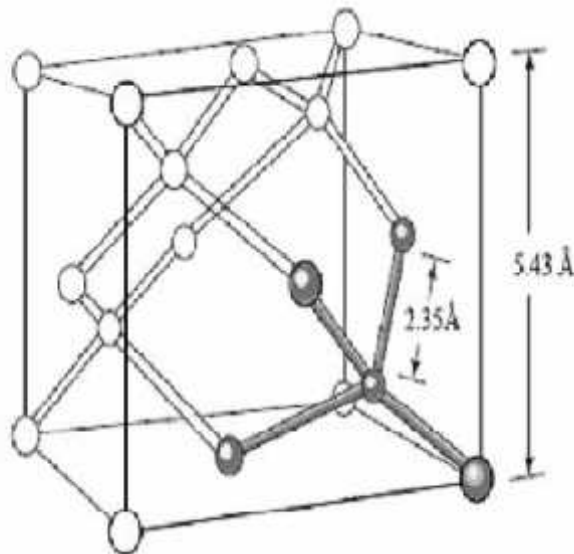
« *Généralité sur le  
Silicium Poreux* »

Le silicium est le semi-conducteur le plus utilisé dans l'industrie microélectronique, et constitue le matériau de choix pour la réalisation de dispositifs électroniques. Il est considéré depuis de nombreuses années comme le matériau de privilège que ce soit sous forme cristalline, ou sous forme nanostructurée pour un grand nombre d'applications [1,2].

La découverte en 1990 de la photoluminescence.[3,4] très intense dans le visible du silicium poreux a donné beaucoup d'espoir à la communauté scientifique pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques.

### I- 1- La structure cristalline du silicium

Le silicium, de symbole chimique Si, est un cristal dont les atomes occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées, fait partie de la quatorzième colonne du tableau périodique de Mendeleïev Cette structure cristalline est de type diamant la maille élémentaire (représentée en figure (I-1)) de paramètre de maille  $a=5.431\text{Å}$ , pour des conditions normales de pression et de température.



**Figure (I-1) : Maille élémentaire d'un cristal de silicium [5]**

### I-1-1- Structure de bandes d'énergie

Le silicium (Si) ainsi que les autres éléments de la colonne IV du tableau périodique forment des cristaux covalents avec une configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . À l'état pur, le silicium n'est pas dopé et le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est placé au milieu de son gap. À l'aide d'un dopage extrinsèque approprié, on réalise des plaquettes de silicium cristallin de types p, p<sup>+</sup>, n ou n<sup>+</sup>, de qualité moyenne pour les applications solaires et de très bonne qualité pour les applications électroniques. Les électrons de valence dans le silicium ont une énergie de liaison de 1.12 eV à température ambiante (appelé Energie de gap ( $E_g$ )). Le gap du silicium est indirect (le minimum de la BC et le maximum de la BV ne se trouvent pas au même point de la Z.B), ce qui nécessite la participation des phonons dans les processus d'absorption et d'émission de la lumière afin de respecter les règles de conservation de la quantité de mouvement.

La structure de bandes d'énergie du silicium à l'intérieur de la zone de Brillouin (Z.B) est représentée dans la figure (I-2)

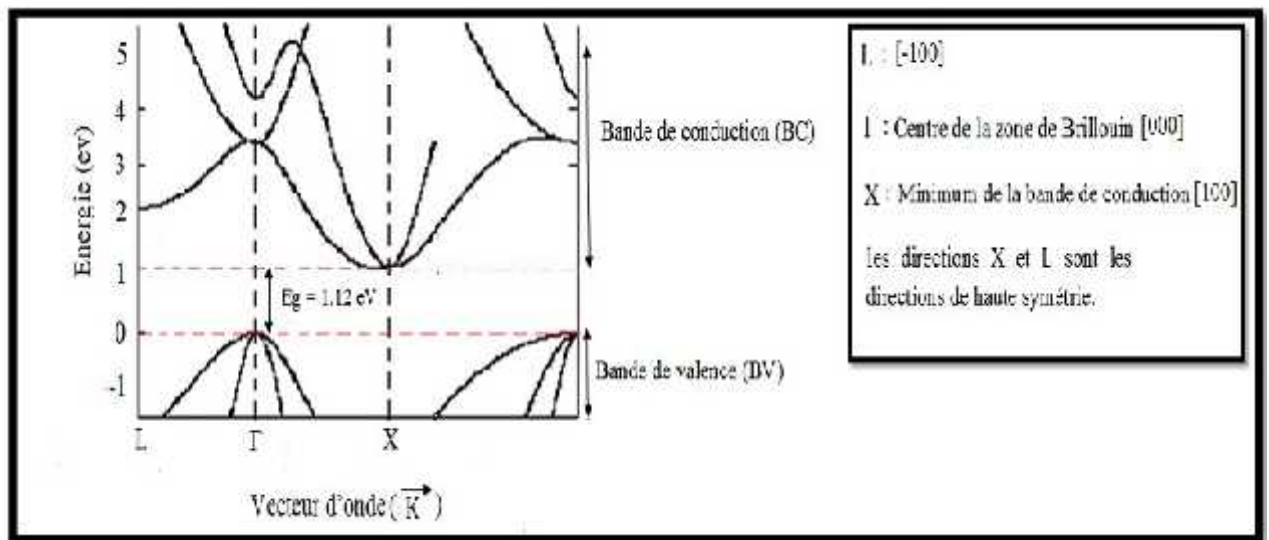


Figure (I-2) : Diagramme de bande d'énergie du silicium [6].

**I-2- Silicium poreux (SiP)**

L'histoire du silicium poreux commence il y a plus qu'un demi-siècle lorsqu'Uhler puis Turner [7,8] observent un film coloré de nature inconnue à la surface de leurs échantillons, en mettant au point une méthode électrochimique pour le polissage du silicium. Ce dernier supposa que ce dépôt était un suboxyde de silicium. Pendant les années suivantes, plusieurs auteurs parlèrent d'une couche similaire à celle d'Uhler, mais sa nature resta inexpliquée. C'est Turner [8] et Watanabe [9] qui introduisirent l'idée de la nature poreuse de cette couche et leurs études ont permis de conclure que ce n'était pas un dépôt de silicium en surface, mais qu'il s'agissait d'une dissolution localisée du substrat de silicium.

Depuis, le silicium poreux a connu de nombreux développements pour des applications variées. En microélectronique, il fut utilisé pour la formation de couche électriquement isolante dans le cadre des technologies dites « Silicon on insulator » (SOI). La technologie FIPOS (Full Isolation by Porous Oxidized Silicon) [10] ou le procédé ELTRAN développé par la société Canon en sont des illustrations. Un vaste champ d'applications lui est également consacré dans le domaine des micro-capteurs. Il sert de couche sacrificielle pour le micro- usinage des microsystèmes [11], comme couche sensible au sein de capteurs chimiques ou biochimiques [12,13] ou encore comme élément constitutif de capteurs de température [14].

Ses propriétés de photoluminescence à température ambiante découvertes par Canham [3] en 1990 lui valent un intérêt grandissant pour l'optoélectronique. Cette photoluminescence, directement relié à la porosité du silicium, provient des propriétés de confinement quantique dues à la taille des cristallites. Le silicium poreux est largement exploité dans le domaine photovoltaïque comme couches sacrificielles dans le cadre des technologies de transfert de couche mince monocristalline comme le proposent Brendel [15], Poortmans [16] Bergmann [17], Tayanaka [18]. Enfin, l'application qui nous a intéressé plus particulièrement dans ce domaine, c'est l'exploitation des propriétés optiques du SiP pour l'utiliser comme couche antireflet [19].

**I-2-1- Méthodes d'élaboration du silicium poreux :**

Il existe différentes voies de formation du silicium poreux que l'on peut classer en deux catégories: voie "sèche " et voie "humide ", dans la première catégorie on réalise la gravure par attaque plasma, dans la voie dite "humide" nous retrouvons, la dissolution chimique du silicium et l'anodisation électrochimique.

**I-2-1-1- Elaboration sèche :**

Dans cette voie deux techniques sont utilisées :

-L'érosion par plasma ( Spark processing) : Dans cette technique, une décharge haute tension se produit entre une anode et le silicium (cathode). Les électrons émis par le silicium sont accélérés vers l'anode et ionisent les molécules de gaz de l'enceinte. Les ions formés sont alors accélérés vers la cathode silicium ou leur impact libère une chaleur suffisante à l'évaporation du silicium [20].

-Le dépôt par PECVD de nanocristaux de Silicium : dans ce cas le dépôt est réalisé à partir de silane  $\text{SiH}_4$  par décharge dans un champ RF. On peut atteindre des vitesses de dépôt de plusieurs nanomètres par minute [21].

**I-2-1-2- Elaboration humide :**

Dans la voie humide deux processus sont possibles: la dissolution chimique ou (Stain etching), et l'anodisation électrochimique.

-La dissolution chimique consiste en l'obtention de silicium poreux à partir d'une solution composée d' $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [8] sans intervention d'un courant électrique. Oxydation puis dissolution de l'oxyde conduisent à la formation de silicium poreux mais de façon limitée. En effet après un certain temps, le processus chimique s'arrête de lui-même.

-L'anodisation électrochimique consiste à faire varier un paramètre électrique au sein d'un système silicium électrolyte. On peut travailler soit à tension constante et courant variable, soit à courant constant et tension variable.

**I-3- Anodisation électrochimique du silicium poreux :****I-3-1- Mécanisme de dissolution :**

L'anodisation électrochimique du silicium en milieu acide  $\text{HF}$  conduit, selon les conditions de densité de courant et de concentration en acide, soit à la dissolution homogène du silicium (on parle alors d'électropolissage), soit à une dissolution localisée entraînant la formation des pores au sein du matériau.

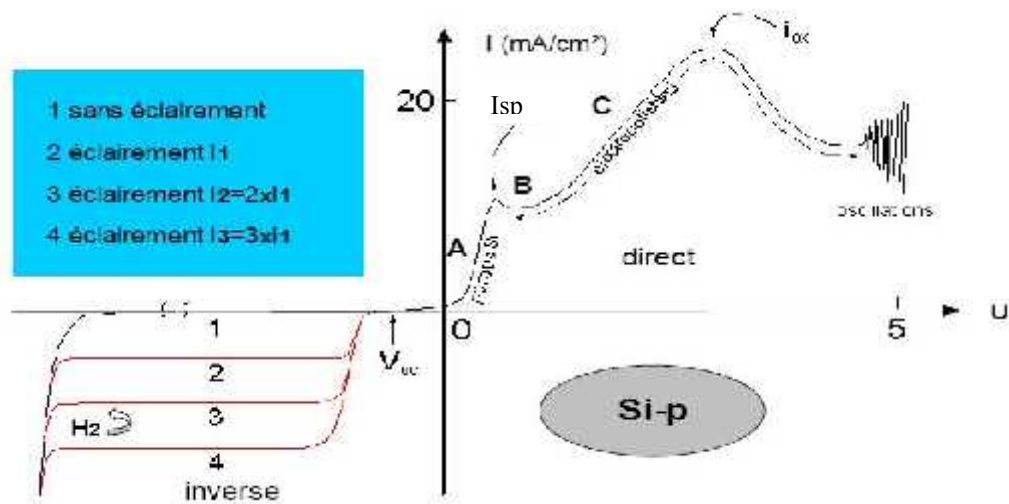
### a- Caractéristique I (V) :

Lorsqu'un potentiel est appliqué à du silicium immergé dans une solution, on peut mesurer un courant traversant le système. La caractéristique I (V) qui découle présente des similitudes avec celle d'une diode Schottky, diode attendue pour une interface électrolyte/semi-conducteur, cependant, plusieurs points diffèrent. Par exemple, quelque soient les porteurs majoritaires considérés (électron pour un type N, trous pour un type P) les réactions chimiques à l'interface restent les mêmes, on peut également citer le fait que le courant sous obscurité en polarisation inverse se révèle être beaucoup plus important que celui attendu pour une diode, ces différences laissent entrevoir que la modélisation de l'interface silicium électrolyte est loin d'être simple.

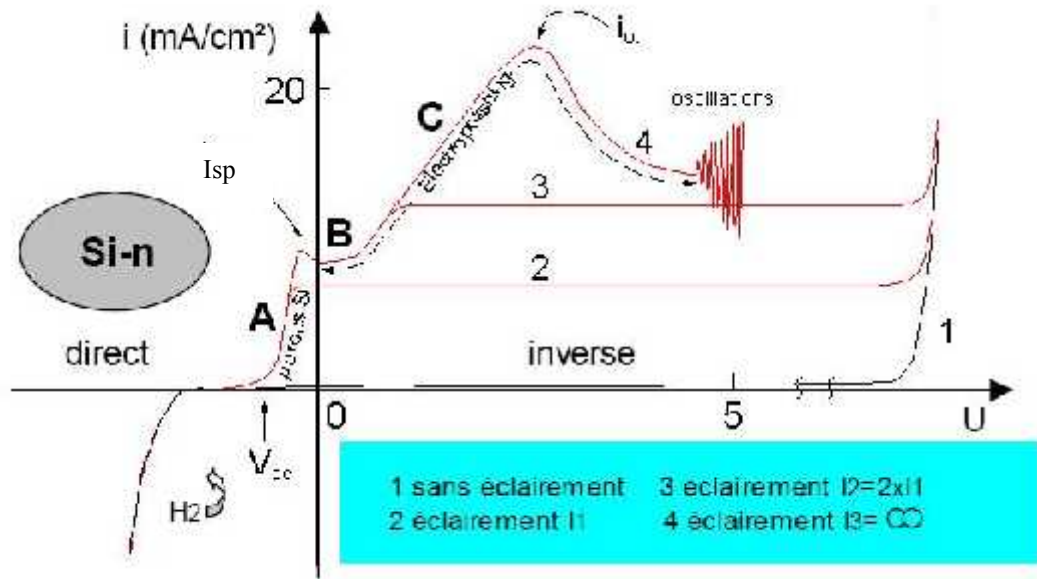
L'étude de l'anodisation de silicium montre que sous polarisation cathodique, le silicium est stable quelque soit son type N, ou P. la seule réaction se déroulant est la réduction des molécules d'eau libérant de l'hydrogène gazeux.

La dissolution du silicium n'intervient que sous polarisation anodique pour le silicium de type P, sous polarisation anodique et éclaircissement pour le silicium de type N.

Considérons les caractéristiques courant-tension du système silicium-électrolyte HF représentées par les figures suivantes (I-3) et (I-4).



**Figure (I-3) : Caractéristique densité de courant-tension relative à l'anodisation de silicium de type P dans HF [22,23].**

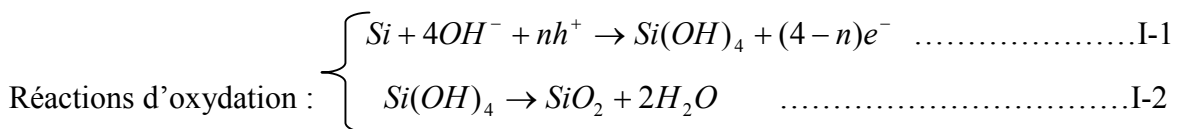


**Figure (I-4) : Caractéristique densité de courant-tension relative à l’anodisation de silicium de type N dans HF [22,23].**

Il est à noter que le pic de courant désigné par  $I_{ps}$  est caractéristique d’un électrolyte de type HF-H<sub>2</sub>O. Suivant le potentiel, on distingue trois régions :-

**Région A :** Pour les faibles potentiels, le courant varie généralement de façon exponentielle avec la tension [24]. C’est dans cette région que se forme le silicium poreux.

**Région C :** Pour les forts potentiels, on atteint le régime d’électropolissage du silicium et donc la disparition de la couche poreuse. L’électropolissage est la conséquence de la formation d’un oxyde anodique à la surface du silicium, l’oxyde est ensuite dissout par l’acide HF selon les réactions suivantes [24].



Toute irrégularité surfacique conduit à une modification locale des lignes du champ électrique et donc un excès de charges positives (effet de pointe) produisant ainsi une dissolution préférentielle.

Les irrégularités de surface se voient donc supprimés.

**Région B :** C'est la zone de transition entre le régime de formation du silicium poreux et le régime d'électropolissage du silicium.

De façon simplifiée, on peut considérer la formation du silicium poreux comme une compétition entre formation et dissolution de l'oxyde [25].

Pour les faibles potentiels la vitesse de formation de l'oxyde est trop faible par rapport à la dissolution du silicium.

Pour les forts potentiels, la vitesse de formation de l'oxyde dépasse sa vitesse de dissolution d'où l'électropolissage.

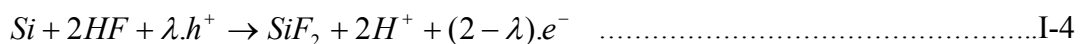
#### **b- Dissolution électrochimique du silicium :**

La dissolution électrochimique du silicium en milieu acide résulte d'un processus d'oxydation. Le système est constitué du silicium jouant le rôle de l'anode (pole positif) et de l'électrolyte présentant un potentiel négatif. Les ions en solution sont majoritairement les ions  $H^+$  et  $F^-$ .

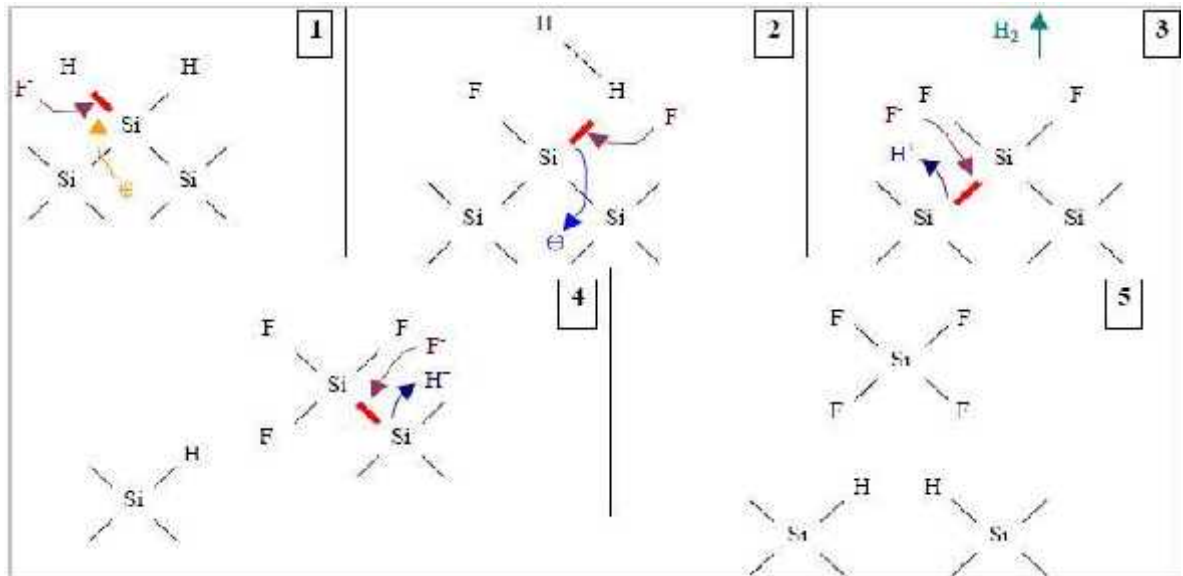
En solution acide, les atomes en surface du silicium créent des liaisons hydrides Si-H. La surface est donc passivée par l'hydrogène, la présence de trous  $h^+$ , fournis par le silicium grâce au courant, est alors nécessaire pour casser ces liaisons Si-H.

Le type et le niveau de dopage du silicium s'avèrent donc primordiaux. Généralement on travaille à tension constante et courant variable.

Tuner [8] puis Memming et Schwandt [26] ont tout d'abord proposé le mécanisme de dissolution suivant :



En 1991, Lehmann et Gosele [4] proposent le modèle suivant :



**Figure (I-5) : Mécanisme de dissolution du silicium [4].**

Une fois la couche de passivation par hydrogène éliminée, les ions  $F^-$  fragilisent les liaisons Si-Si permettant ainsi la libération des atomes de silicium en surface.

Le processus se répète alors, la surface du silicium étant alternativement recouverte soit par des atomes d'hydrogène, soit par des atomes de fluor.

S'il y a un passage de courant très élevé dans la cellule, la dissolution est tétravalente : pour chaque atome de silicium quatre trous sont maintenant nécessaires.

Dans ces conditions, il n'y a pas de formation de silicium poreux mais le polissage du silicium et la réaction occasionne la formation d'un oxyde superficiel. Donc pour avoir la formation du silicium poreux, le transport des porteurs à l'interface silicium/solution électrolytique doit constituer le phénomène limitant le mécanisme total de transport des charges, contrôlé en utilisant de faibles densités de courant.

Pendant que l'échantillon est immergé dans la solution électrolytique, la couche poreuse est aussi attaquée par simple voie chimique. En effet, l'oxyde produit en contact avec l'eau est dissout par l'acide fluorhydrique et la vitesse de la réaction est contrôlée par le pH de la solution et augmente avec la concentration des ions  $OH^-$ .

La qualité de silicium poreux dissout chimiquement augmente avec le temps d'immersion dans l'acide et sature pour un temps qui dépend de la concentration électrolytique. La simultanéité de l'attaque électrochimique et de la dissolution chimique rend problématique le contrôle du processus de formation du silicium poreux.

Pour cette raison, on cherche à minimiser les effets de dissolution chimique en utilisant des concentrations d'acide supérieur à 10% et des temps d'attaque les plus brefs possible [27].

### I-3-2- Propriétés structurales du silicium poreux

Les travaux de X.G. Zhang [28, 29] ont permis de décrire de manière très exhaustive les différentes morphologies du silicium poreux produit par anodisation. Les morphologies y exposées sont classées suivant six caractéristiques.

**a- Taille des pores** : La taille des pores du SiP dépend fortement du type et du niveau de dopage du substrat.

- Le type p dont la résistivité est supérieur ou égale à  $1\Omega.cm$ , présente une structure spongieuse nanoporeuse. Les nanocrystallites et les nanopores sont de taille comprise entre 1et 5nm. Cette structure est appelée silicium nanoporeux.

- Le type  $p^+$  dont la résistivité est comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}\Omega.cm$ , présente une structure anisotrope mésoporeuse avec des pores sous forme de canaux orientés dans la direction perpendiculaire à la surface du substrat. Les pores ont des diamètres compris entre 5nm et 50nm.

- Le type n de résistivité  $\rho \sim 1\Omega.cm$  présente une structure macroporeuse avec des pores de dimensions supérieures à 50nm.

- Le type  $n^+$  de résistivité  $\rho \sim 10^{-3}\Omega$  montre une structure semblable à celle du type  $p^+$ .

**b- Géométries des pores** : La forme du pore principal peut-être circulaire, carrée, croisée, triangulaire ou dendritique. Ce type de géométrie se rencontre généralement dans les macropores figure (I-6) [30,31].

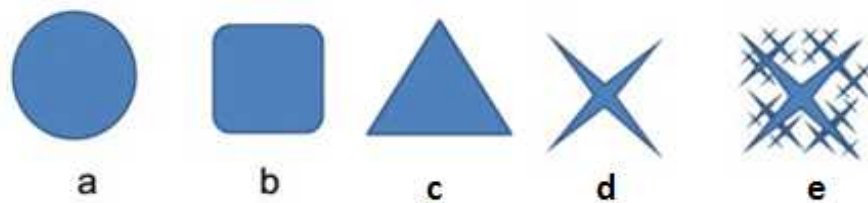
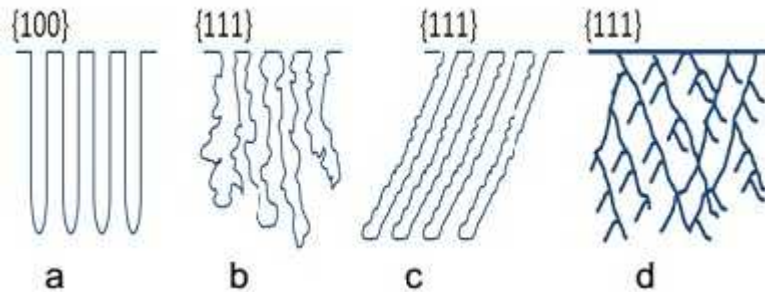


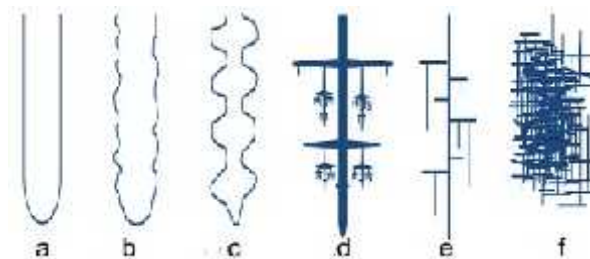
Figure (I-6) : Les différentes morphologies des pores

**c- Orientation des pores :** Les pores peuvent s'orienter dans des directions cristallographiques ou être gouvernés par la direction de la diffusion des trous responsables de la réaction d'anodisation (figure I-7). La même description peut être faite en ce qui concerne la forme du fond des pores [32].



**Figure (I-7) : Principales orientations cristallographiques des pores [32].**

**d- Ramification des pores :** Les pores peuvent être plus ou moins ramifiés comme l'indique la figure I-8, jusqu'à former un enchevêtrement chaotique de branches courtes. Cette dernière morphologie est typique du silicium nanoporeux dont les pores sont fortement interconnectés et ne suivent aucune orientation préférentielle.



**Figure (I-8) : Les différentes formes de ramifications des pores**

**e- Porosité et épaisseur :** Les caractéristiques morphologiques du silicium poreux sont très diversifiées et vont donner lieu à une multitude de propriétés. Pour pouvoir caractériser les couches poreuses, une donnée importante est la porosité qui, elle aussi, va influencer sur les propriétés du matériau poreux.

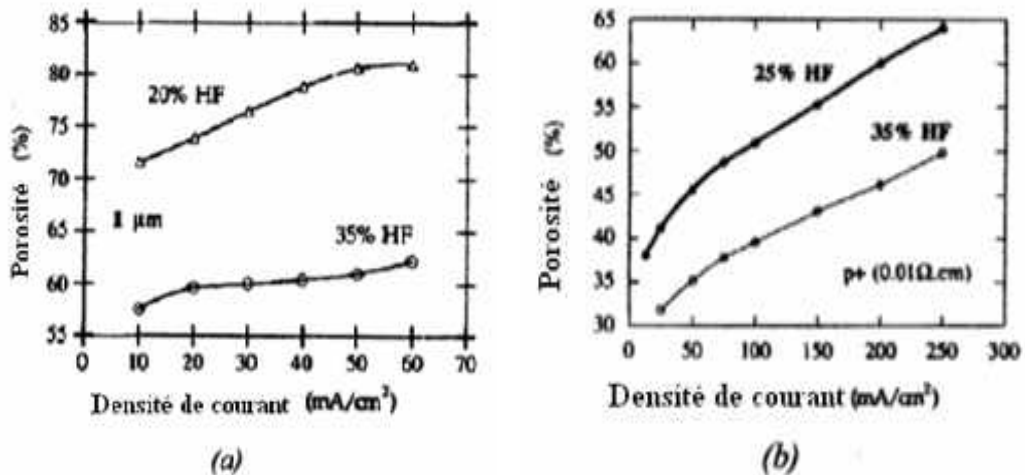
La porosité  $P$  est définie comme étant le pourcentage du vide dans le volume de SiP. Elle dépend fortement du courant d'anodisation et de la concentration de l'acide fluorhydrique HF (figure I-9).

Pour une concentration d'acide donnée, la porosité augmente avec l'augmentation de la densité de courant [33]; et pour une densité de courant fixée la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration d'acide fluorhydrique HF [34].

La porosité P peut être mesurée par gravimétrie de préférence sur des couches épaisses. La porosité peut être calculée à partir des masses  $m_1$  et  $m_2$  de l'échantillon avant et après l'anodisation ainsi que la masse  $m_3$  après dissolution totale de la couche poreuse dans du KOH. P est exprimée par :

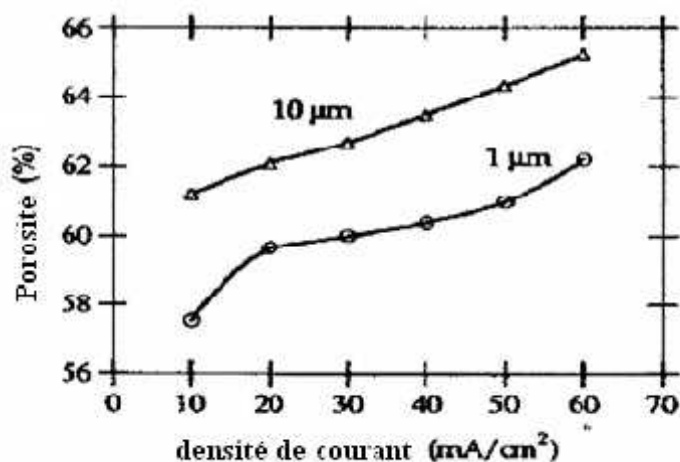
$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \dots\dots\dots I-7$$

La figure (I-9) montre la variation de porosité en fonction de la densité de courant et de la concentration électrolytique pour des échantillons de silicium poreux de type P (1 Ω.cm) et de type P<sup>+</sup> (0,01 Ω.cm).



**Figure (I-9) : Variation de la porosité avec la densité de courant appliqué pour deux types de substrat : (a) type P et (b) type P<sup>+</sup> [33].**

Pour des conditions d'anodisation données (densité de courant, concentration en HF), la porosité mesurée est plus grande pour des couches plus épaisses. Cet effet est montré sur la figure (I-10).



**Figure (I-10) : Porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1µm et 10µm) de la couche. Concentration d'HF=35%. Substrat de type P (1 Ω.cm) [33].**

La couche la plus épaisse présente une porosité plus élevée due à une dissolution chimique supplémentaire de la couche de silicium poreux dans l'acide fluorhydrique.

En effet, la couche la plus épaisse de silicium poreux séjourne dans l'acide plus longtemps que la couche la plus fine.

La porosité est une caractéristique importante des couches poreuses mais elle ne nous donne pas de renseignements concernant la morphologie des échantillons. Deux échantillons ayant la même porosité peuvent avoir des morphologies complètement différentes.

L'épaisseur des couches de silicium poreux croît linéairement avec le temps d'anodisation (figure (I-11)) et peut être déterminée soit par la pesée de l'échantillon si sa porosité et ses dimensions latérales sont connues [33], soit par observation en coupe par microscopie électronique à balayage (figure (I-12)). Ou bien directement à l'aide d'un profilomètre qui détermine avec une pointe le dénivelé entre le sommet et le fond de la couche poreuse sur des échantillons dont la moitié a été dissoute dans la soude, ou indirectement grâce à la simulation des spectres de réflectivité.

La vitesse d'attaque du silicium lors de l'anodisation permet de contrôler l'épaisseur de la couche de silicium poreux obtenue.

La vitesse d'attaque du silicium méso poreux en fonction de la densité de courant a été mesurée pour les échantillons P et P<sup>+</sup> fabriqués au laboratoire (figure (I-13)).

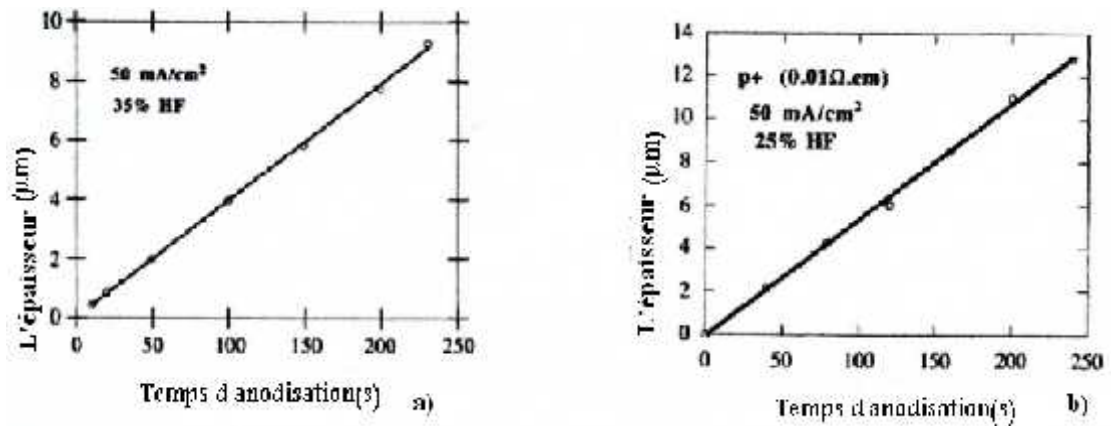


Figure (I-11) : Epaisseur d'une couche de silicium poreux en fonction du temps d'anodisation pour du silicium (a) : de type P faiblement dopé  $\rho = 1 \Omega.cm$ , (b) : de type P<sup>+</sup> fortement dopé  $\rho = 0,01 \Omega.cm$  [33].

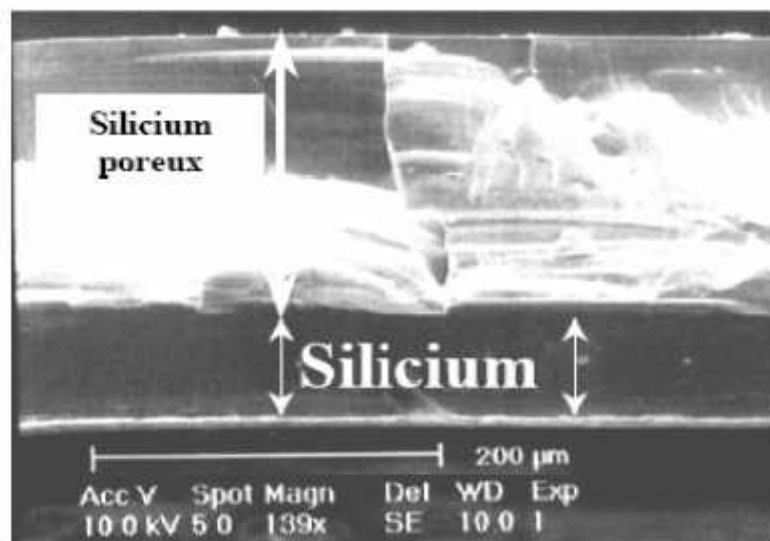
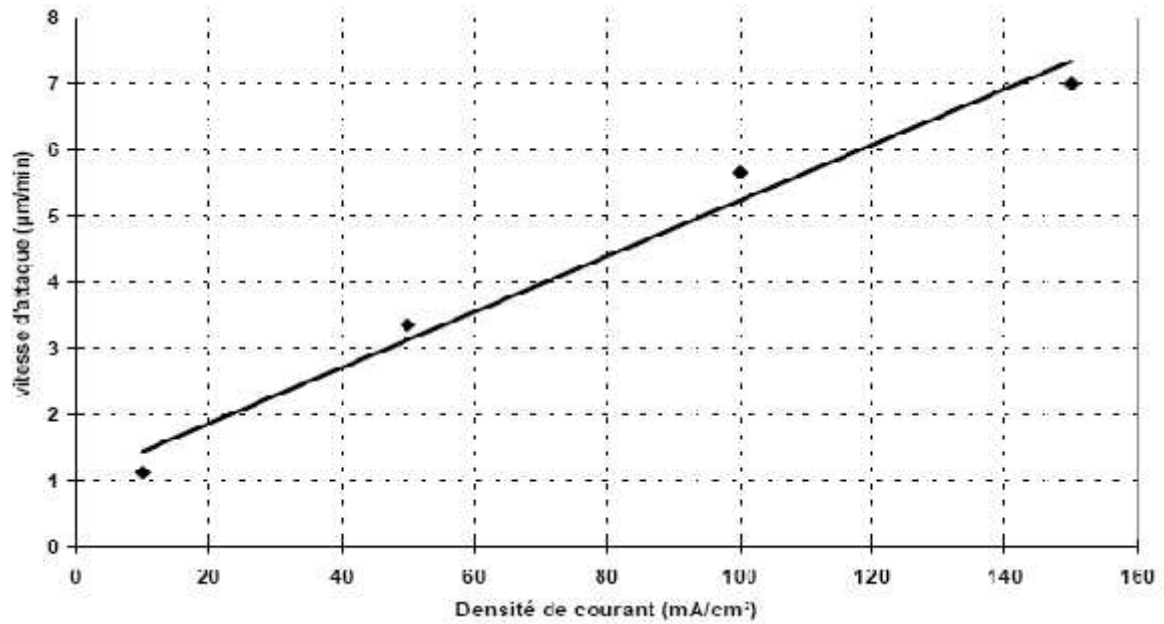


Figure (I-12) : Exemple d'une couche épaisse de silicium nano poreux (~180 $\mu m$ ) réalisé dans la cellule d'anodisation simple sur un wafer de type P ( $\rho = 5 \Omega.cm$ ) avec une densité de courant d'anodisation de 40mA/cm<sup>2</sup> [35].



**Figure (I-13) : Vitesse d'attaque lors de la fabrication de silicium mésoporeux au laboratoire en fonction de la densité de courant d'anodisation.**

Finalement, le temps d'anodisation est déterminé à partir de la vitesse d'attaque. La température est un paramètre qui influe sur la valeur critique de la densité de courant, et elle n'a que très peu d'influence sur la vitesse de croissance des couches de silicium poreux.

#### **f- Surface spécifique :**

La surface spécifique d'une couche poreuse est définie comme le rapport entre la surface développée et le volume de la couche. La détermination de la surface spécifique du silicium poreux est mesurée par la méthode BET, la technique la plus utilisée [36, 37]. La couche de silicium poreux présente une surface spécifique ou surface interne très grande. Cela s'explique par la dimension nanométrique des pores. En effet, la perte de masse mesurée par gravimétrie est directement proportionnelle à la surface spécifique.

Cela est bien démontré sur la figure (I-14), où la surface spécifique du matériau poreux de type p évolue en fonction de la porosité [38].

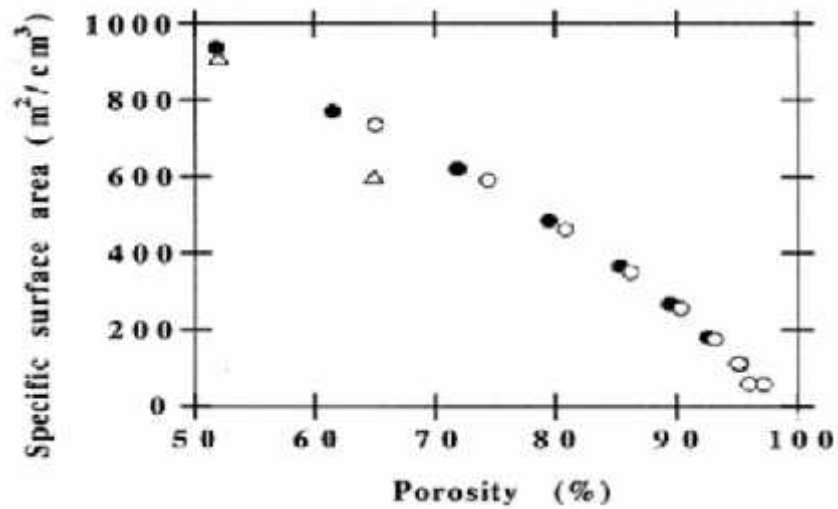


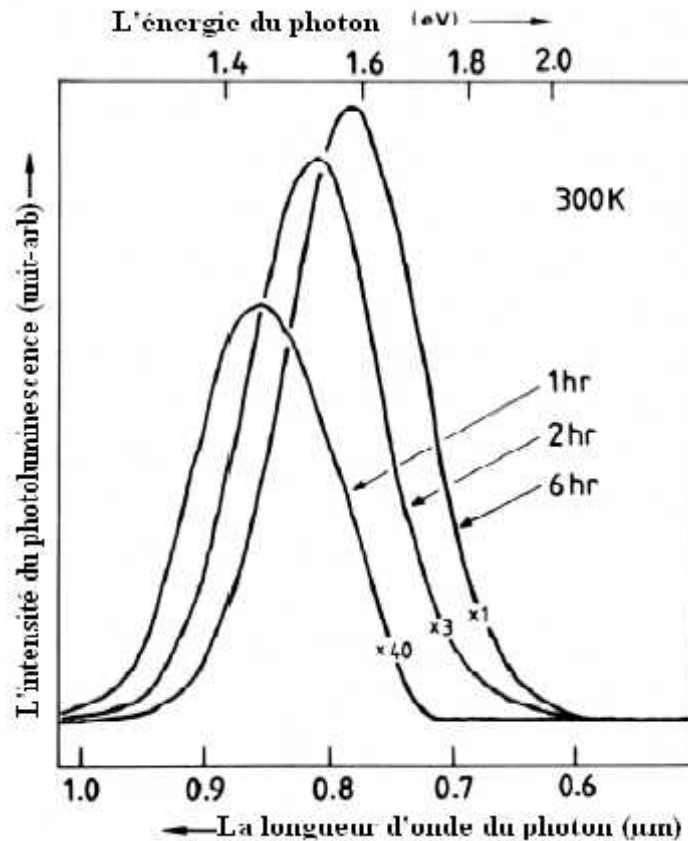
Figure (I-14) : Évolution de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux porosités initiales différentes [38].

#### I-4- Les propriétés Optiques :

##### I-4-1- La photoluminescence :

Le silicium cristallin est un semi-conducteur à gap indirect ; à température ambiante il a une faible efficacité optique (0,001%) par rapport aux semi-conducteurs à gap direct comme le GaAs (efficacité (1-10) %). Donc, la découverte de la forte luminescence (Efficacité (1-5) %) du silicium poreux à température ambiante par Canham [3] en 1990 est très intéressante.

La figure (I-15) montre les spectres de photoluminescence obtenus avec un échantillon de silicium poreux réalisé sur un substrat de type P et pour lequel la porosité a été changée en laissant la couche dans une solution d'acide pendant 1, 2, ou 6 heures.



**Figure (I-15): Spectres de photoluminescence d'un échantillon de silicium poreux de type P(10-15)  $\Omega$ .cm de porosité initiale de 70%, qui a séjourné dans une solution aqueuse de HF (40%) durant 1, 2 ou 6 heures [ 3].**

Le spectre de luminescence se situe dans le visible avec une largeur de bande de 200 nm à mi-hauteur ; sa position spectrale dépend de sa porosité : cette position décale vers le bleu avec l'augmentation de la porosité. Canham explique l'émission du silicium poreux par un phénomène de confinement des porteurs dans les cristallites qui constituent la structure poreuse.

La variation de la dimension des cristallites, en jouant sur les conditions de formation des couches de silicium poreux, permet d'expliquer le fait que l'énergie d'émission puisse varier du proche infrarouge au vert-bleu du spectre visible. Le confinement quantique dans les cristallites explique l'augmentation de l'énergie de la bande interdite du silicium poreux par rapport au silicium cristallin.

Selon ce modèle, les électrons dans la bande de valence sont confinés à cause de la barrière de potentiel, due à la présence de la surface d'un nanocristal.

Dans l'approximation de masse effective et d'un puit de potentiel infini, la largeur de la bande interdite confinée du silicium poreux est donnée en fonction de celle du silicium cristallin par la relation :

$$E_{\text{gap-Poreux}} = E_{\text{gap-Si}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2} \left[ \frac{1}{w_x^2} + \frac{1}{w_y^2} + \frac{1}{w_z^2} \right] \left[ \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right] \dots\dots\dots\text{I-8}$$

Ou :  $m_c^*$  et  $m_v^*$  sont respectivement les masses effectives des bandes de conduction et de valences, et  $w_x$ ,  $w_y$ ,  $w_z$  : les dimensions de la région confinée, supposée être une boîte.

Cette largeur de la bande d'énergie interdite confinée augmente avec la diminution des dimensions caractéristiques des cristallites. Ce modèle de confinement tridimensionnel permet donc de rendre compte de la position spectrale de la bande de luminescence du silicium poreux, mais ne peut pas expliquer la largeur de la bande comme provenant de cristallites ayant une forme et une taille bien définies.

Fishman et ses collaborateurs [39] proposent de toujours utiliser avec le modèle de la masse effective, une distribution gaussienne de la taille des cristallites centrée autour de  $28 \text{ \AA}$  avec une largeur à mi-hauteur de  $5 \text{ \AA}$ , ce qui peut rendre compte des formes de raies observées expérimentalement et correspond aux valeurs déterminées avec des techniques d'observation directe [40].

De nombreux articles ont montré l'existence de pics de luminescence à l'ultraviolet [22,41-43]. L'émission provient de plusieurs bandes distinctes dont les origines sont différentes.

Nous pouvons les classer en trois principaux groupes : la luminescence bleue, rouge et infrarouge. La luminescence bleue a été observée pour la première fois sur des échantillons âgés [44,45].

Sur ces échantillons, il est possible de remarquer, en plus de la bande de luminescence visible commune à tous les échantillons, deux bandes d'émissions moins intenses centrées l'une vers  $350 \text{ nm}$  et l'autre vers  $460 \text{ nm}$ .

Cette luminescence n'est observée que pour les couches gardées à l'air, ou après une oxydation thermique [46] ou rapide [47], elle disparaît après un bain dans l'acide fluorhydrique. L'explication de cette luminescence n'est pas certaine, mais tous les auteurs l'attribuent à la présence d'oxyde à la surface du silicium poreux, soit à ses propriétés, soit en tenant compte des états d'interface de l'oxyde lui-même.

En effet, étant donné qu'en augmentant la température d'oxydation l'intensité de cette bande augmente au détriment de celle de la bande rouge, l'explication est la suivante :

Lors de l'oxydation, le silicium cristallin est transformé en silice en gardant des « clusters » à l'intérieur de la matrice d'oxyde, et ce sont eux qui sont à l'origine de la luminescence bleue.

La luminescence infrarouge a été mesurée pour la première fois par Fauchet [48] en 1993, elle est centrée autour de 700 nm et 1300 nm : son intensité est faible après la formation de la couche poreuse et augmente après un traitement thermique à 500°C. A cette température, l'hydrogène qui se trouve à la surface des cristallites après l'élaboration et qui forme des liaisons Si-H<sub>x</sub> est désorbé. La surface des cristallites reste alors couverte de liaisons pendantes qui seraient responsables de la bande infrarouge.

#### **I-4-2- Origine de la luminescence du SiP**

##### **a- Modèle des hydrures à la surface (SiH<sub>x</sub>) :**

Prokes et al [49] ont observé que l'intensité de la luminescence du SiP diminue fortement après la désorption de l'hydrogène et ont proposé un modèle qui considère que les chaînes SiH<sub>x</sub> sont à l'origine de la luminescence des nanocristaux de Si. Mais ce modèle n'explique pas la luminescence des nanocristallites de Si passivées par des éléments autres que l'hydrogène.

##### **b- modèle des Siloxanes :**

Ce modèle est proposé par Brant et al [50] qui considèrent que la luminescence est due à la présence des molécules luminescentes (siloxane) formées sur la surface des cristallites de SiP pendant sa formation. Mais ce modèle ne peut pas expliquer la luminescence qui apparaît après le recuit à température supérieure à celle de la décomposition des siloxanes et la luminescence des nanocristallites de Si passivées par des éléments autres que l'hydrogène.

##### **c- Modèle des défauts :**

Ce modèle [51] explique la luminescence des nanocristallites du silicium par la localisation des porteurs de charge dans les centres des défauts dans le silicium ou dans la couche d'oxyde qui couvre la surface des nanostructures. Comme ce modèle est basé sur les défauts qui se trouvent dans une couche d'oxyde, il ne peut pas expliquer la luminescence des nanostructures non oxydées.

**d- Modèle des états d'interface :**

Ce modèle est proposé par Koch et al [52] en 1993. Ils expliquent la luminescence par la relaxation des porteurs de charge aux états d'interface.

**e- Modèle de silicium amorphe hydrogéné :**

Ce modèle est proposé par R. Fauthauer et al [53] qui considèrent que l'origine de la luminescence se trouve dans la phase hydrogénée désordonnée. Cette phase est observée pendant la formation des nanocristaux de Si.

Ce modèle a beaucoup de points faibles et n'explique pas la luminescence qui apparaît parfois en absence de phase amorphe et la dépendance de l'intensité de la luminescence à la température.

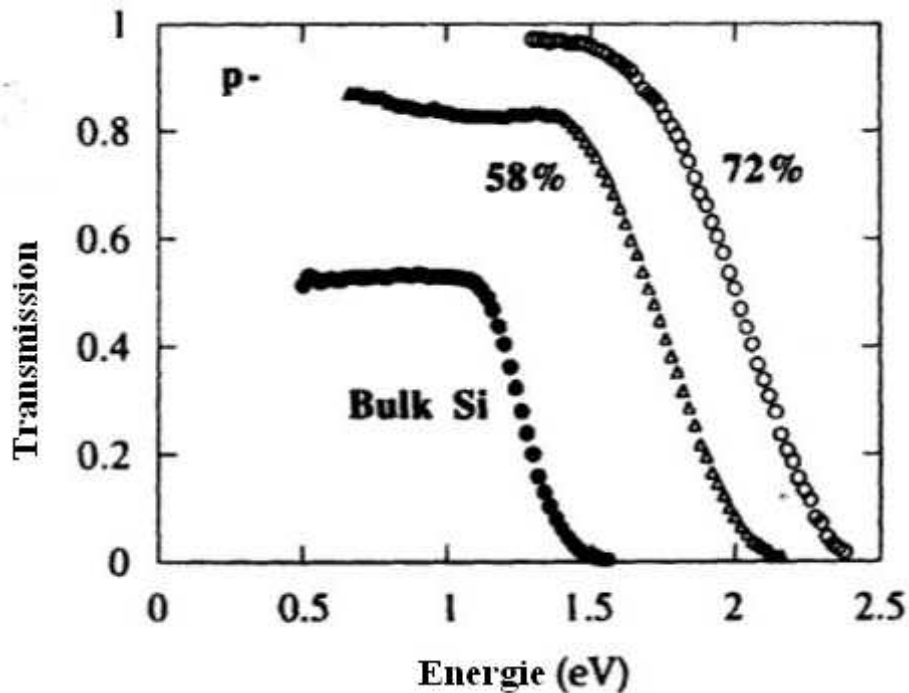
**f- Modèle du confinement quantique :**

La formation des nanocristaux entraîne une élévation de la barrière de potentiel qui est à l'origine du confinement des électrons dans la bande de conduction (BC) et des trous dans la bande de valence (BV) [34]. Cet effet quantique va donner lieu à un élargissement de la bande interdite donnant lieu à une luminescence dans le visible.

**I-4-3- La transmission :**

L'effet de la taille des cristallites, supposée être à l'origine de la photoluminescence du silicium poreux, peut être mise en évidence sur les spectres de transmission optique de couches décollées du substrat de silicium.

La figure (I-16) illustre l'évolution des coefficients de transmission en fonction de l'énergie pour deux couches de 40 $\mu$ m d'épaisseur et deux porosités (58% et 72%) réalisées sur du silicium de type P (1  $\Omega$ .cm) le coefficient de transmission du silicium massif est indiqué à titre de comparaison.



**Figure (I-16) : Coefficient de transmission en fonction de l'énergie à température ambiante. Le spectre relatif au silicium massif est comparé à celui de deux échantillons de silicium poreux ayant deux porosités P différentes et 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [33].**

On peut voir que les spectres de transmission du silicium poreux sont déplacés vers les plus grandes énergies par rapport à celui du silicium cristallin. Le coefficient de transmission est donné par l'équation :

$$T = T_0 \exp(-\alpha d(1-p)) \quad [33] \dots \dots \dots I-9$$

Où  $T_0$  est la valeur du plateau dans la région des basses énergies  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du SiP,  $d$  est l'épaisseur de la couche poreuse et  $p$  la porosité de cette couche.

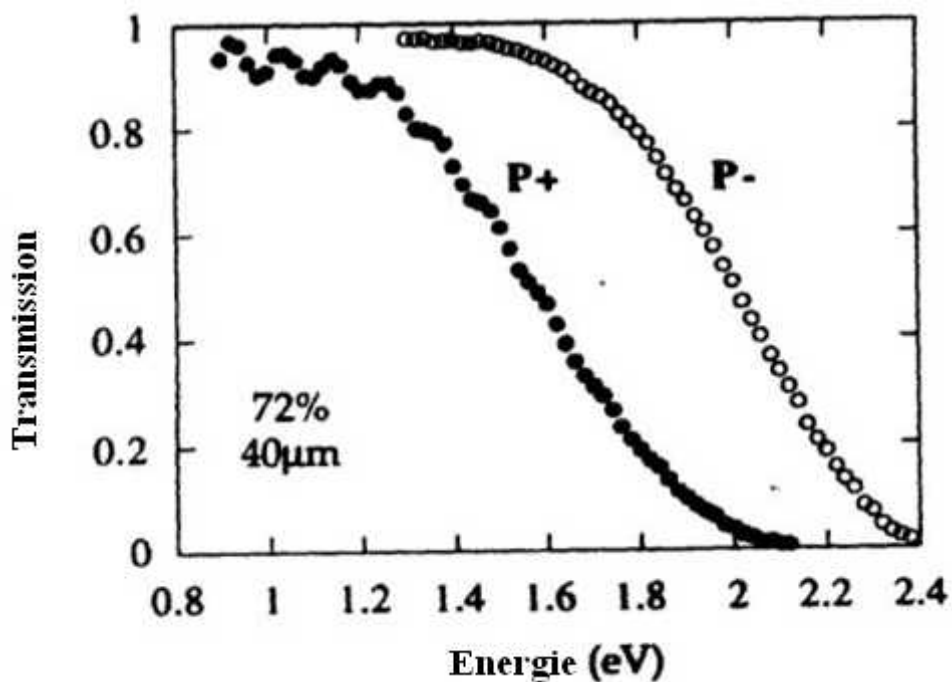
Après avoir tenu compte de la quantité de matière dans les couches proportionnelles à  $(1-p)$ , on constate que les spectres de transmission du silicium poreux restent déplacés vers les plus grandes énergies par rapport au spectre du silicium cristallin, et ce d'autant plus que la porosité est grande. L'effet de taille a été proposé comme une explication possible pour le déplacement de l'absorption [54].

Cette explication est confirmée en comparant les coefficients de transmission de deux couches de silicium poreux ayant la même épaisseur et la même porosité, mais qui ont été réalisées sur deux substrats différents de type P : l'un faiblement dopé et l'autre fortement dopé.

La différence entre les deux couches, confirmée par microscopie, réside dans la dimension des cristallites de silicium qui constituent la couche de silicium poreux (Taille moyenne des cristallites de 10nm pour le type P<sup>+</sup> et de 3nm environ pour le type P).

La figure (I-17) montre que le coefficient de transmission de la couche de type P<sup>-</sup> est déplacé vers les plus grandes énergies en accord avec un modèle de confinement quantique.

Le déplacement observé de l'absorption est quantitativement en accord avec l'effet de taille.



**Figure (I-17) : Coefficient de transmission de deux échantillons de silicium poreux ayant tous les deux 40µm d'épaisseur et 72 % de porosité, obtenus avec des substrats de type P<sup>-</sup> (1 Ω.cm) et P<sup>+</sup>(0.01 Ω.cm) [33].**

**I-4-4- L'électroluminescence :**

Le silicium poreux peut aussi émettre de la lumière sous excitation électrique. L'observation de l'électroluminescence en phase liquide a été faite pour la première fois lors d'une expérience d'oxydation anodique par Halimaoui en 1991 [55], après la découverte de la photoluminescence.

Les caractéristiques de l'électroluminescence sont proches de celles de la photoluminescence ; elle est visible à l'œil nu et elle se trouve dans la même zone spectrale.

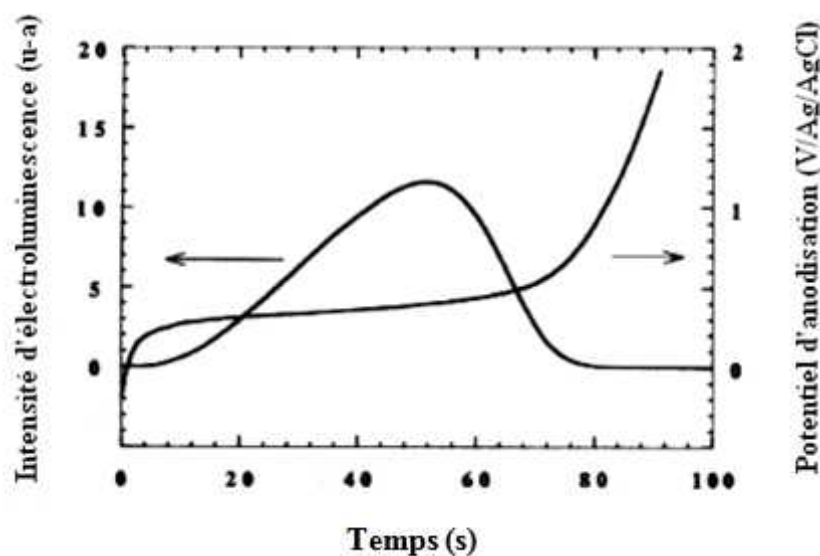
En générale, lors de l'électroluminescence en phase liquide, l'un des porteurs est fourni par le substrat et l'autre résulte d'une réaction électrochimique.

Pour expliquer l'électroluminescence du silicium poreux, les mêmes arguments que pour la photoluminescence ont été utilisés :

La recombinaison des porteurs générés par voie électrique ou grâce aux photons est faite à l'intérieur des cristallites de taille nanométrique [56]. L'oxydation est faite en régime galvano statique en utilisant une solution aqueuse de  $\text{KNO}_3$ . La charge échangée au cours d'un tel traitement caractérise le niveau d'oxydation.

La figure (I-18) montre l'évolution de l'intensité de l'électroluminescence et du potentiel d'anodisation lors de l'oxydation anodique d'une couche poreuse formée sur un substrat faiblement dopé P [57]. Au fur et à mesure que l'oxydation de la couche poreuse avance, le potentiel augmente ; il y a injection dans la structure de trous oxydant la surface, qui occasionnent l'injection d'électrons qui se recombinent radiativement avec les trous injectés en donnant lieu à l'électroluminescence.

Plus le potentiel est important et plus le nombre de cristallites excités est grand, et par conséquent l'électroluminescence comme le montre la figure (I-17).



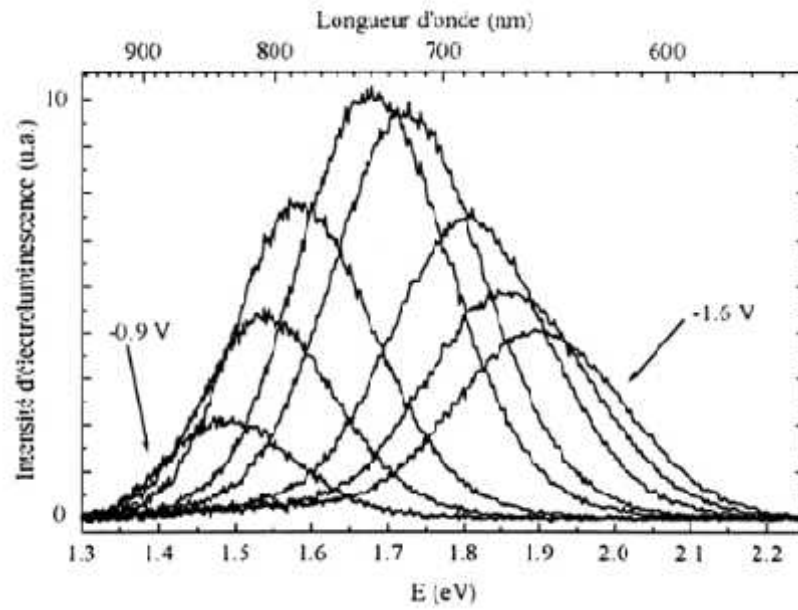
**Figure (I-18) : Evolution du potentiel d'anodisation et de l'intensité d'électroluminescence en fonction du temps d'oxydation pour une couche poreuse de type P, de porosité 65%, d'épaisseur  $5\mu\text{m}$  et oxydée avec une densité de courant de  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  [55].**

Quand le potentiel atteint une valeur critique, signe que la couche est complètement oxydée, on a une rupture du contact électrique qui se traduit par l'extinction de l'électroluminescence.

Ce procédé présente l'inconvénient d'être irréversible, puisque la couche est oxydée de façon permanente, et il est limité dans le temps à cause de la rupture du contact électrique.

L'électroluminescence en polarisation cathodique en présence d'un injecteur de trous [58] peut remédier à cet inconvénient : elle est réversible et non destructive. Dans ce cas, on remarque une forte sélectivité de l'émission en fonction du potentiel appliqué entre le silicium et l'électrolyte figure (I-19).

Dans le cas d'une couche poreuse de type N, la diminution de la tension employée se traduit par un déplacement spectral de l'électroluminescence vers les plus petites longueurs d'ondes [59,60].



**Figure (I-19) : Spectre d'électroluminescence d'une couche poreuse de type N de 0,1 $\mu$ m d'épaisseur, obtenus pour différentes tensions appliquées de -0,9V à -1,6V d'un pas de 0.1V. Le spectre d'électroluminescence se déplace vers les hautes énergies lorsque la tension augmente [60].**

*Partie 2 :*  
*Méthodes*  
*Expérimentales*  
*d'élaboration et*  
*Caractérisation des*  
*échantillons*

## I-6-Protocole expérimental

### I-6-1- Conception de la nacelle d'anodisation

Afin de réaliser des couches de silicium poreux de diamètre  $\approx 10$  mm, nous avons procédé à la conception d'une nacelle d'anodisation avec une ouverture circulaire.

La Figure (I-20) montre le schéma de principe du dispositif d'anodisation constitué de la nacelle d'anodisation, une alimentation stabilisée qui fournit un courant constant. Cette cellule d'anodisation utilise un contact électrique métallique sur la face arrière du wafer de silicium, qui à son tour est isolée de la solution HF/Ethanol par un joint torique inerte à l'HF. Ainsi, seule la face avant est exposée à l'attaque par l'électrolyte. Il est évident que le diamètre du joint torique commande le diamètre de la tache de silicium poreux obtenue, cela reste valable si on ne tient pas compte des effets de bord.

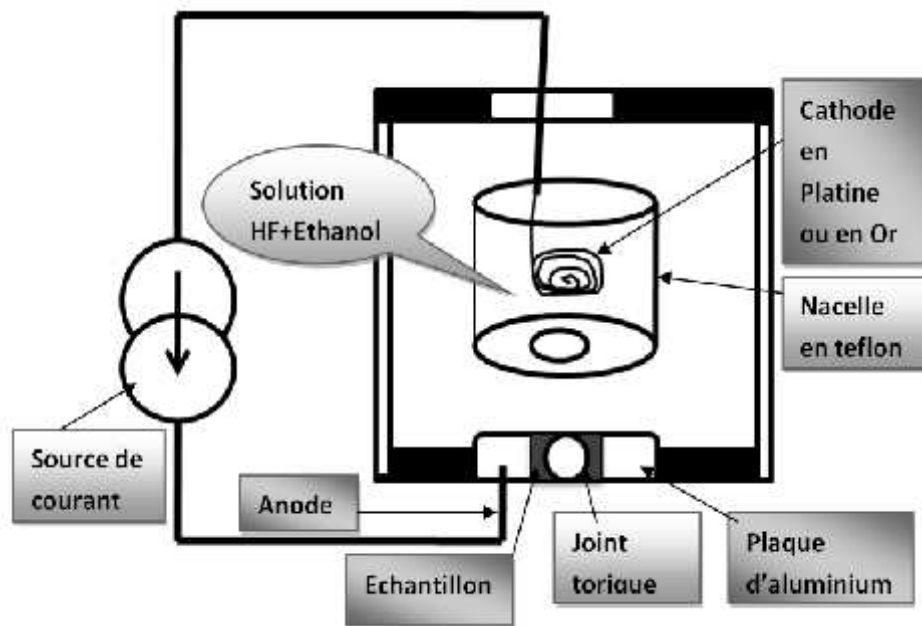


Figure (I-20): Schéma du système de fabrication du silicium poreux

### I-6-2- Préparation du substrat

Les échantillons de silicium poreux ont été réalisés par la méthode d'anodisation électrochimique. Cette méthode est très utilisée et permet de réaliser des couches poreuses homogènes, de plus la porosité et l'épaisseur de la couche élaborée sont contrôlables.

Les substrats de silicium (Si) utilisés sont monocristallins, d'orientation (100), et (111) de type P et N. Avant anodisation et pour assurer un bon contact électrique, une plaque d'aluminium est placée à la face arrière du substrat.

### I-6-3- Protocol de nettoyage

Avant élaboration les échantillons doivent être bien nettoyer. Nous avons alors suivit le protocole suivant :

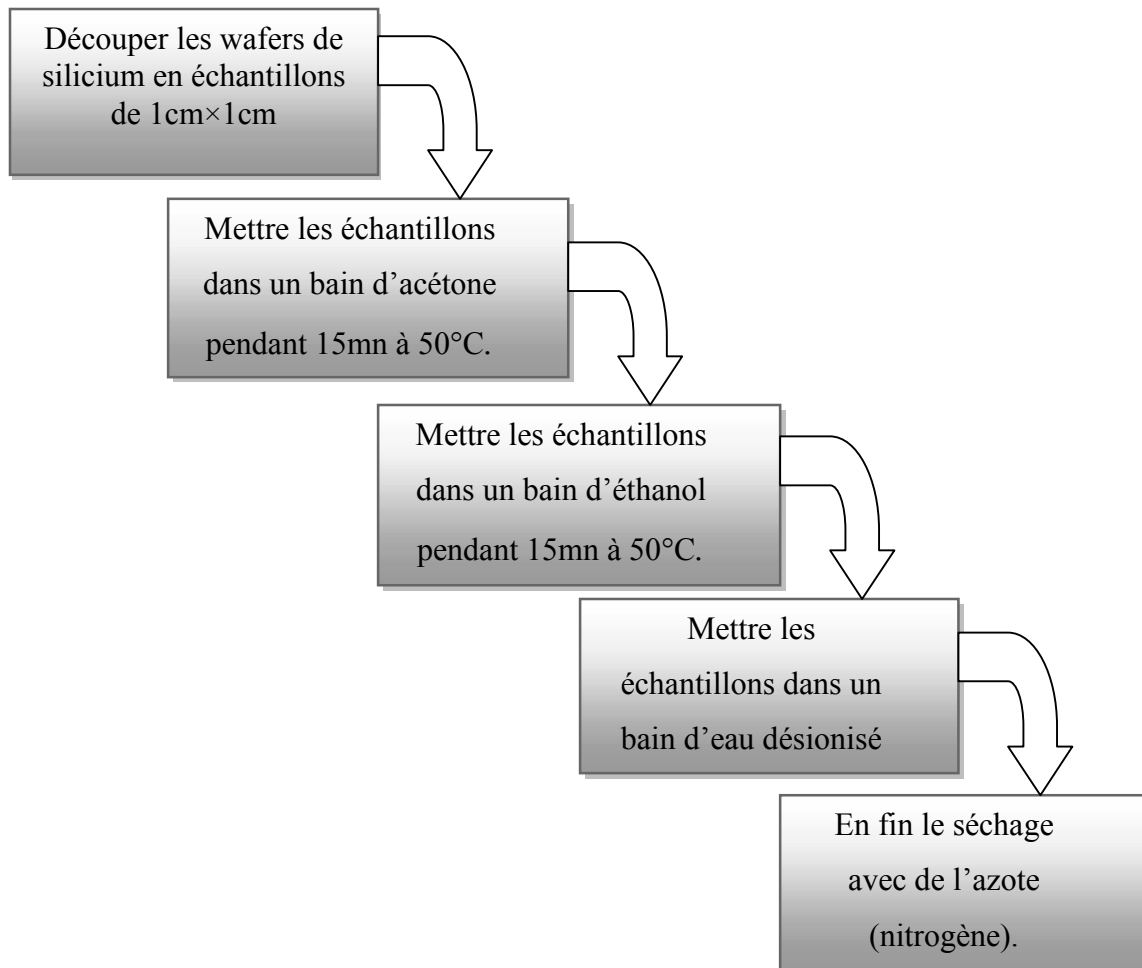


Figure (I-21) : Schéma synoptique du protocole de nettoyage.

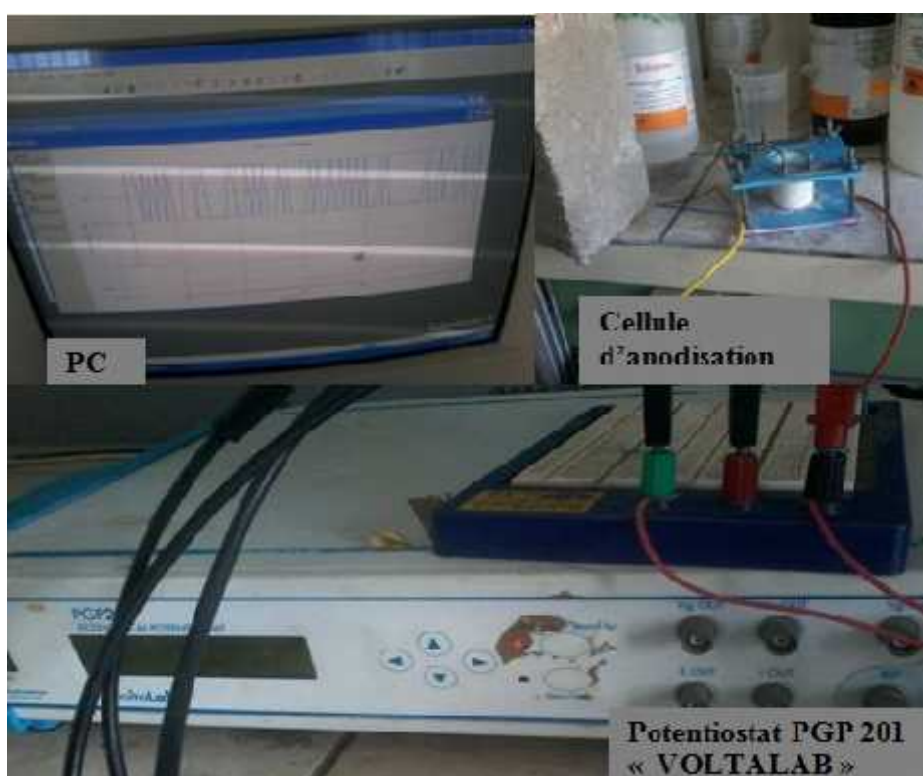
### I-6-4- Anodisation

#### a- Montage d'élaboration

Les couches de silicium poreux (SiP) sont obtenues après un attaque électrochimique dans une solution d'acide fluorhydrique (HF), et d'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) . Nous notons que le rôle de l'éthanol est d'uniformiser la couche poreuse et de minimiser la formation des bulles d'hydrogène au niveau de la surface, ce qui homogénéise la couche poreuse [61,62].

La dissolution électrochimique est réalisée dans une cellule en téflon, matière inattaquable par l'électrolyte qui est une solution d'acide fluorhydrique fortement corrosif.

La cathode utilisée dans nos réactions électrochimiques est une grille circulaire en or ou en platine. Le substrat Si jouant le rôle de l'anode, est plaquée verticalement contre un orifice circulaire offrant une surface de  $0.64\text{cm}^2$  au contact de l'électrolyte. La forme de la cathode permet d'assurer une répartition uniforme des lignes de champ électrique pour que l'attaque électrochimique du substrat soit homogène voir (figure (I-20)). Pour assurer la reproductibilité de la morphologie des couches et pour bien contrôler la porosité et l'épaisseur, on a effectué la dissolution à courant constant qui circule entre les deux électrodes.



**Figure (I-22) : Montage utilisé pour l'élaboration des échantillons**

**b- Paramètres d'anodisation :** La concentration de l'électrolyte, la densité de courant, le type et le taux de dopage du silicium, la température de l'électrolyte et l'éclairement [62-66] sont des paramètres essentiels pour la production du silicium poreux.

**i) Type et taux de dopage :** Une distribution nano et macroporeuse du SiP est réalisée sur des substrats Si de type P et N. La structure spongieuse obtenue est composée de nanocristallites de tailles comprises entre 1 et 5 nm, séparées par des nanopores de même dimensions, pour des substrats Si de type P [61, 67-69], et des macropores pour des substrats Si de type N [30,31].

**ii) Composition de l'électrolyte :** L'électrolyte est composé de HF 40%, et d'éthanol. Vial et al [70] ont montré que la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration pour une densité de courant constante. Dans notre cas, nous avons utilisé plusieurs rapports volumiques pour les différentes élaborations.

**iii) Courant d'anodisation :** Notons que le courant d'anodisation et la concentration de l'électrolyte ont des effets opposés dans la formation des pores [71]. Pour une concentration donnée de l'électrolyte, la porosité augmente avec la densité de courant. Dans notre cas, les conditions d'anodisation sont détaillées dans le tableau (I-1).

**Tableau (I-1) : Les conditions d'anodisation des substrats utilisés.**

Qualité de silicium	Echantillon	Densité de courant d'anodisation (mA/cm <sup>2</sup> )	Temps d'anodisation (s)	Rapport volumique solution (HF : C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
Solaire	A1(P100)	15	60	1 : 1
	A2(P100)	15	120	1 : 1
	A3(P100)	15	180	1 : 1
	A4(P100)	15	240	1 : 1
Solaire	B1(P100)	5	180	1 : 1
	B2(P100)	10	180	1 : 1
	B3(P100)	15	180	1 : 1
	B4(P100)	20	180	1 : 1
Electronique	C1(P100)	30	120	3 : 2
	C2(P100)	10, 15, 18, 20, 30, 35, 53, 70,	60, 120, 180, 240, 300, 360	2 : 3
	C3(N100)	10, 18, 30, 54, 214	60, 120, 180, 240, 300, 360	2 : 3 , 1 : 3
	C4(N111)	10, 20, 35, 106, 140	60, 120 , 180, 240 300, 360	2 : 3

Sur le tableau (I-1) ci-dessous sont détaillées les conditions de formation relatives aux différents échantillons de silicium poreux élaborés.

#### **I-6-5- Propriétés des substrats :**

Dans notre travail nous avons utilisés des substrats de silicium monocristallin de type N et P. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau (I-2) ci-dessous :

**Tableau (I-2) : Caractéristique des substrats utilisés.**

Substrats	Dopant	résistivité	Orientation
N	Phosphore	(5-7) $\Omega cm$	100
N	Phosphore	(3-5) $\Omega cm$	111
P	Bore	(3-5) $\Omega cm$	100
P	Bore	(0.01-2) $\Omega cm$	100

**I-7- La caractéristique I(V) :**

La caractéristique (I-V) de la jonction semi-conducteur électrolyte dépend de la nature du substrat semi-conducteur ainsi que des espèces ioniques et moléculaires présentes dans l'électrolyte.

L'application d'un potentiel électrique au silicium baignant dans une solution d'HF (voir figure (I-20)), induit un courant circulant à travers le système. Ce courant est mesurable.

A l'interface silicium/électrolyte, les porteurs de charge électroniques dans le silicium sous forme ionique passent dans la solution. Cette conversion s'effectue au moyen d'une réaction d'oxydoréduction.

La valeur du potentiel appliqué, conditionne la réaction qui a lieu à l'interface, ce qui influe sur la formation du silicium poreux.

Pour l'étude de la caractérisation I(V) la solution électrolytique que nous avons utilisée est formée des fractions volumiques suivantes : 2HF :3Ethanol.

Dans nos expériences, nous avons utilisé de l'éthanol absolu et un acide fluorhydrique de concentration égale à 40%.

Les proportions précédentes c'est-à-dire, 2HF :3Ethanol, réduit la concentration [HF] dans l'électrolyte résultant à 16%.

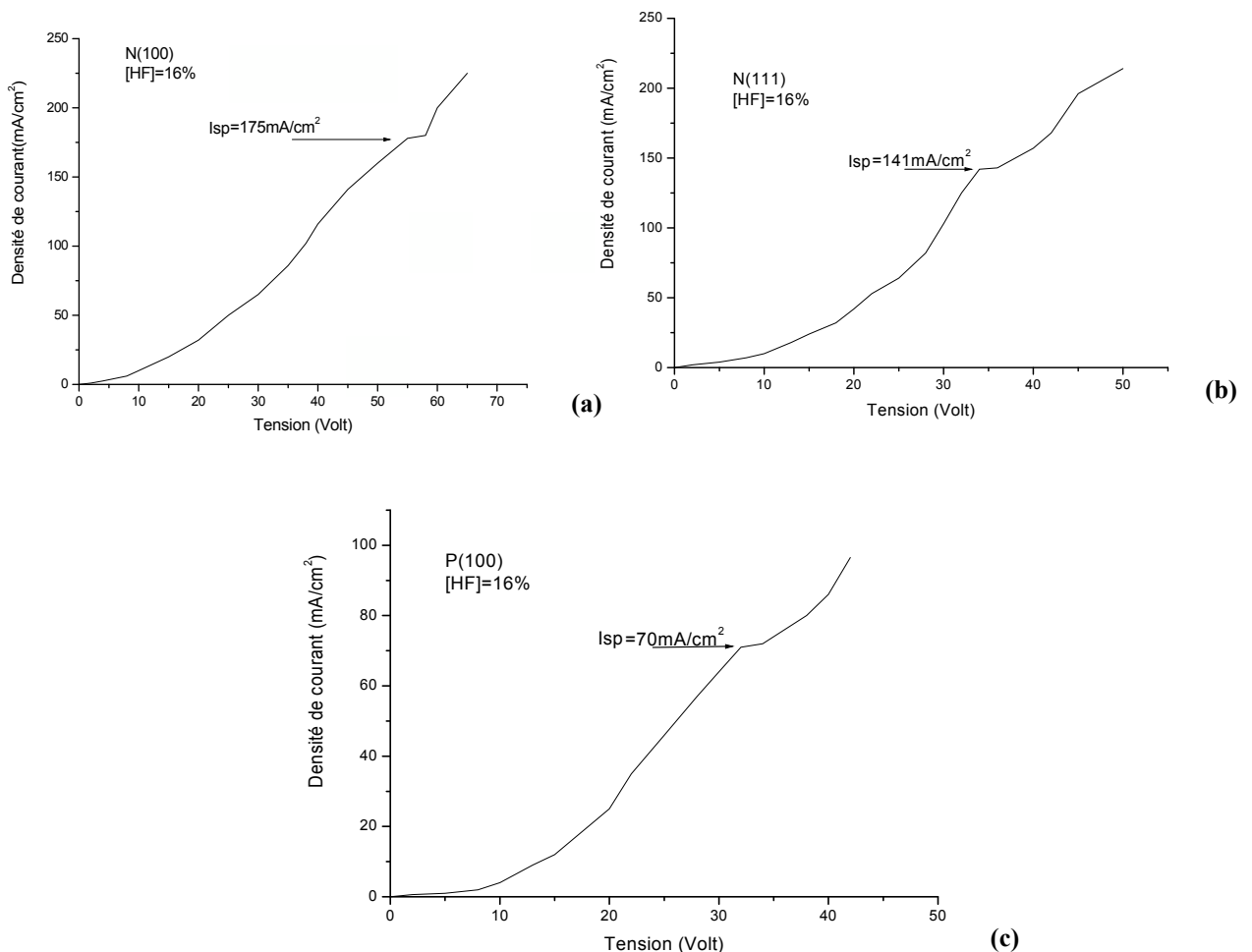
La figure (I-23) montre la caractéristique I(V) de l'anodisation électrochimique d'un échantillon de silicium monocristallin type a) : N (100), b) N(111) et c) : P (100).

Il existe trois zones qui caractérisent le processus d'anodisation, les courbes I (V) montrent l'existence d'un courant  $I_{SP}$  délimitant les zones de formation et d'électropolissage.

a) Zone de porosification ( $I < I_{SP}$ ) :

Dans notre travail pour les substrats de type N, les caractéristiques I(V) obtenues montrent qu'il est possible de préparer du silicium poreux avec des courants élevés. La zone de porosification reste la même avec des valeurs un peu élevées de courant. Ceci est dû à la grande valeur de la résistivité d'une part, et aussi la nature des substrats d'autre part (type N), en plus du fait que l'expérience se déroule dans l'obscurité et à température ambiante. Dans ces conditions la concentration intrinsèque de trous est trop faible pour former des pores, donc il est nécessaire de générer des trous par l'application d'un potentiel élevé [72].

Dans le cas du substrat de type P la concentration des trous à la surface est plus grande par rapport à celle des ions fluor, donc l'anodisation conduit à la formation des pores.



**Figure (I-23) : Caractéristique I (V) de l'anodisation électrochimique de substrat de silicium Type : a) N (100), b) N(111) et c) P (100).**

**b) Zone d'électropolissage ( $I > I_{SP}$ ) :**

D'après la littérature cette zone existe si les potentiels anodiques sont élevés [73]. Pour les substrats de type N, lorsque  $I > I_{SP}$  le facteur limitant devient la diffusion des espèces ioniques dans l'électrolyte, les trous alors en excès au fond des pores pénètrent la structure poreuse ce qui engendre progressivement la dissolution totale de cette dernière [74].

Dans le cas de substrat type P la densité de trous à la surface du silicium est importante. La gravure est limitée par la diffusion des ions fluor  $F^-$ .

Ces derniers sont attirés par le champ électrique localisé sur les défauts en surface, la gravure dans ces endroits sera prépondérante tendant à lisser la surface.

D'après Ozanam et Chazalviel, l'électropolissage existe avec une couche d'oxyde qui se forme à la surface du silicium pour les courants  $I > I_{SP}$  [73].

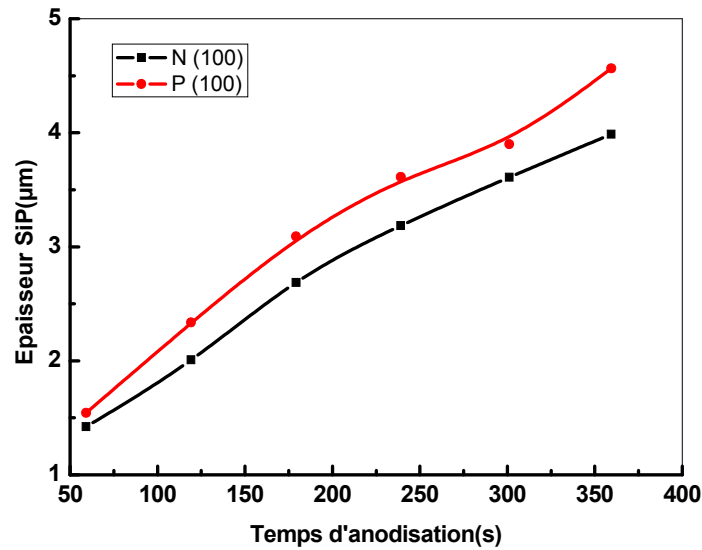
**c) Zone de transition :**

Si les potentiels anodiques sont à un niveau intermédiaire, il existe une zone dite de transition. La morphologie de la surface résultante est de nature poreuse, la taille des pores augmente rapidement avec l'augmentation des potentiels, conduisant à l'électropolissage de la surface. Cette zone est caractérisée par un pic de courant qui correspond à la formation d'une couche d'oxyde nécessaire à la réaction d'électropolissage en surface [75].

**I-8- Mesure de l'épaisseur :****I-8-1- Influence du temps d'anodisation sur l'épaisseur**

A partir de la mesure de l'épaisseur par profilométrie, nous avons étudié l'influence des différents paramètres d'anodisation.

Les échantillons étudiés, sont obtenus en utilisant une solution électrolytique d'une concentration  $[HF]=16\%$ , la densité de courant  $j$  est de  $35 \text{ mA/cm}^2$ , pour le silicium P(100). Pour le silicium N(100) nous avons utilisé une densité de courant  $j$  de  $54 \text{ mA/cm}^2$ .



**Figure (I-24) : Variation de l'épaisseur d'une couche poreuse en fonction du temps d'anodisation.**

D'après la figure (I-24) l'épaisseur de la couche poreuse croît linéairement avec le temps d'anodisation, pour une densité de courant et une concentration HF donnée. Le nombre d'atomes de silicium dissout est donc directement proportionnel à la quantité de charge échangée ( $Q=j \times$  le temps de dissolution) montrant que la valence de dissolution est invariante en temps.

Dans la limite du régime de formation du silicium poreux, on observe des comportements similaires quelque soient le courant d'anodisation et la concentration HF [73-76].

### I-8-2- Influence de la densité de courant sur l'épaisseur

Pour connaître l'influence de la densité de courant sur l'épaisseur de la couche poreuse et sur la vitesse de gravure, nous avons fixé le temps d'attaque à 2 mn pour les trois types de silicium qui sont à notre disposition. Pour le silicium type N (111) et P (100) nous avons utilisé une solution électrolytique concentrée à 16% d'HF. Pour le substrat type N (100) nous avons la même solution concentrée à 17.1%. Les résultats obtenus sont présentés par les graphes de la figure (I-25).

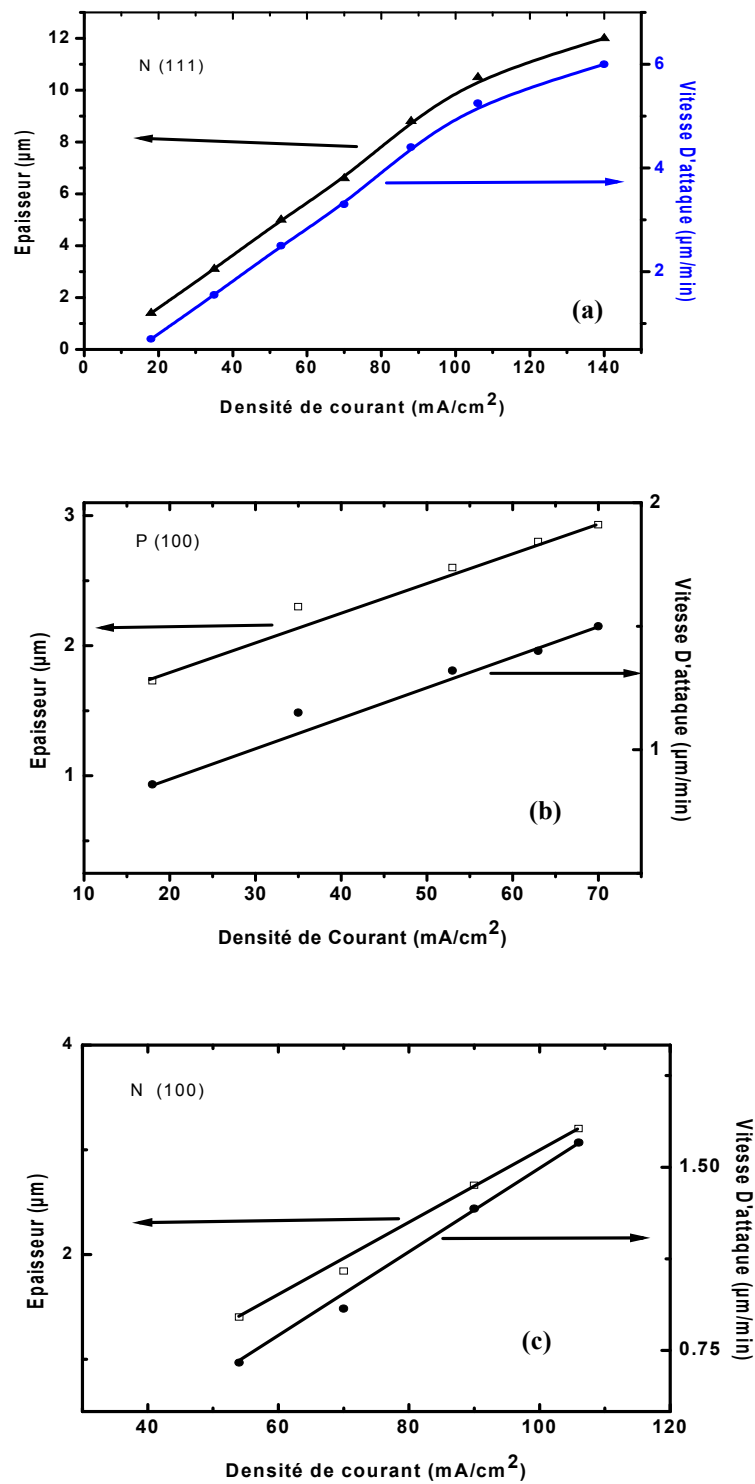


Figure (I-25) : Variation de l'épaisseur de la couche poreuse et de la vitesse d'attaque en fonction de la densité de courant du silicium (a) type N (111), (b) type P (100), (c) type N(100).

La figure (I-25) montre la variation de l'épaisseur de la couche poreuse et la vitesse de gravure en fonction de la densité de courant d'anodisation pour des substrats de silicium : (a) de type N (111), (b) de type P (100) et (c) de type N (100). Nous remarquons que les épaisseurs des couches obtenues et les vitesses de gravure sont fonctions croissantes de la densité de courant [76].

Pour le substrat de type N (111) l'épaisseur (la vitesse de gravure) des couches poreuses croit linéairement à partir de  $1.4\mu\text{m}$  ( $0.7\mu\text{m}/\text{min}$ ) pour  $j$  variant de  $18\text{ mA}/\text{cm}^2$  jusqu'à  $106\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Concernant les substrats de type N (100) et P (100), nous remarquons que la variation de l'épaisseur (vitesse de gravure) en fonction de la densité de courant est linéaire.

Pour le type N (100) la variation croit de  $1.4\mu\text{m}$  ( $0.7\mu\text{m}/\text{min}$ ) pour  $j = 54\text{ mA}/\text{cm}^2$  jusqu'à  $3.19\mu\text{m}$  ( $1.68\mu\text{m}/\text{min}$ ) pour  $j = 106\text{ mA}/\text{cm}^2$ . Dans le cas du substrat type P (100) la variation croit de  $1.7\mu\text{m}$  ( $0.12\mu\text{m}/\text{min}$ ) pour  $j = 18\text{mA}/\text{cm}^2$  jusqu'à  $2.9\mu\text{m}$  ( $1\mu\text{m}/\text{min}$ ) pour  $j = 70\text{mA}/\text{cm}^2$ .

### **I-9- Détermination de la porosité :**

L'une des caractéristiques importantes du silicium poreux est le degré de porosité, c'est-à-dire, le pourcentage de vide dans le volume de silicium poreux [77]. Dans notre travail, la détermination de la porosité des échantillons étudiés a été effectuée par la méthode gravimétrique.

Dans notre étude, les couches de silicium poreux sont élaborées à température ambiante et sans éclairage. La solution électrolytique utilisée est préparée à partir de l'acide fluorhydrique concentré à 40% dilué dans l'éthanol absolu. Pour connaître la variation de la porosité en fonction de la densité de courant, nous avons fixé le temps d'anodisation à 2 mn.

#### **I-9-1- Influence de la densité de courant sur la porosité**

Notre étude est faite sur du silicium P (100) et N (100).

Les variations de porosité en fonction de la densité de courant des échantillons préparés sont présentées par la figure (I-26).

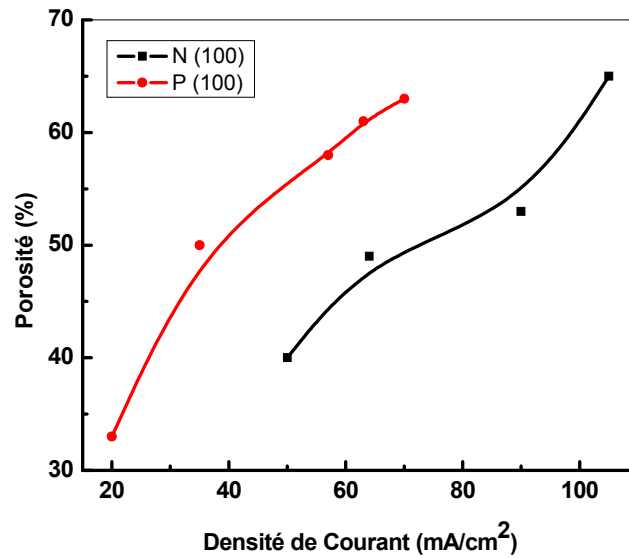


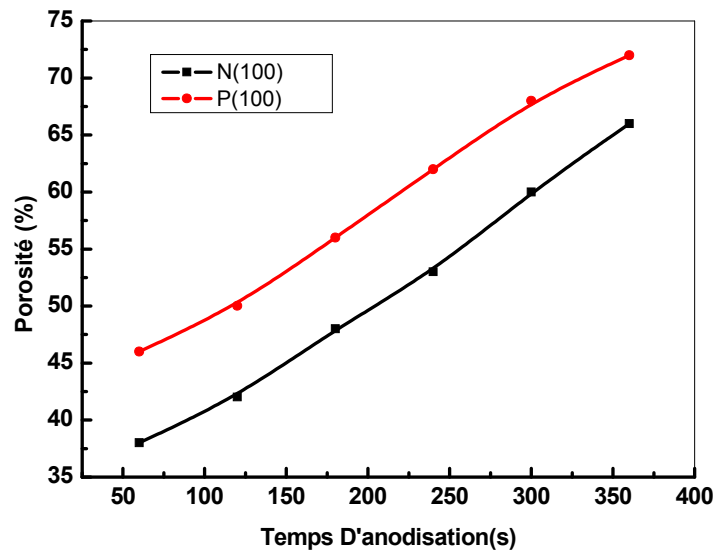
Figure (I-26) : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant

La figure (I-26) montre que la porosité augmente en fonction de la densité de courant [76]. Elle croît à partir de 33% pour une densité de courant égale à 18mA/cm<sup>2</sup> dans le cas du silicium type P (100), jusqu'à 63% pour  $j=70\text{mA/cm}^2$ .

Pour le substrat de type N (100) nous avons obtenu une porosité variable entre 40% et 65% pour une densité de courant entre 50 et 106mA/cm<sup>2</sup>.

### I-9-2- Influence du temps d'anodisation sur la porosité

Pour connaître l'influence du temps d'anodisation sur la porosité nous avons fixé la densité de courant à  $j=35\text{mA/cm}^2$ . La concentration de [HF]=16% dans l'électrolyte et nous avons varié le temps d'anodisation. Nous avons obtenu les courbes de la figure (I-27).



**Figure (I-27) Variation de la porosité en fonction du temps d'anodisation  
Pour une densité de courant  $j=35 \text{ mA/cm}^2$**

Au paragraphe I-8-1, nous avons conclu que l'épaisseur de la couche poreuse varie linéairement en fonction du temps d'anodisation, à partir de la figure (I-27), nous remarquons que la porosité aussi varie presque linéairement en fonction du temps d'anodisation. Elle passe de 38% à 64% pour un échantillon en silicium type N(100), pour un temps d'anodisation passant de 60s à 360s respectivement. Cette porosité augmente à partir de 45% jusqu'à 71% pour un temps d'anodisation passant de 60s jusqu'à 360s pour l'échantillon en silicium type P (100).

#### **I-10- Mesure de la réflectivité :**

Nous avons mesuré le facteur de réflexion de deux échantillons obtenus après anodisation électrochimique de substrats de silicium de type N (100), et P(100). Les conditions de formation ainsi que les épaisseurs et les porosités relatives aux deux échantillons sont résumées dans le tableau I-3.

Tableau (I-3) : Conditions de formation et caractéristiques des échantillons N et P.

Echantillon	[HF]%	j(mA/cm <sup>2</sup> )	t(s)	d(nm)	P %
N(100)	16	54	360	3700	68.75
P(100)	16	70	120	2660	55

Les spectres obtenus sont représentés par la figure (I-28).

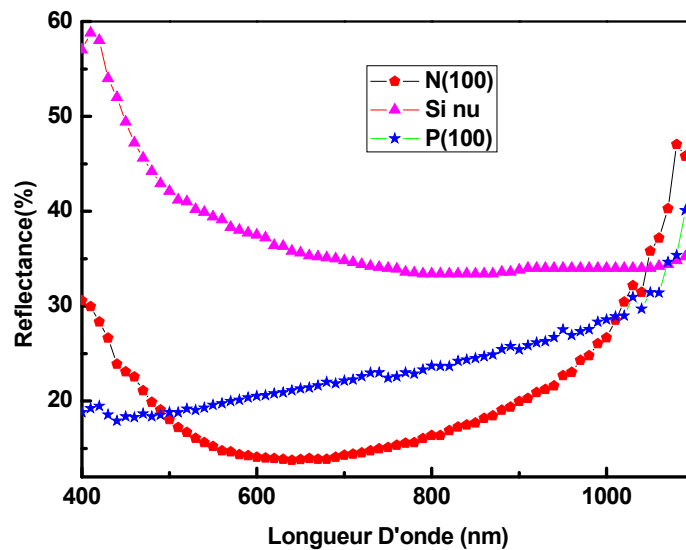


Figure (I-28) : Réflectivité de deux échantillons de silicium poreux.  
N(100) et P(100)

La figure (I-28) montre les facteurs de réflexion des deux échantillons de silicium poreux comparés à celui du silicium nu. Nous remarquons que la création de pores à la face avant d'un substrat de silicium réduit sa réflexion.

D'après la figure (I-28) on constate que la création des pores sur un substrat de type N présente une meilleure activité antireflet que le substrat de type P.

La réduction des pertes par réflexion causée par les couches poreuses, indique le caractère anti-réfléchissant de ce type de film. Ce résultat concorde, avec ce qui est rapporté dans la littérature [19,78]. L'optimisation des paramètres d'anodisation permet d'améliorer les performances de ces couches. Ceci dans le but de leur utilisation en tant que revêtement anti-réfléchissant à la face avant des cellules solaires au silicium.

**I-11- Conclusion :**

Dans cette partie et à partir des expériences faites en utilisant une cellule électrolytique réalisée par notre équipe, avec un Potentiostat et assisté par PC. Après le protocole de nettoyage .Notre travail a permis de montrer les résultats suivants :

A partir de la caractérisation par  $I(V)$  nous avons montré qu'il existe un courant seuil de porosité  $I_{sp}$ , au-delà duquel on passe au régime d'électropolissage. Ce courant dépend des propriétés des substrats utilisés. Par caractérisation par profilométrie nous avons montré que l'épaisseur des couches poreuses préparées croît linéairement avec le temps d'anodisation, pour une densité de courant et une concentration HF données, d'une part. D'autre part, nous avons montré que l'épaisseur des couches obtenues et la vitesse de gravure sont fonctions croissantes de la densité de courant.

La caractérisation par gravimétrie nous a permis de trouver que la porosité augmente en fonction de la densité de courant et du temps d'anodisation.

La création de pores à la face avant d'un substrat de silicium réduit sa réflexion.

---

**Références**

- [1] Yuting Wan, Jian Sha, Bo Chen, Yanjun Fang, Zongli Wang, and Yewu Wang, Nanodevices Based on Silicon Nanowires, Recent Patents on Nanotechnology. Vol 3, pp:1-9, 2009
- [2] Yao Hea, Chunhai Fanc, Shuit-Tong Lee, Silicon nanostructures for bioapplications, Nano Today. Vol 5, pp:282-295, 2010
- [3] L T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by électromécanical and chemical dissolution of wafers Appl, phys, letters. Vol 57 n° 10, pp :1046-1048, 1990
- [4] V. Lehmann, U. Gosele, Porous silicon formation: a quantum wire effect. Appl .Phys. Lett. Vol 58 n° 8 pp : 856-859, 1990.
- [5] Josh Schaefferkoetter, « Dilute magnetic semiconductors February »27, (2007).
- [6] Henry Mathieu. Physique des semi-conducteurs et des composants électronique, 4ème édition. Masson, pp: 5, (1997).
- [7] Uhlir A. Electronic shaping of germanium and silicon. Bell Syst. Tech. J, vol.35, pp: 333-347, 1956
- [8] Turner D. R. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions. J. Electrochem. Soc. Vol. 105, n° 7, pp: 402-408, 1958
- [9] Watanabe. Y, SAKAI T., Application of a thick anode film to semiconductor devices, Rev. Electron. Commun. Labs. Vol. 19, pp: 899-903, 1971
- [10] Imai. K, A new dielectric isolation method using porous silicon. Solid State Electron. Vol. 24, , pp :159-164, 1981
- [11] Morel M., Le Berre M., Lysenko V. et AL. Porous silicon as a sacrificial material for microstructures fabrication. Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 605, , pp. 281-285, 2000
- [12] Smith R. L., Scott D. C., An integrated sensor for electrochemical measurements. IEEE Trans. Biomed. Ing. Vol. BME - 33, n° 2, , pp: 83-90, 1986
- [13] Schoning M. J., Kurowski A., Thust M. et al, Capacitive microsensors for Biomedical sensing based on porous silicon technology. Sensors and Actuators B. Vol. 64, pp: 59-64, 2000
- [14] Perichon. S, Technologie et propriétés de transport dans les couches épaisses de silicium poreux : applications aux microsystèmes thermiques. Thèse de doctorat. Lyon : INSA de Lyon, pp : 195, 2001

- 
- [15] Brendel R. A novel process for ultrathin monocrystalline silicon solar cells on glass. Proc. of the 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, , pp: 1354-1357, 1997
- [16] Bilyalov R., Stalmans L., Beaucarne G., Loo R., Caymax M., Poortmans J. and Nijs J. Porous silicon as an intermediate layer for thin-film solar cell, Solar Energy Materials & Solar Cells. Vol. 65, pp: 477-485, 2001
- [17] Bergmann R. B., Rinke T. J., Wagner T. A. et al .,Thin film solar cells on glass based on the transfer of monocrystalline Si films. Solar Energy Materials & Solar Cells. Vol. 65, pp: 355-361, 2001
- [18] Tayanaka H., Yamauchi K., Matsushita T, Thin-film crystalline silicon solar cells obtained by separation of a porous silicon sacrificial layer, Proc. of the 2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, , pp: 1272-1277, 1998.
- [19] Strehlke S., Bastide S. and Lévy-Clément, Optimization of porous silicon reflectance for silicon photovoltaic cells. Solar Energy Materials and Solar Cells. Vol. 58 (4), pp: 399-409, 1999
- [20] M.H. Lydwig, A. Augustin, R E. Hummel, Grosst. on the formation process of luminescing centers in spark-processed silicon .J. appl, phys. Vol 8 n° 9 pp: 5318-5324, 1996
- [21] E. Edelberg , S. Bergh, luminescence from plasma deposited silicon film J, appl, phys, , Vol 81 n° 5 pp : 2410-2417, 1997
- [22] R.C. Smith, S.D. Collins. Porous silicon formation mechanisms J, appl ,phys, , Vol 71, pp :R1-R22, 1992
- [23] S. Ottow. Porous silicon Electrochemistry,current-voltage curves [en ligne] sur [[http:// www.tf.uni-kiel.de /matwis/amat/poren/ps.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/poren/ps.html)].consulté le 09/03/2015.
- [24] X.G. Zhang, S.d. Collins, R.L. Smith, porous silicon formation and électropolishing of silicon by anodic polarization in HF solution, J Electrochem , soc. Vol 136, pp : 1561-1565, 1989
- [25] B. Hamilton .Topical Review : porous silicon , semi-conductor ,sci technol. Vol 10, pp : 1187-1207, 1995
- [26] R. Memming, G. Schwandt, anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions. Surf.sci. Vol 4 n° : 2 pp : 109-124, 1966
-

- 
- [27] Susanna Setzu, Réalisation et étude de structure a modulation d'indice optique en silicium poreux. Thèse de doctorat de l'université de Joseph Fourier, Grenoble I ,(1999).
- [28] X. Zhang, "Morphology and formation mechanisms of porous silicon," Journal of the Electrochemical Society. Vol. 151, pp: 69, (2004).
- [29] X. Zhang, Electrochemistry of Silicon and its Oxide. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, USA, (2001).
- [30] C. Levy-Clement , porous silicon sci, Technol , les éditions de Physique Springer, pp : 327-344, 1994.
- [31] S. F. Chuang , S. D. Collins, R. L. Smith , Preferential propagation of pores during the formation of porous silicon: A transmission electron microscopy study. Appl, phys, lett, Vol 55,n° 7 pp : 675-677, 1989.
- [32] V. Lehmann, H. Foll, Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in n-Type Silicon J, Electrochem soc, Vol 137, pp : 653-659, 1990.
- [33] A. Halimaoui, Porous silicon science and technology, Les Editions de Physique-Springer, pp : 33-50,(1994).
- [34] R. W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, R. P. Vasquez. Visible luminescence from silicon wafers subjected to stain etches, Appl. Phys. Lett. Vol. 60, pp: 995-997, (1992).
- [35] Lysenkov , Ph. Roussel , B. Remaki, G. Delhoume, V. Strika, C. Martelet, D. Barbier, A .Dittmar . Formation and oxidation of thick and mechanically stable nano porous silicon layers for their application as thermal insulators, J porous mat, Vol 7 pp : 177-182, 2000.
- [36] G. Bomchil, R. Hérino, K. Barla, and J. C. Pfister, Pore Size Distribution in Porous Silicon Studied by Adsorption Isotherms. J. Electrochem. Soc. Vol 130, pp: 1611-1614, (1983).
- [37] R. Hérino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, and J. L. Ginoux, Porosity and Pore Size Distributions of Porous Silicon Layers . J. Electrochem. Soc. Vol 134, pp : 1994-2000, (1987).
- [38] A. Halimaoui. Porous silicon: material processing properties and applications, Les éditions de la Physique, pp : 33, (1995).

- 
- [39] G. Fishman, I. Mihalcescu, R. Romestain, Effective-mass approximation and statistical description of luminescence line shape in porous silicon. *physical Review B*. Vol 48 (3) ,pp: 1464, (1993).
- [40] A. G. Cullis, L. T. Canham , Visible Light Emission due to Quantum Size Effects in Highly Porous Crystalline Silicon”Vol 353, pp :335-338, 1991.
- [41] F. Koch and V. Petrova-Koch, “Light from Si-nanoparticle systems—a comprehensive view,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 198-200, no. 2, pp. 840–846, 1996.
- [42] P. M. Fauchet, L. Tsybeskov, C. Peng , S. P. Duttagupta , J. Von Behren, Y. Kostoulas, J. V. Vandyshev, K. D. Hirschmann, Light-emitting porous silicon: materials science, properties, and device applications. *IEEE journal of selected topics in quantum electronics*, , Vol 1(4),pp : 1126–1139. 1995.
- [43] P. M. Fauchet, Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon *journal of luminescence*, , Vol 70, pp : 294, 1996.
- [44] J. F. Harvey, H Shen , R. A. Lux, M. Dutta, J. Pamulapati, R. Tsu .Light emission from silicon. *Materials Research society symposium proceedings*, , Vol 256, pp :175 , 1992.
- [45] D. T. Jiang, I. Coulthard, T. K. Sham , J. W. Lorimer, S. P. Frigo, X. H. Feng, R.A. Rosemberg, Observations on the surface and bulk luminescence of porous silicon *J, appl, phys*, , Vol 74 n° 10, pp : 6335-6340,1993.
- [46] L. Tsybeskov, J. V. Vandyshev, P. M. Fauchet, Blue emission in porous silicon: Oxygen-related photoluminescence *phys rev. B* 49, pp: 7821. 1994
- [47] D. T. Kovalev, I. D. Yaroshetzki, T. Muschik, V. Petrova-Koch, F.Koch, Fast and slow visible luminescence bands of oxidized porous Si *Appl, phys, lett* , Vol 64, pp : 214-216,1994.
- [48] P.M. Fauchet, E. Ettegui A. Raisanen , L. J. Brilmson, F. Seiferth, S. K. Kurinec, Y. Gao, C. Peng L. Tsybeskov, *Materials Research society symposium proceedings* , Vol 298, pp : 271 , 1993
- [49] S. M Prokes., O. J .Glembocki., V.M Bermudez., Kaplan R., Fried-ersdorf. L. E., Searson P. C. SiHx, Excitation : An alternate mechanism for porous Silicon photoluminescence. *Phys. Rev. B*. Vol. 45, pp:13788-13791, (1992).
- [50] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber and M. Cardona, *Solid State Commun*. Vol 81, pp: 307 ,(1992).
- [51] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y.Masumoto. T. Futagi, T. Matsumoto H. Mimura. *Phys. Rev. B*. Vol 48, pp: 2827,(1993).
-

- 
- [52] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik. The luminescence of porous Si: the case for the surface state mechanism. *J. Lumin.* Vol, 57, pp: 25, 271, (1993)
- [53] D. J. Wolford, B. A. Scott, J. A. Remier and J. A. Bradley, *Physica B.* Vol 117, 118 pp:9220, (1983).
- [54] I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent, P. A. Badoz, Optical absorption evidence of a quantum size effect in porous silicon. *Appl, phys, lett*, Vol 62 pp : 1155, 1993.
- [55] A. Halimaoui, G. Bomchill, C. Oules, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, Electroluminescence in the visible range during anodic oxidation of porous silicon films *Appl, phys, lett*. Vol 59, pp : 304, 1991.
- [56] F. Muller, R. Hérino, M. Ligeon, F. Gaspard, R. Romestain, J. C. Vial, A. Bsiesy. Photoluminescence and electroluminescence from electrochemically oxidized porous silicon layers *J. lumin.* Vol 57, pp: 283-292, 1993.
- [57] S. Billet, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, F. Muller, R. Romestain, J. C. Vial. *Material research society proceeding*, Vol 256, pp : 215, 1991.
- [58] P. M. M. C. Bressers J. W. J. Knapen, E. A. Meulenkaamp, J. J. Kelly, Visible light emission from a porous silicon/solution diode. *Appl, phys, lett*, Vol 61 pp : 1, 108, 1992.
- [59] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, I. Mihalcescu, F. Muller, R. Romestain. Light-Emission from porous silicon under photoexcitation and electroexcitation. *J, Electrochem, soc*, Vol 141, pp : 11, 3071-3076, 1994.
- [60] M. A. Hory, Thèse de doctorat de l'université de Joseph Fourier, Grenoble I, (1995).
- [61] B. Bessais, O. Ben Younes, H. Ezzaouia, N. Mliki, M. F. Boujamil, M. Oueslati, R. Bennaceur. *J. Lumin.* Vol 90, pp :101-109, (2000).
- [62] A. Halimaoui. Determination of the specific surface area of porous silicon from its etch rate in HF solutions. *Surf. Sci. Lett.* Vol 306 pp :L550-L554, (1994).
- [63] A. Halimaoui. Influence of wettability on anodic bias induced electroluminescence in porous silicon. *App. Phys. Lett.* Vol 63 .pp :1264-1266, (1993)
- [64] L. Tsybeskov et P. M. Fauchet, Correlation between photoluminescence and surface species in porous silicon: Low-temperature annealing. *Appl. Phys. Lett.* Vol 64, pp: 1983, (1994).
- [65] O. Teschke, F. Galembeck, M. C. Gonçalves et C. U. Davanzo, *Appl. Lett.* Vol 64, pp :3590, (1994).
- [66] H. Ono, H. Gomyu, H. Morosalci, S. Nozaki, Y. Shou, M., Shimazaki, M. Iwaze et T. Izumi, *J. Electrochem. Soc.* Vol 140, pp :180, (1993).
-

- [67] H. Koyama et N. Koshida, Photo-assisted tuning of luminescence from porous silicon. *J. Appl. Phys.* Vol 74, pp : 6365 ,(1993).
- [68] C. Lévy-Clément, A. Lagoubiet M. Tomkiewicz, *J. Electrochem. Soc.* Vol141, pp:958, (1994).
- [69] A. G. Cullis, L. T. Canham, O. D. Dossor, *Mater.Res. Soc. Symp.* pp: 256, (1992).
- [70] J.-C. Vial and J. Derrien (Editors) “Porous silicon in science and technology” Winter School Les Houches, Springer-Verlag, Berlin, Les Editions de Physique, Les Ulis,1994.
- [71] R. W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov and R. R. Vasquez, *Appl. Phys. Lett.* Vol160, pp : 995 ,(1992).
- [72] Levy Clement, Characteristics of porous n-type silicon obtained by photo électrochemical etching dans porous silicon science and Technology. Les éditions de physique springer, pp: 329, (1994).
- [73] H.Ozanam, J-N.CHazalviel. In-situ infrared characterization of the electrochemical dissolution of silicon in a fluoride electrolyte, *J.Electron spectrosc.Relat.Phenom.* Vol 64/65 pp 395-402,1993.
- [74] Gille Lerondel, Propagation de la lumière dans le silicium poreux application photonique. P (9-13-15) Thèse de doctorat université joseph Fourier –Gronoble I ,(1997).
- [75] P. Roussel, Micro capteur de conductivité thermique sur caissons épais de silicium poreux pour la mesure de la microcirculation sanguine. Thèse Institut national des sciences Appliquées de Lyon ,(1999).
- [76] A.Halimaoui, Porous silicon matériel procesing properties and Technology Les éditions de physique Springer. Vol 1 pp :33-52, (1994).
- [77] Suzanna Setzu, Réalisation et étude de structure a modulation d’indice optique en silicium poreux, Thèse de doctorat Grenoble I, (1999).
- [78] P Menna. G. DI Francia. V.LA. Ferrara. Porous silicon in solar cells, a review and a description of its applications, as an AR coating. *Solar Energy Material & solar Cells*, Vol 37, pp: 13-24, 1995.

*CHAPITRE II :*  
*ÉTUDE*  
*MORPHOLOGIQUE*

*Partie 1 :*  
*Technique de*  
*Caractérisation*  
*MEP*

## II-1- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique utilisant les interactions électrons-matière.

La microscopie électronique consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur un matériau. L'interaction électron - matière provoque des émissions électroniques et électromagnétiques (électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X : voir figure (II-1)). Les électrons incidents vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires tels que la réémission d'électrons et de photons; l'absorption d'électrons; les courants induits, les potentiels électriques ou encore les vibrations du réseau. Toutes les radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

### II-1-1- Principe du MEB

Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie (<50 eV). A cause de cette faible énergie, les électrons secondaires produits dans les couches profondes de l'échantillon ne peuvent pas sortir de l'échantillon. Les seuls électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nm. Ils sont accélérés par la suite vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. Ces électrons permettent alors d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon, à l'aide de l'imagerie en électrons secondaires. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase [1].

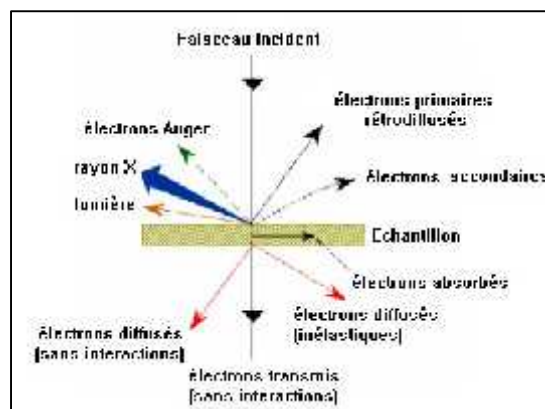


Figure (II-1) : Radiations émises lors de l'interaction électron - matériaux

Le MEB peut avoir plusieurs modes de fonctionnement tel que l'imagerie en électrons rétrodiffusés, l'imagerie en rayons X et l'imagerie en électrons Auger. Le choix de l'un de ces modes d'imagerie dépend des propriétés du matériau étudié ainsi que des besoins et des objectifs de l'expérimentateur.

### II-1-2- Composition du MEB

Un microscope électronique à balayage est essentiellement constitué :

- d'un canon à électrons qui permet de produire des électrons et de les envoyer dans une colonne électronique.
- d'une colonne électronique dont la fonction est de produire la sonde électronique fine qui sera dirigée sur l'échantillon.
- d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.

En passant sur l'échantillon, le faisceau d'électrons génère les nombreux phénomènes énoncés précédemment. Ces phénomènes produisent des signaux qui sont captés par les détecteurs placés dans la chambre.

En outre l'appareil fonctionne sous vide et doit nécessairement être équipé d'un système de pompage.

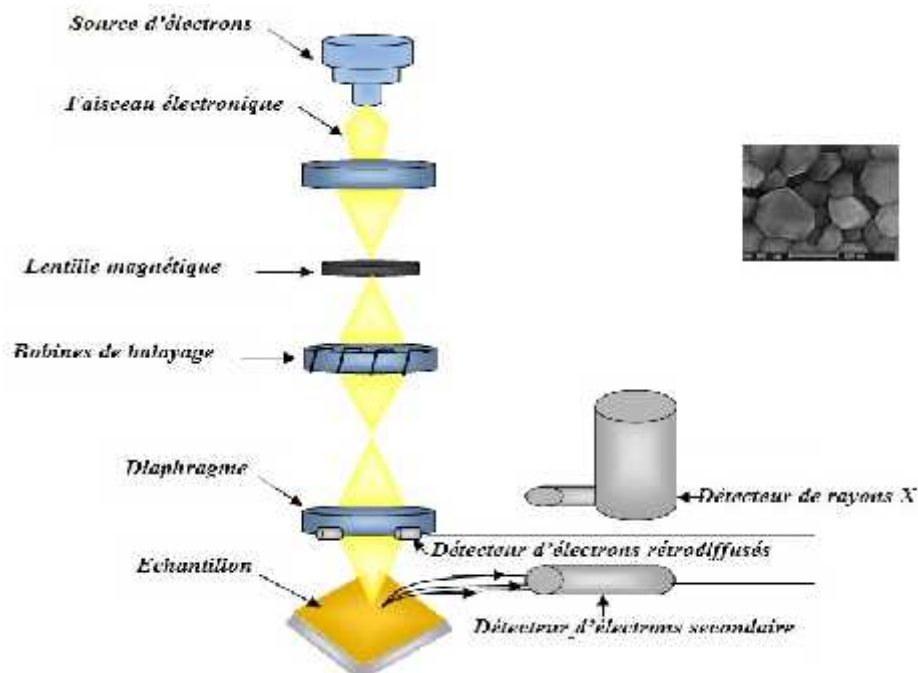


Figure (II-2): Les différentes parties d'un microscope électronique à balayage (MEB)[1].

## II-2- Le MEB VEGA<sup>3</sup>

Le model utilisé dans notre travail pour quelques échantillons est le VEGA<sup>3</sup>, comme il est présenté dans la figure (II-3).



**Figure (II-3) : Image du MEB utilisé VEGA3**

La série VEGA a été conçue par rapport à une large gamme éventuelle d'applications et de besoins dans la recherche et l'industrie d'aujourd'hui. Après 10 ans de développement continu VEGA a mûri à sa 3ème génération. Cette nouvelle génération offre à ses utilisateurs les avantages de la dernière technologie, comme de nouvelles améliorations électroniques de haute performance pour l'acquisition d'images plus rapides, un système de balayage ultra-rapide avec compensation des aberrations d'image statiques et dynamiques ou script intégré défini par l'utilisateur, tout en maintenant le meilleur rapport prix-performance.

### II-2-1- Imagerie à haute résolution avec LaB6 Emitter

TESCAN offre la LaB6 - hexaborure de lanthane - source d'électrons comme une option, qui peut être classée comme quelque part entre l'émetteur Schottky et un filament chauffé de tungstène.

L'avantage de LaB6 est une source d'émission d'électrons relativement stable par rapport à celles de FE MEB, fournissant des courants supérieurs à des températures de cathode plus faibles par rapport aux émetteurs de tungstène.

Cela signifie une plus grande luminosité, une résolution raisonnablement améliorée sur toute la plage de tensions d'accélération et une cathode ayant une durée de vie plus longue. En raison du courant d'émission plus élevé, l'émetteur de LaB6 est le bon choix pour les applications d'analyse où les grands courants de faisceau sont nécessaires.

### **II-2-2- L'Optique Moderne**

- Une optique de terrain à quatre lentilles larges offrant une variété de travail et de modes d'affichage.
- L'utilisation de matériaux de qualité pour les lentilles et les bobines permet un taux d'imagerie ultra-rapide jusqu'à 20 ns / pixel avec des effets de distorsion dynamiques minimisés.
- Mises en œuvre récemment en vol Poutre (Tracing) pour une haute précision de calcul en temps réel des paramètres optiques.
- La conception de la colonne sans aucun élément de centrage mécanique permet entièrement automatisé colonne set-up et de l'alignement.
- Imagerie stéréoscopique en direct unique en utilisant la technologie de pointe 3D Poutre ouvre le micro et nano - monde pour une expérience 3D étonnante et navigation 3D.

### **II-2-3- Procédures automatisées**

Chauffage Filament et l'alignement de l'arme à feu pour une performance optimale du faisceau se fait automatiquement avec un seul clic. Il existe de nombreuses autres procédures qui réduisent le temps tune-up de l'opérateur de manière significative, permettre la navigation de manipulation automatisée et analyses automatisées. Langage de script intégré (Python) permet d'accéder à la plupart des fonctionnalités du logiciel, y compris le contrôle complet du microscope, le contrôle de la scène, l'acquisition d'images, traitement et analyse. Scripting permet aux utilisateurs de définir leurs propres procédures automatiques.

### **II-3- Conclusion**

Dans cette partie on a présenté le dispositif expérimental utilisé dans notre travail et le principe de son fonctionnement, dans la partie suivante nous discuterons les résultats obtenues.

*Partie 2 :*

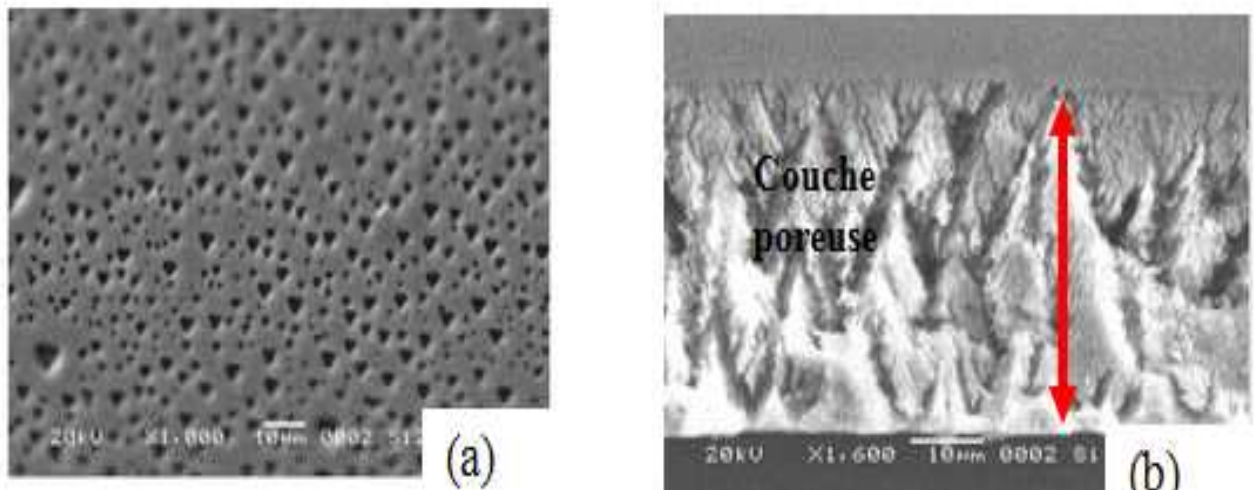
*Traitement des résultats*

### II-3- Analyse de la morphologie du SiP.

Nous avons décrit dans le chapitre précédent la méthode d'élaboration du silicium poreux (SiP) et les caractérisations possible. Nous nous intéressons dans cette partie à l'étude morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) des films obtenus sous différentes conditions d'anodisation, et pour différents type de substrat à savoir N(100) et N(111) et le P(100).

#### II-3-1- Etude des couches de SiP obtenues à partir des substrats de silicium monocristallin type N (111).

L'échantillon étudié dans ce paragraphe (C4) est élaboré sous les conditions d'anodisations suivantes :  $t=3mn$ , densité de courant  $j=30mA/cm^2$ , et une fraction volumique [HF : Ethanol]=[2 :3]. La photographie obtenue par MEB est présentée par la figure (II-4) ci-dessous.

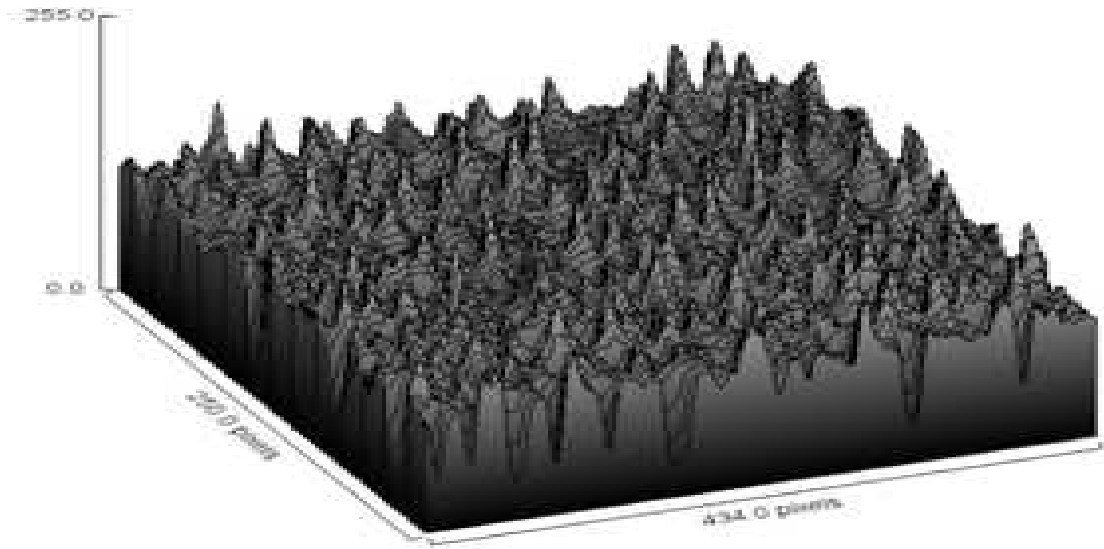


**Figure (II-4): Image MEB de la surface du SiP. (a) :d'une couche de SiP .  
(b) : d'une coupe transversale «cross-section»**

La figure (II-4a) montre une surface de forme spongieuse et que les pores obtenus sont de forme triangulaire, leurs taille est plus au moins homogène. La figure (II-4b) montre l'image obtenue de la coupe en tranche de l'échantillon étudié est présente une structure rugueuse homogène sur toute l'épaisseur.

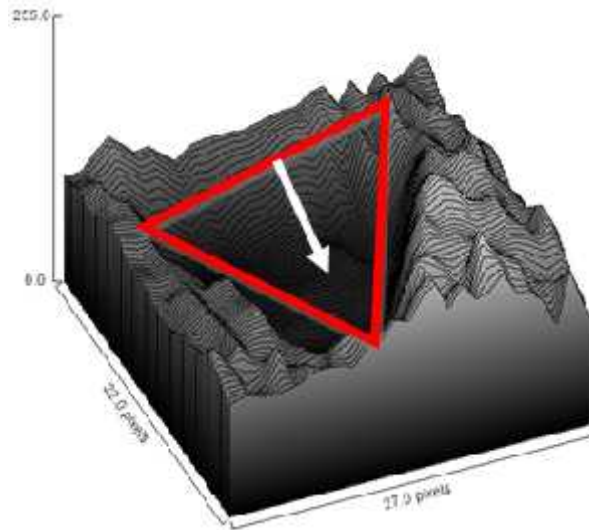
Afin d'avoir une meilleur analyse de la morphologie obtenue, donc de connaitre, la taille et la nature des pores obtenus, une étude approfondie est nécessaire suite à cela nous avons en recours au logiciel « Image- j », ce dernier nous a permis de connaitre la nature de la surface obtenus et sa relation avec les conditions d'élaboration.

L'utilisation du logiciel précité nous a permis d'obtenir l'image de la figure (II-5)



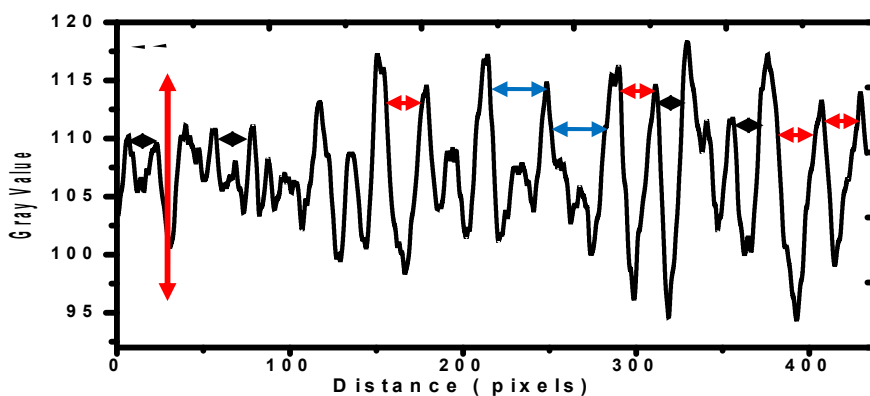
**Figure (II-5) : Images MEB en plan fort grossissement réalisée par « Image j » d'une couche poreuse élaborée sur un substrat Type N(111).**

La figure (II- 5) nous indique la morphologie d'une surface rugueuse qui présente l'état poreuse de la couche obtenue. Les cavités présentées sont des pores avec des différentes dimensions. Pour ce type d'échantillon, la majorité d'attaque électrochimique se déroule perpendiculairement à la surface. Certains des pores se forment latéralement dans les parois des pores qui provoquent un élargissement remarquable sur les pores. Dans ce cas les pores obtenus sont des macropores [2] d'une forme triangulaire comme il est présenté dans la figure (II-6) [3,4].



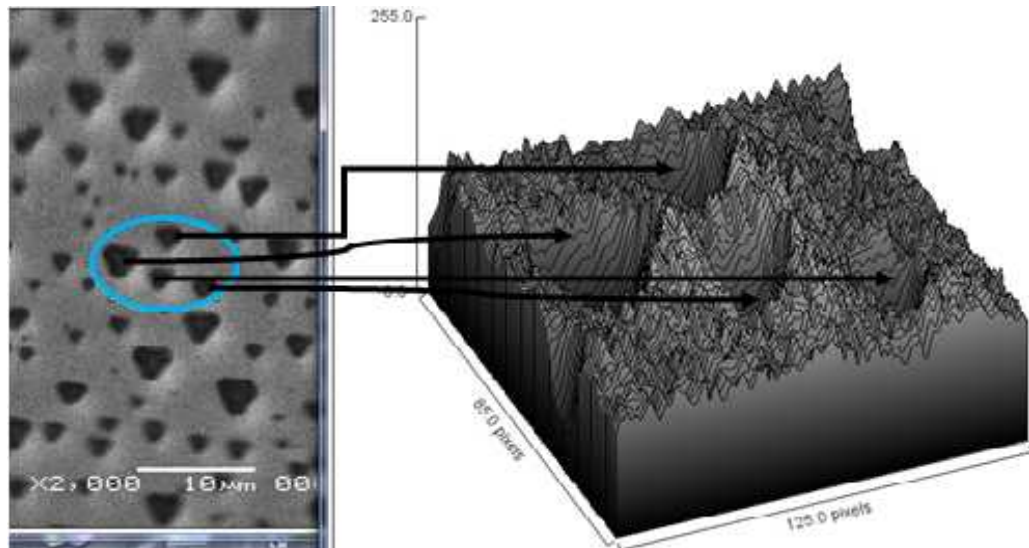
**Figure (II-6) : Photo MEB d'un pore d'une forme triangulaire.**

Dans la figure (II-6) on remarque après agrandissement que la structure 'éponge' des échantillons et la diminution de la taille des nanocristallites de silicium peut être, due à l'utilisation d'une forte densité de courant comme il est indiqué dans ce cas, donc la gravure se fait dans une grande mesure latéralement dans les murs des pores entraînant l'élargissement des pores. « Image-J » nous a permis aussi de présenter l'allure de l'état de surface des couches photographiés par MEB, présenté par la Figure (II-7).



**Figure (II-7) : L'état de surface d'une couche SiP élaboré d'un substrat de type N(111).**

La figure (II-7) montre les différentes tailles des pores obtenus présentés par des flèches. La figure (II-8) présente une analyse d'une photo MEB d'une couche poreuse par le logiciel Image J. Cette figure montre la géométrie et la position des pores, dont la forme et la profondeur. Ce résultat est déjà présenté par la figure (II-4a) .



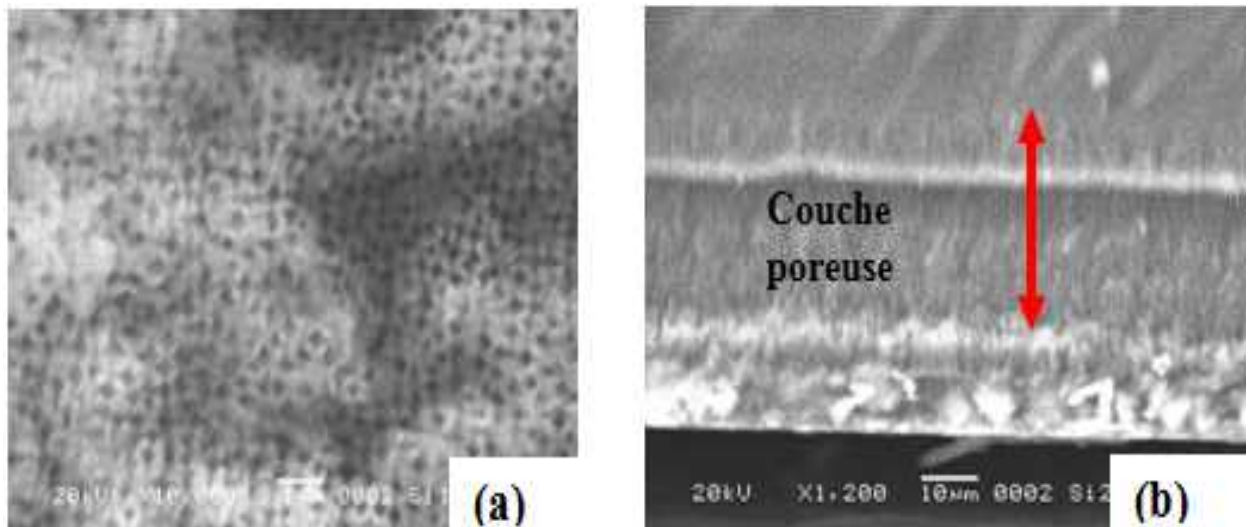
**Figure (II-8) : L'utilisation du logiciel Image J pour l'analyse d'une photo MEB d'une couche poreuse obtenue d'un substrat de type N111.**

### **II-3-2- Étude des couches de silicium poreux obtenues à partir des substrats de silicium monocristallin type N (100).**

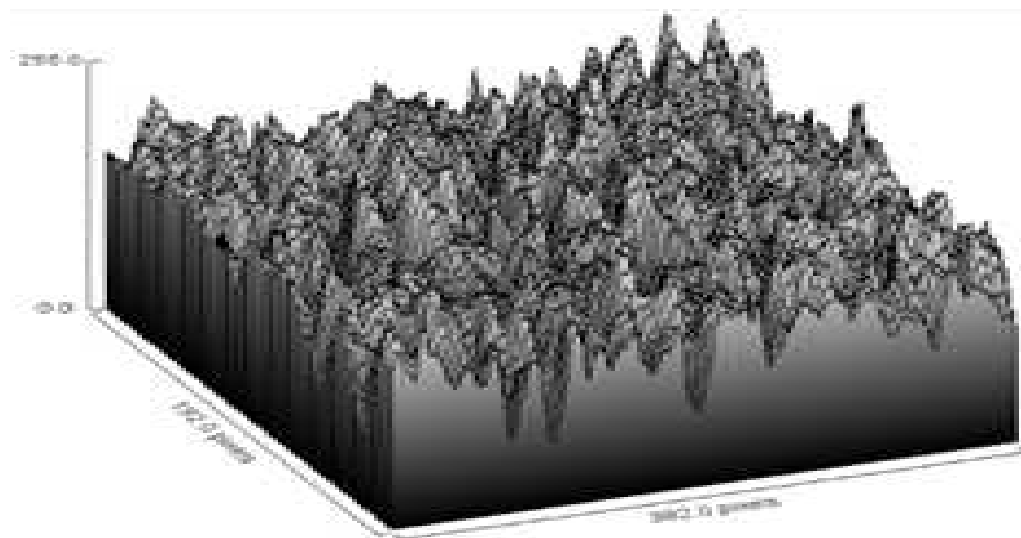
Dans cette partie les substrats de silicium utilisés sont de type N(100) (échantillon (C3)), le SiP est préparé dans les conditions expérimentales suivantes :  $[J= 30\text{mA}/\text{cm}^2, t=3\text{min}, \text{fraction volumique (HF : Ethanol) (2 :3)}]$ . L'anodisation de substrat de type N non dégénéré se singularise par la variété des morphologies obtenues. A température ambiante, la concentration intrinsèque de trous est trop faible dans le matériau pour former du silicium poreux, il est donc nécessaire de générer des trous par l'application d'un potentiel élevé [2].

La figure (II-9) montre que les pores ont une forme carrée.

Des études ont montré pour un substrat de type N que l'alignement cristallographique des pores dépend de l'orientation cristallographique du substrat [3,4]. D'après la littérature les pores obtenus sont des macropores [2].



**Figure (II-9): Image MEB (a) : de la surface d'une couche de SiP (b) :d'une coupe transversale «cross-section»**



**Figure (II-10) : Images MEB en plan fort grossissement réalisée par « Image j » d'une couche poreuse élaboré sur un substrat Type N(100).**

La figure (II-10) montre une image avec un fort grossissement qui illustre la morphologie poreuse après une attaque électrochimique. D'après les photos toute la surface est subi un décapage énorme avec des profondeurs différents ce qui localise les pores avec une forte gravure comme il est indiqué a la figure (II-11).

La figure (II-11) illustre une image de fort agrandissement d'un pore obtenu par attaque électrochimique d'un substrat de silicium monocristallin type N (100). Cette figure montre que les pores obtenus ont une section circulaire qui devient carré en profondeur.

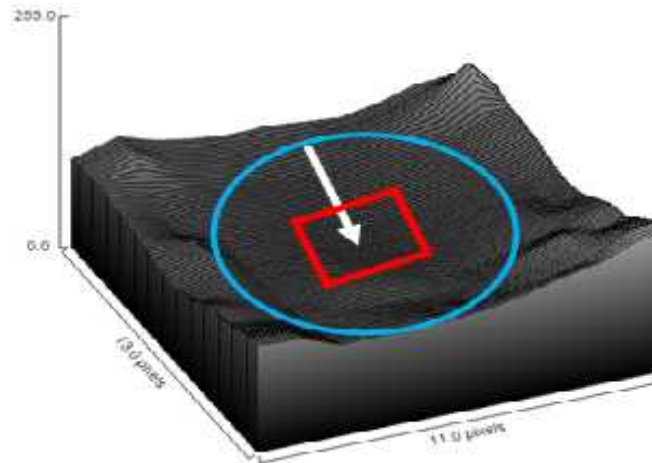


Figure (II-11) : Photo MEB de fort agrandissement d'un pore d'une forme carré.

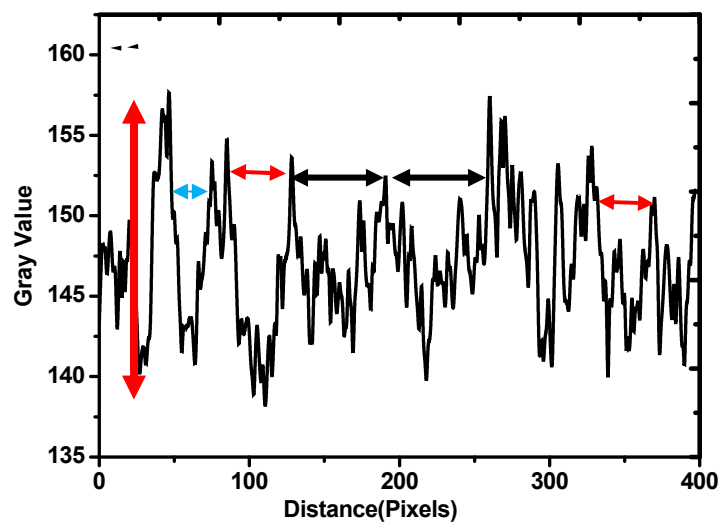
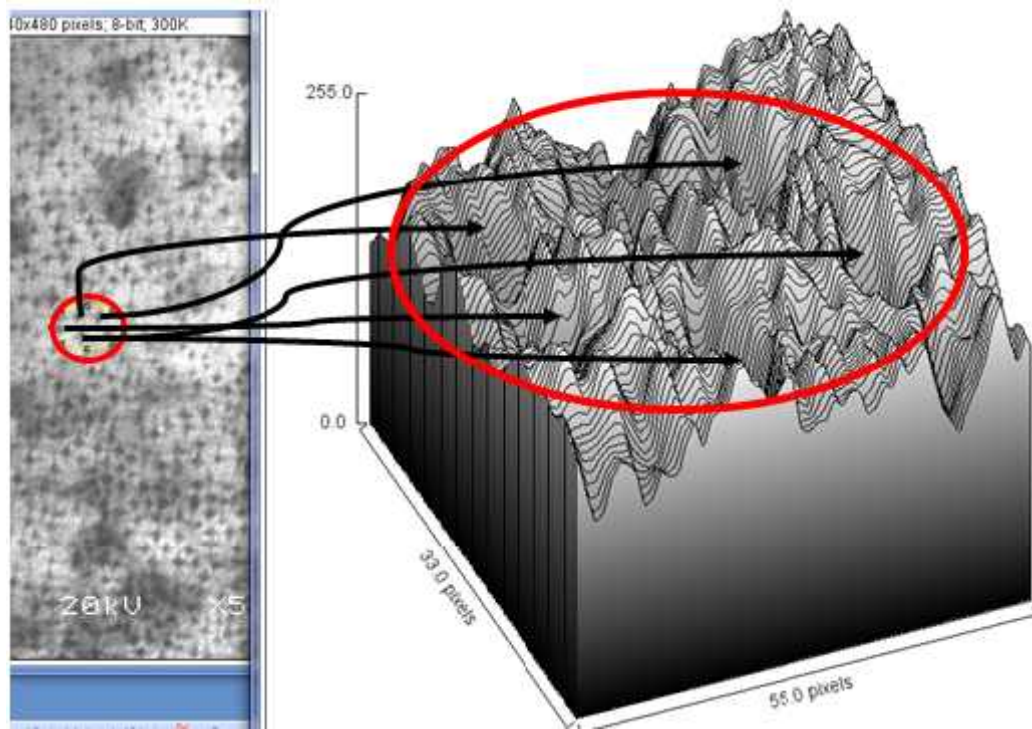


Figure (II-12) : L'état de surface d'une couche poreuse élaboré sur un substrat de type N (100)

L'attaque électrochimique rend la surface du substrat très rugueuse, et plein de défauts, et des cavités qui devient des pores avec des différentes profondeurs et taille. Dans ce cas les dimensions présentées par les flèches rouges, bleues et noires sont un peu grandes par à port à la dimension trouver dans le cas des couches du substrat type N111.

La figure (II-12) montre l'allure de la surface poreuse obtenue à partir d'un substrat de silicium type N100 d'où en constate la différence par à port à la figure (II-7) donc une morphologie différente des pores, ce résultat confirme la littérature [3,4].

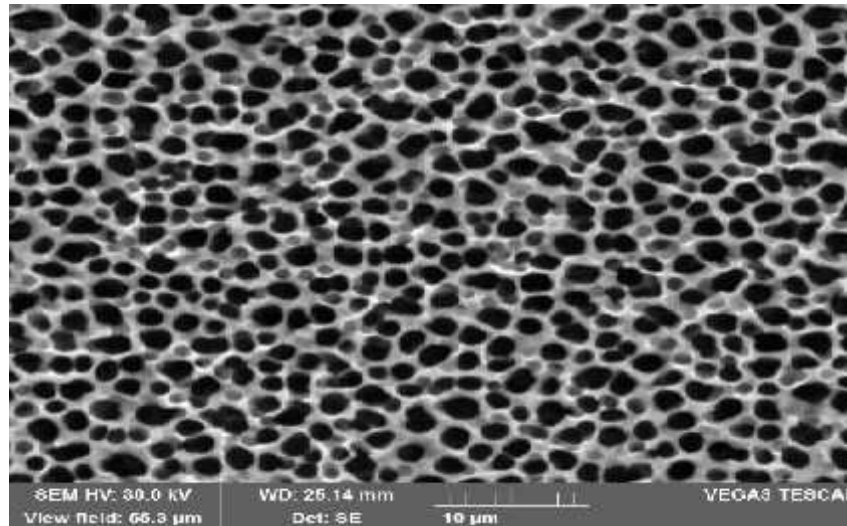
La figure suivante justifié tous ce qu'on à dit sur la morphologie des pores, le diamètre moyen des pores est grand et provoque des contraintes latérales relativement faibles au cours de l'anodisation. La contrainte latérale diminue avec la profondeur et entrainant d'avantage de contraction de la surface latéralement qu'en profondeur de la couche poreuse.



**Figure (II-13) : L'utilisation du logiciel Image-J pour l'analyse d'une photo MEB d'une couche poreuse obtenue sur un substrat de type N100.**

### **II-3-3- Étude des couches de silicium poreux obtenu à partir des substrats de silicium monocristallin type P (100).**

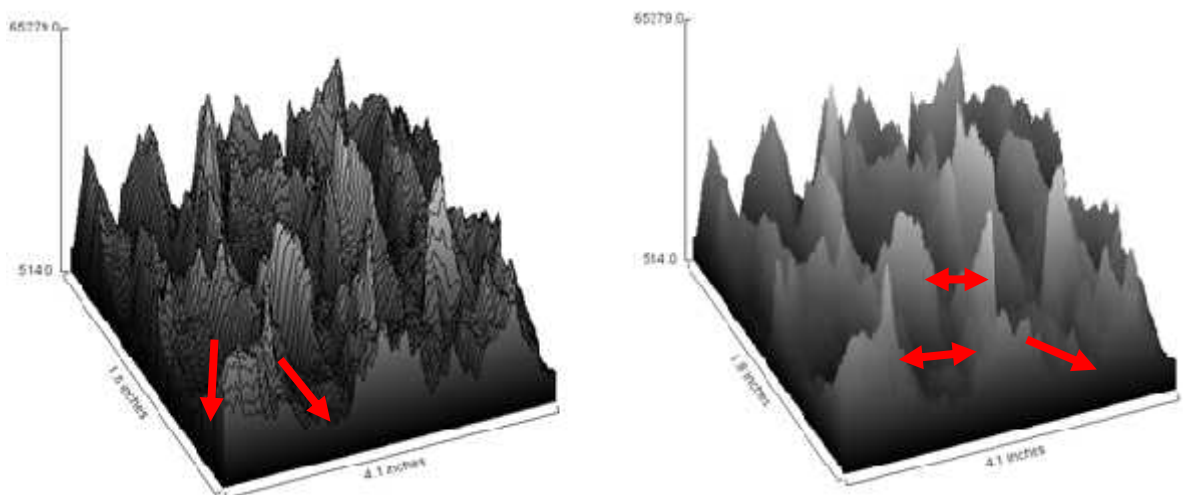
Dans ce cas les substrats de silicium utilisés sont de type P(100) (échantillon (C1)), le SiP préparé dans les conditions d'anodisations suivantes : [fraction volumique (3:2) respectivement HF, Ethanol, temps d'anodisation  $t=2$  minute, et courant d'anodisation  $J= 30\text{mA}/\text{cm}^2$ ]. Comme il est illustré dans la figure (II-14) la couche obtenue comme une éponge, homogène avec des pores presque de même taille nanométrique.



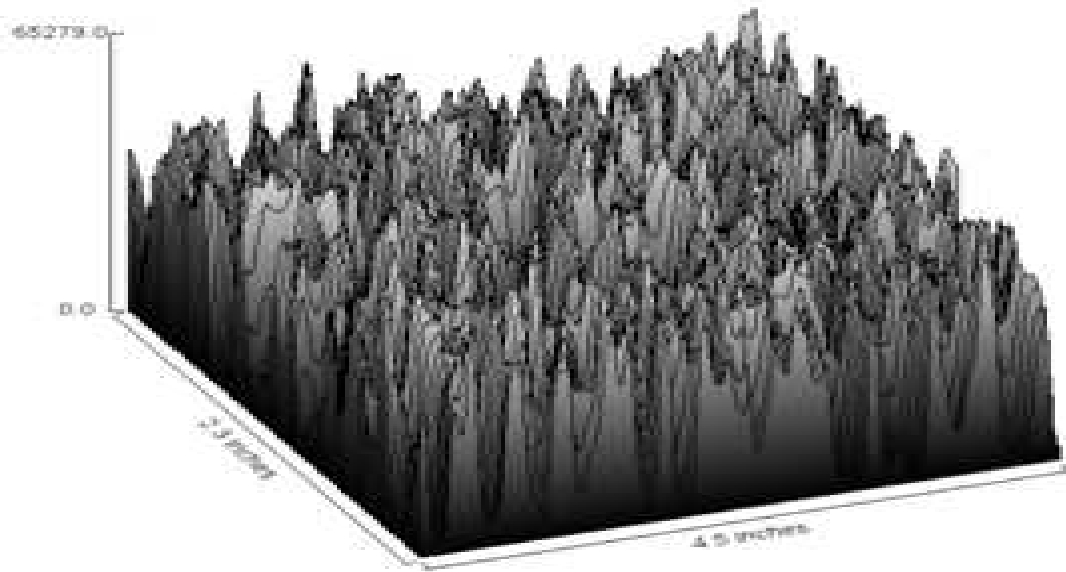
**Figure (II-14): Image MEB de la surface du Silicium Poreux élaborée d'un substrat TypeP100.**

La figure (II-15) illustre un groupe de pore de même taille on a choisi cette figure pour déterminé le phénomène de création des pores.

Le décapage de la surface se fait à la profondeur et latéralement en fonction de la densité de courant d'anodisation, comme la couche est de type P l'augmentation de courant indique un élargissement de la taille des pores qui nous mène à l'état de décapage total connu par l'électropollissage.

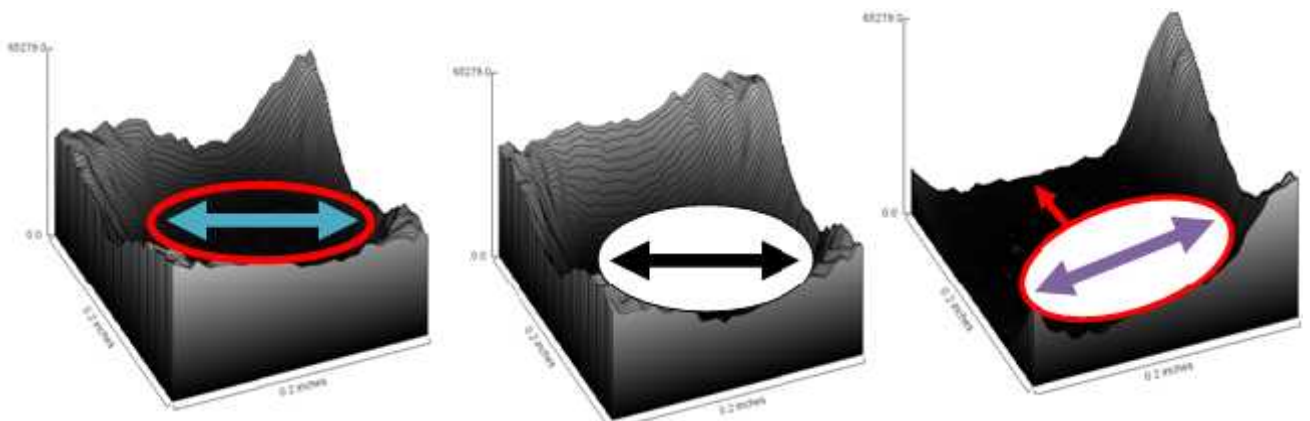


**Figure (II-15) : Analyse d'une photo MEB par le logiciel Image-J des pores obtenus sur un substrat de type P100.**



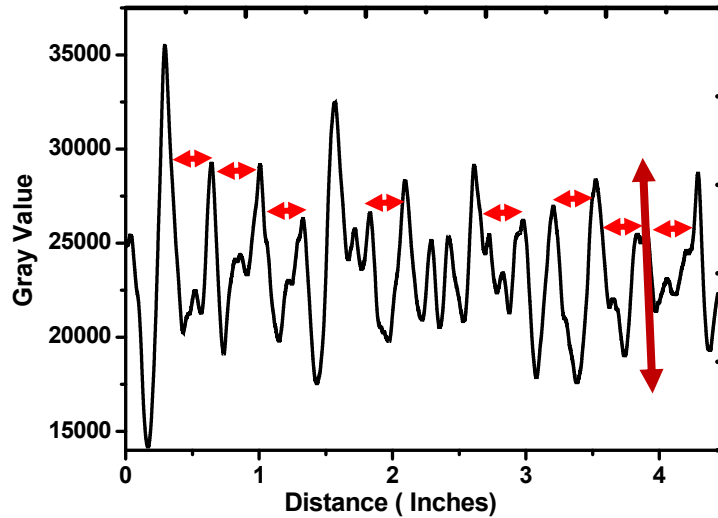
**Figure (II-16) : Analyse d'une photo MEB par le logiciel Image-J d'une couche poreuse obtenue sur un substrat de type P100.**

La figure précédente montre l'état de surface d'une couche poreuse obtenue d'un substrat de type P100 entre les pics présentés dans la photo c'est la distribution homogène des pores de même taille, et même allure qui joue un rôle très important dans la capture des photons. L'agrandissement de cette photo nous montre que les pores ont presque les mêmes dimensions, comme il est indiqué dans la figure (II-17).



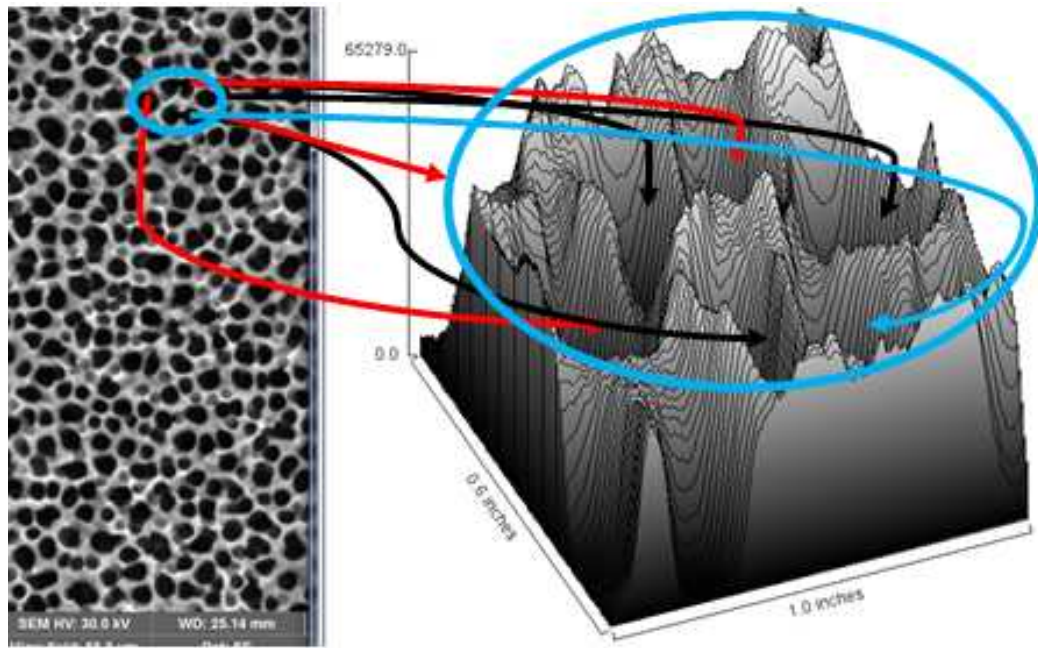
**Figure (II-17) : Trois pores différents avec les mêmes dimensions.**

La figure (II-17) présente trois images des pores enlevés aléatoirement d'une couche poreuse d'un substrat de type P100. Notre conclusion est les pores ont les mêmes dimensions, la figure (II-18) montre l'état de surface de la même couche, les flèche montrée en rouge indique une égalité presque totale des dimensions présentés sur la surface étudiée.



**Figure (II-18) : L'état de surface d'une couche poreuse élaborée d'un substrat de type P(100).**

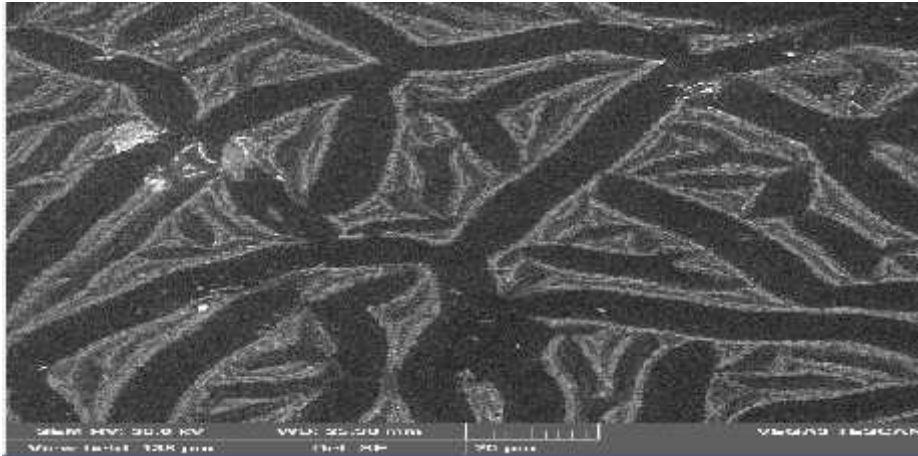
Les pores présentés dans la figure (II-19) montre une homogénéité extraordinaire soit dans la photo MEB ou bien la photo prise par le logiciel Image-J de la même photo. Les rayons des pores sont beaucoup plus petits (tailles nanométriques), ce qui provoque plus de pressions interstitielles aux niveaux des pores surtout que la quantité de silicium dans le réseau est insuffisante pour compenser ces forces et empêcher les fracturations à la surface des échantillons.



**Figure (II-19) : L'utilisation du logiciel Image-J pour l'analyse d'une photo MEB d'une couche poreuse obtenue d'un substrat de type P100.**

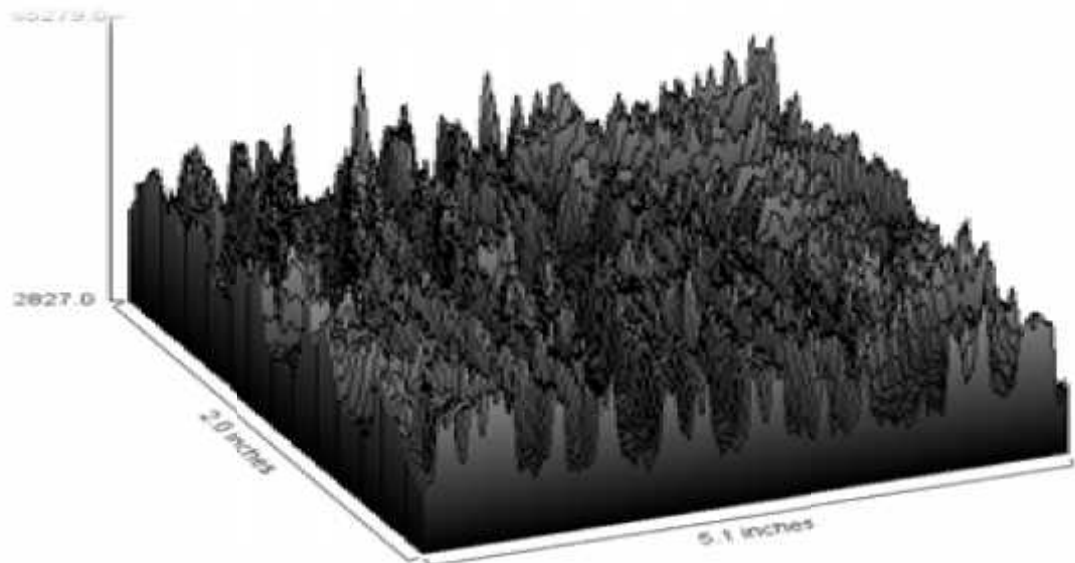
#### **II-3-4- Étude des couches de silicium poreux obtenues à partir des substrats de silicium monocristallin type P (100).**

Dans ce cas et pour le même substrat de silicium type P100, pour (l'échantillon (C2)) le SiP élaboré dans conditions d'anodisations suivantes : [fraction volumique (2:3) respectivement HF, Ethanol, temps d'anodisation  $t=2$  minute, et courant d'anodisation  $J= 20\text{mA}/\text{cm}^2$ ]. Les pores obtenus ont une forme lamellaire, tel qu'il est montré par la figure (II-20). L'utilisation des grandes valeurs de la densité de courant, les lamelles perdent leurs formes, des gravures transversales ont lieu, ce qui donne des pores ayant différentes formes.



**Figure (II-20) : Image MEB d'une couche poreuse élaboré d'un substrat type P100.**

L'analyse de la surface précédente se fait par un agrandissement de la couche poreuse on utilisant le logiciel image-J . Cet agrandissement présente une structure lamellaire dont se trouvent les pores, comme il est indiqué dans la figure (II-21).



**Figure (II-21) : Analyse d'une photo MEB par le logiciel Image-J d'une couche poreuse obtenue sur un substrat de type P100.**

Pour connaître la nature de ces lamelles on a choisi deux surfaces différentes pour les faire agrandir afin de montrer l'état de ces surfaces. Les deux figures suivantes :

La figure (II-22), illustre l'agrandissement correspondant à une surface attaquée dont on trouve le positionnement aléatoire mais homogène des nano pores, par contre dans la figure (II-23), montre une surface pleine de défaut qui indique le début de décapage qui n'est pas encore lieu.

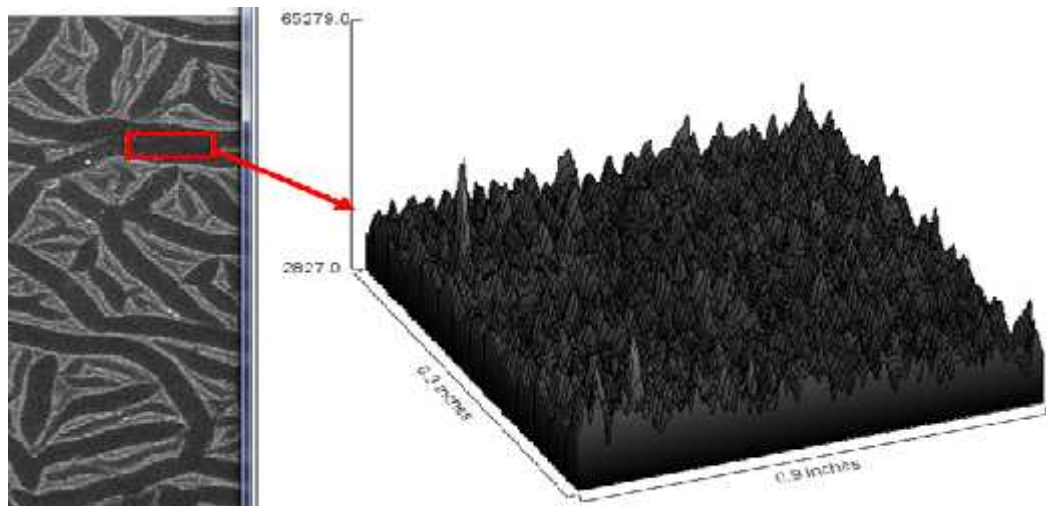


Figure (II-22) : L'utilisation du logiciel Image-J pour l'analyse d'une photo MEB d'une couche poreuse obtenue d'un substrat de type P100. (Dans une lamelle).

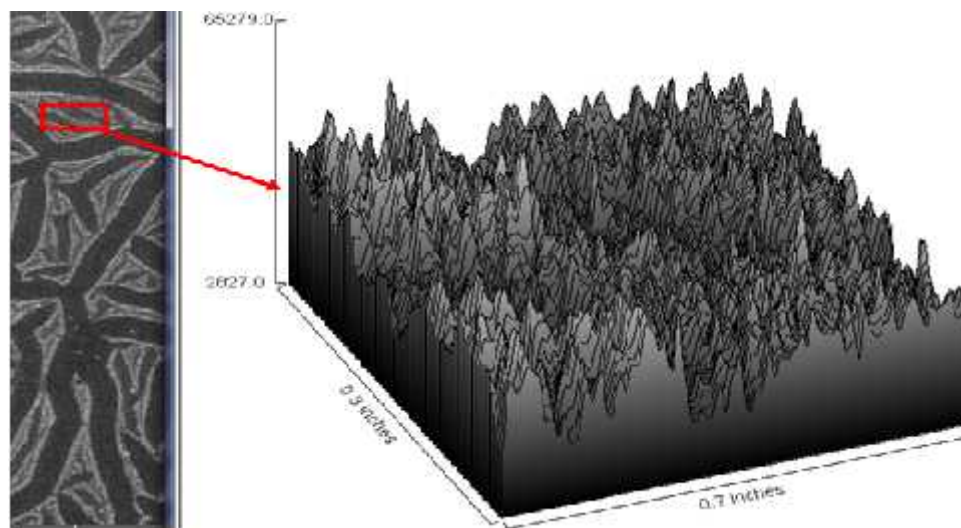
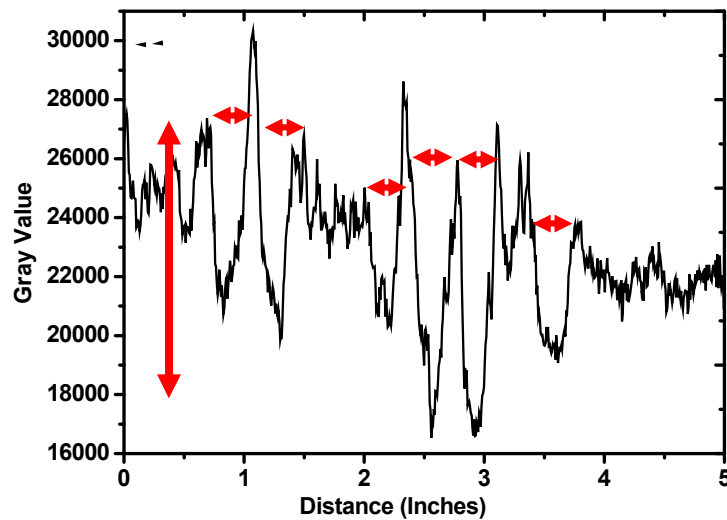


Figure (II-23) : L'utilisation du logiciel Image-J pour l'analyse d'une photo MEB d'une couche poreuse obtenue d'un substrat de type P100.( Hors lamelle).

La figure (II-24), montre l'état de surface de la couche poreuse obtenue d'un substrat de type P100, qui montre une surface différente à la précédente de la figure (II-14). Cet état est semblable à la morphologie présentée par la figure (II-21), d'où les lamelles ont presque la même largeur comme il est indiqué par des flèches rouges.



**Figure (II-24) : L'état de surface d'une couche poreuse élaborée d'un substrat de type P (100)**

#### II-4- Conclusion

Dans cette partie on a étudié la morphologie des couches poreuses élaborés dans des différentes conditions d'anodisations, et avec des différents substrats, dont l'analyse se fait par un logiciel de traitement d'image Image-j.

**Références**

- [1] Cristallographie, Site de cristallogénèse. <http://www.cristallographie.free.fr/>. Consulté le 17/09/2016.
- [2] Levy Clement, Characteristics of porous n-type silicon obtained by photo électrochemical etching dans porous silicon science and Technology. Les éditions de physique springer, pp :329,(1994).
- [3] Levy Clement, Porous silicon science and technology lecture.. Les éditions de physique – Springer .Vol 20, pp :327-344, (1994).
- [4] S.F.chuang, S.D.collins , R.L.Smith. Preferential propagation of pores during the formation of porous silicon: A transmission electron microscopy study Applied physics letters. Vol 55(7), pp: 675-677,(1989).

*CHAPITRE III :*  
*ÉTUDE*  
*OPTIQUE*

*Partie 1 : La  
Spectroscopie de  
Photoluminescence*

### III-1- Spectroscopie de Photoluminescence

La caractérisation optique employée dans notre travail est basée sur « l'interaction rayonnement- matière » elle nous renseigne sur les propriétés optiques du matériau. La spectroscopie de photoluminescence est très utilisée pour étudier la structure électronique des matériaux et les processus de recombinaisons radiatives. C'est une technique de caractérisation optique non destructive des nanomatériaux.

### III-2- Principe de la photoluminescence (PL)

Un matériau est dit photoluminescent lorsqu'il est capable d'émettre des photons suite à une excitation par une source lumineuse d'énergie convenable. La luminescence est le résultat de la recombinaison radiative des paires électrons - trous. Dans un matériau semi-conducteur de bande interdite  $E_g$ , la recombinaison radiative des paires électrons - trous nécessite d'abord l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu > E_g$ . Cette absorption fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction avec génération d'un trou dans la bande de valence. Suite à cette excitation, l'électron se désexcite en cédant une partie de son énergie au matériau. Après un temps relativement court de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-13}$ s, l'électron se recombine avec le trou de la bande de valence avec émission d'un photon, c'est la recombinaison de la paire électron – trou (Figure III-1). Cependant, des recombinaisons non radiatives peuvent aussi se produire. L'énergie de la PL est en général inférieure à celle de la lumière excitatrice. La spectroscopie de photoluminescence fournit deux informations à savoir l'énergie et l'intensité de la PL.

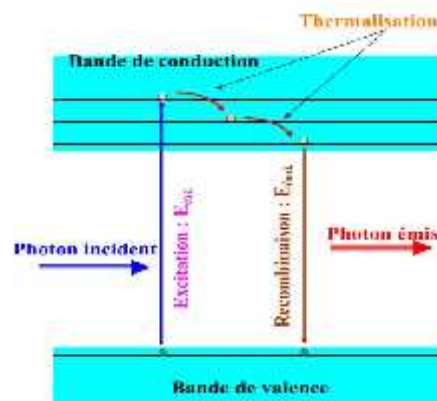
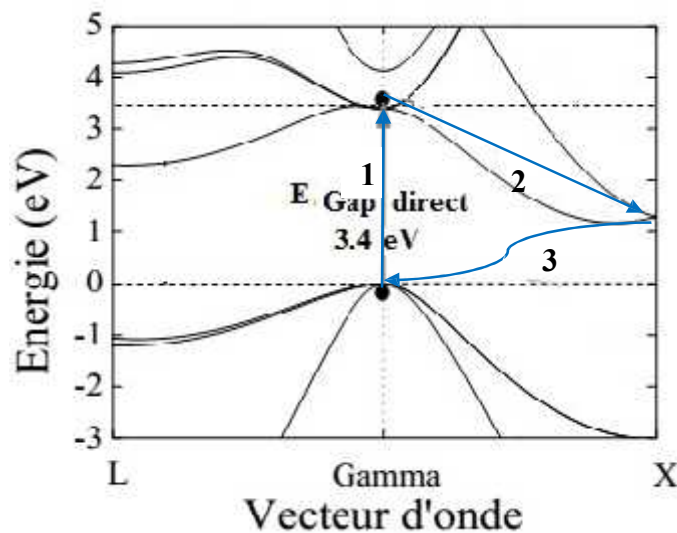


Figure (III-1) : Schéma du principe de la photoluminescence

### III-3- Processus de recombinaison radiative dans le silicium

Le silicium est à gap d'énergie  $E_g=1.17\text{eV}$  à  $T=0\text{K}$  et son gap direct est  $E_g=3.43\text{eV}$  environ. Une fois le silicium est excité (étape (1), figure (III-2)), l'électron se thermalise en quelques picosecondes [1] par émission de phonons vers le minimum de la bande de conduction (étape (2), figure (III-2)), et possède alors un vecteur d'onde de  $0.86 \Gamma X$ .

Finalement la recombinaison radiative d'une paire électron – trou dans le silicium (et dans tout semi conducteur à gap indirect) nécessite un second type d'interaction pour garantir la conservation de la quantité de mouvement : l'électron retourne vers son état fondamental dans la bande de valence avec une émission radiative assistée par l'intervention de phonons (étape (3) de la figure (III-2)).



**Figure (III-2) : Structure de bandes du silicium. Représentation schématique des processus d'excitation, (1) de thermalisation de l'électron, (2) par émission de phonons jusqu'au bord de la bande de conduction et (3) de recombinaison radiative assistée de phonons [1].**

### III-4- Corrélation du comportement de la PL avec les propriétés morphologique

Plusieurs travaux ont montré que le silicium poreux est le mélange de nanocristallites de différentes formes et de petites tailles [2-6]. Il est donc raisonnable de s'attendre à ce que le confinement quantique pourrait être à l'origine de sa photoluminescence.

Pour tenir compte des inhomogénéités cristallines de la couche poreuse, certains auteurs ont tenu compte de l'asymétrie par un modèle de distribution normale logarithmique [7-8]. D'autres ont considéré une distribution gaussienne de la taille des cristallites [9]. Des études par MET [10, 11] montrent l'existence des nanocristallites sphériques (quantum dots : Q<sub>Ds</sub>) et cylindriques (quantum wells : Q<sub>Ws</sub>) dans le silicium poreux de type p. En se basant sur le modèle de confinement quantique, et en considérant une distribution gaussienne de la taille des nanocristallites (sphériques et cylindriques) de diamètre centré autour d'un diamètre moyen. En appliquant le même calcul fait par John et Singh [12], et en se basant sur l'approximation des liaisons fortes, l'énergie de la PL est donnée par :

$$hw = E_g - E_b + \frac{C_{s/c}}{d^{1.39}} \quad \text{.....III-1}$$

Avec, E<sub>g</sub> est le gap du silicium cristallin, E<sub>b</sub> ≈ 0.15eV[12] est l'énergie de liaison excitonique, et C<sub>s/c</sub> (C<sub>s</sub> ou C<sub>c</sub>) est constante ( C<sub>s</sub>=4.57 eV.nm pour les sphères et C<sub>c</sub>=2.89 eV.nm pour les cylindres). Ces nanocristallites cylindriques et sphériques possèdent donc des tailles moyennes d<sub>oc</sub> et d<sub>os</sub> et des écarts quadratiques moyens différents σ<sub>c</sub> et σ<sub>s</sub>. La probabilité totale d'émission tient compte des concentrations des cristallites sphériques et cylindriques respectivement χ<sub>s</sub> et χ<sub>c</sub>, contenus dans la matrice poreuse de silicium. Cette probabilité se retrouve dans l'intensité totale I normalisée de la PL émise par les cristallites sphériques et cylindriques. La distribution gaussienne est donnée par :

$$I = I_c + I_s \quad \text{.....III-2}$$

$$I_c = k_c \chi_c \Delta E^{-3.16} \chi \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{d_{oc}}{\sigma_c} \right)^2 \left( \frac{C_c^{0.72}}{d_{oc}} E^{-0.72} - 1 \right)^2 \right] \quad \text{.....III-3}$$

$$I_s = k_s \chi_s \Delta E^{-3.88} \chi \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{d_{os}}{\sigma_s} \right)^2 \left( \frac{C_s^{0.72}}{d_{os}} E^{-0.72} - 1 \right)^2 \right]$$

**III-5- Modélisation du spectre de la PL en fonction de la température**

Les différentes grandeurs caractérisant une émission de photoluminescence sont la position du maximum de la bande de PL et son intensité intégrée.

### a) Énergie du gap

En général dans les semi-conducteurs, le changement de l'énergie du gap ( $E_g$ ) en fonction de la température est le résultat de deux mécanismes différents:

1- La première contribution est reliée à l'augmentation de la distance interatomique lorsque la température augmente, c'est-à-dire qu'elle est due à une dilatation du réseau qui est reliée à son tour au coefficient d'expansion thermique [13]. Plusieurs calculs théoriques ont montré que l'effet du changement de l'énergie du gap en fonction de la température est linéaire à hautes températures. Par ailleurs, le coefficient d'expansion thermique n'est pas linéaire à basse température.

En effet, dans certaines structures solides de type diamant telles que le Si, il devient négatif dans une certaine gamme de température [14,15], produisant un comportement non linéaire de la variation du gap  $E_g$ . Une loi semi-empirique appelée loi de Varshni [16] décrit bien ce comportement est donné ci-dessous :

$$E_g = E_{g0} - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad [16] \dots\dots\dots \text{III-4}$$

Ou  $E_{g0}$  est l'énergie de gap à 0 K,  $\alpha$  est une constante liée au coefficient d'expansion thermique, et  $\beta$  est une constante proche de la température de Debye.

2- La deuxième contribution est reliée à l'interaction électron-phonon. Cette dernière est dominante à des températures voisinant  $T \approx 100$  K et ayant pour effet une réduction du gap lorsque la température augmente. La loi de Vina décrit plus correctement l'évolution de l'énergie du gap à basse température.

La loi de Vina [17] est donnée par l'expression suivante :

$$E_g = E_{g0} - \frac{\lambda}{\theta} \frac{1}{e^{\frac{T}{\theta}} - 1} \quad [17] \dots\dots\dots \text{III-5}$$

Ou  $E_{g0}$  est l'énergie de gap à 0 K,  $\lambda$  est une constante d'ajustement et  $\theta$  est une constante proche de la température de Debye [18].

### b- Queue de bande « Band tail »

Généralement, l'énergie du gap diminue avec la température, par contre plusieurs études [19-22] montrent que l'évolution de l'énergie en fonction de la température peut être sous forme particulière en « S » (redshift- blueshift- redshift). Cette forme est caractéristique de la localisation des excitons sur des fluctuations de potentiel.

En effet, ce comportement en fonction de la température est le résultat d'une compétition entre les excitons localisés et les excitons délocalisés. A basse température, les excitons sont supposés localisés dans les niveaux dont la distribution s'étend dans la bande interdite du matériau, c'est ce qu'on appelle « des queues de bande ». Lorsque la température augmente le spectre de la PL se déplace vers les hautes énergies. En fait, l'énergie thermique devient alors suffisante pour que les excitons localisés dans la queue de bande accèdent aux bords de la bande excitonique, où ils sont délocalisés (libres) dans le continuum. C'est ce passage de recombinaisons d'excitons localisés dans la bande interdite à des recombinaisons d'excitons délocalisés dans la bande de conduction qui induit le décalage vers le bleu, puis à partir d'une température caractéristique, l'évolution suit la loi classique de Varshni.

Le modèle de « queue de bande » (band tail) est donné par l'équation (III-6) [23] :

$$E_g = E_{g0} - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} - \frac{\sigma^2}{K_B T} \quad [23] \quad \dots\dots\dots\text{III-6}$$

$E_{g0}$  est la valeur de gap à  $T = 0$  K,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes d'ajustement de Varshini,  $\sigma$  représente le degré de l'effet de localisation et  $K_B$  est la constante de Boltzmann.

### c) Intensité de PL

La diminution de l'intensité de PL avec la température est due au transfert des excitons vers des centres non radiatives. En raison de la délocalisation des excitons par effet thermique, les excitons peuvent rapidement atteindre des sites de recombinaisons non radiatives. Ces processus sont généralement plus rapides que les recombinaisons radiatives directes des excitons et ainsi l'intensité de la PL diminue. Il existe deux types de processus de transfert :

- i) le premier est un transfert par effet tunnel [24,25].
- ii) le deuxième est un transfert par dissociation thermique [24] qui est négligeable aux faibles températures.

La variation de l'intensité de PL avec la température est due la présence de ces deux processus d'injection des excitons. L'augmentation de la température pourrait augmenter le processus tunnel [26]. Cependant, la dissociation thermique des excitons augmente avec la température, ce qui favorisent la fuite des excitons de QDs vers QWs de niveaux d'énergie plus faibles [27].

Nous pouvons ajuster la courbe expérimentale de l'intensité intégrée de PL en fonction de l'inverse de la température à l'aide de la loi [28] ci-dessous :

$$I = \frac{A}{\exp\left(\frac{E_1}{K_B T}\right) - 1} + \frac{B}{1 + C \exp\left(\frac{-E_2}{K_B T}\right)} + D \quad [28] \dots\dots\dots \text{III-7}$$

Le premier et le second terme de l'équation représentent respectivement l'excitation par effet Tunnel et dissociation thermique. A, B, C et D sont des constantes.  $E_1$  est l'énergie du phonon assistant l'effet Tunnel,  $E_2$  l'énergie d'activation thermique de dissociation et  $K_B$  la constante de Boltzmann.

### III-6- Conclusion

Dans cette partie nous avons présenté la technique de caractérisation par Photoluminescence utilisée pour analyser nos échantillons les différents résultats expérimentaux obtenus seront détaillées dans la partie suivante.

*Partie 2 :*  
*Résultats et*  
*Discussion*

Dans cette partie, en utilisant la spectroscopie de Photoluminescence (PL) nous allons déterminer les propriétés optiques des échantillons du silicium poreux élaborés par anodisation électrochimique, dont les propriétés morphologiques ont été décrites dans la partie (II-2). Dans un premier lieu, nous analysons les spectres PL du SiP à température ambiante. En second lieu, nous étudions la variation de l'intensité, et l'intensité intégrée de PL dans la gamme de température [10 - 300 K].

### **III-7-Présentation du dispositif expérimental.**

Le dispositif expérimental se compose tout d'abord d'un laser pulsé dont on peut faire changer la longueur d'onde d'émission. Le laser dont nous disposons nous permet d'effectuer des mesures avec une excitation de 447 nm, Le faisceau laser est ensuite acheminé vers l'échantillon par des jeux de miroirs. L'échantillon se trouve sur un porte échantillon pouvant être placé dans un cryostat (pour les études à basse température). La lumière émise converge ensuite via des lentilles vers un monochromateur JOBIN YVON 250mm HR puis un photomultiplicateur. Le signal sortant du photomultiplicateur GaAs associé à une technique de verrouillage standard peut ensuite être analysé via un ordinateur.

Il faut noter que la puissance du laser de 7.66mW a été appliquée sur la surface de l'échantillon.



**Figure (III-3) : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la photoluminescence**

### III-8- Photoluminescence du Silicium Poreux.

#### III-8-1- Evolution des spectres de photoluminescence en fonction du temps d'anodisation.

Tous les échantillons ont montrés une PL visible à la température ambiante. La figure (III-4) montre le spectre PL d'un échantillon de silicium de type P élaboré à une densité de courant fixés à  $15\text{mA} / \text{cm}^2$ ,  $[\text{HF}]=20\%$  et pendant des temps de gravure variant de 60s à 240s.

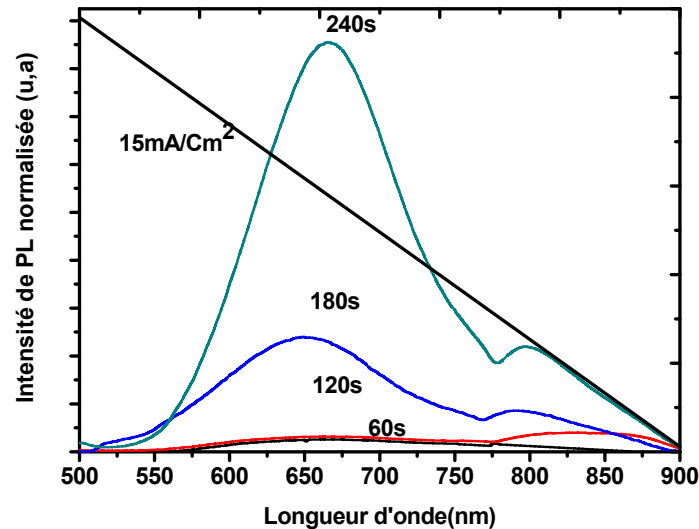


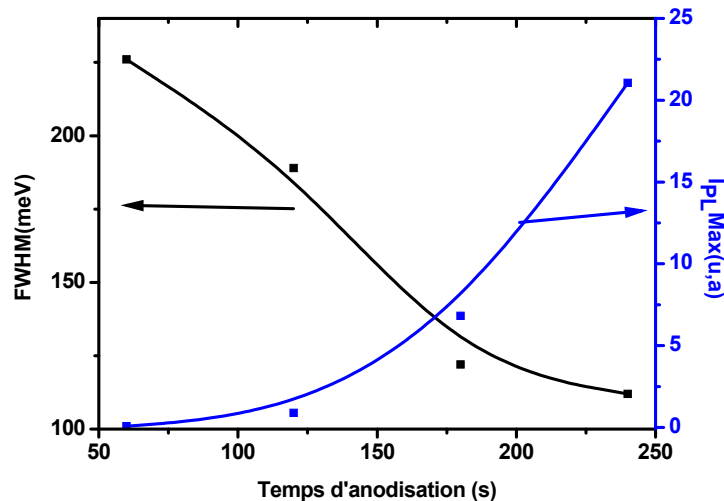
Figure (III-4) : Evolution des spectres de PL de SiP type P en fonction du temps d'anodisation.

La figure (III-4) montre une large bande qui varie de 550nm et 780nm, diminue dans le temps avec un pic de 668nm et une largeur à mi-hauteur (FWHM) réduite de 226 à 112 meV, avec une augmentation d'intensité PL de 0,07 à 21,06 (u,a) pour un temps d'anodisation varie de 60s à 240s. La largeur de cette bande PL est attribuée à la large distribution des tailles des nanocristallites de silicium qui constituent la couche poreuse. Le spectre intense est caractérisé par un maximum à l'énergie 1.86 eV et une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 112 meV.

**Tableau (III-1) :** Les paramètres optimisés correspondant aux courbes théoriques, d'échantillons de silicium poreux préparés à différents temps d'anodisations et de densité de courant de 15 mA / cm<sup>2</sup>.

Echantillons	Temps d'anodisation (s)	$\lambda_{Pic}(nm)$	FWHM (meV)	$I_{PLMax}(u,a)$	$E_g(eV)$
A1	60	628	226	0.07	1.96
A2	120	666	189	0.89	1.86
A3	180	652	122	6.81	1.91
A4	240	668	112	21.06	1.86

La figure (III-5) ci-dessous montre la variation de l'intensité PL et la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction du temps d'anodisation.

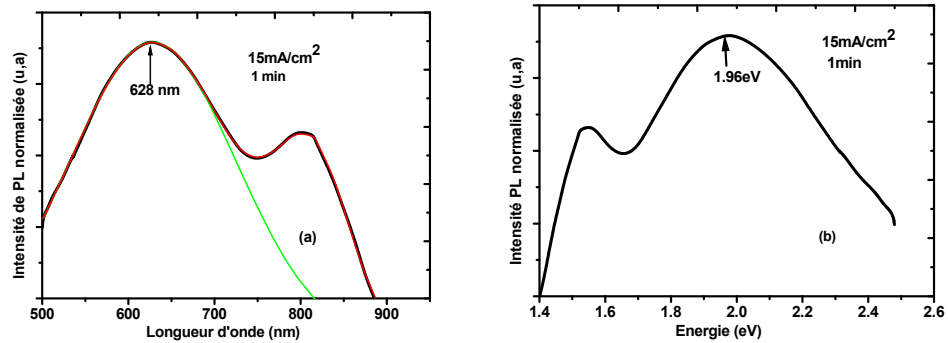


**Figure (III-5) : La variation de l'intensité PL et la largeur à mi-Hauteur (FWHM) en fonction du temps d'anodisation**

A partir de la figure (III-5) nous remarquons que la largeur à mi-hauteur des spectres PL décroît en fonction du temps d'anodisation. Sachant que l'épaisseur de la couche poreuse augmente en fonction du temps d'anodisation alors en déduit que la largeur à mi-hauteur décroît, et l'intensité de PL croît en fonction de l'épaisseur de la couche poreuse. Ceci est dû à la diminution des tailles de nanocristallites. Cependant en remarque que l'intensité de PL croît en fonction du temps d'anodisation.

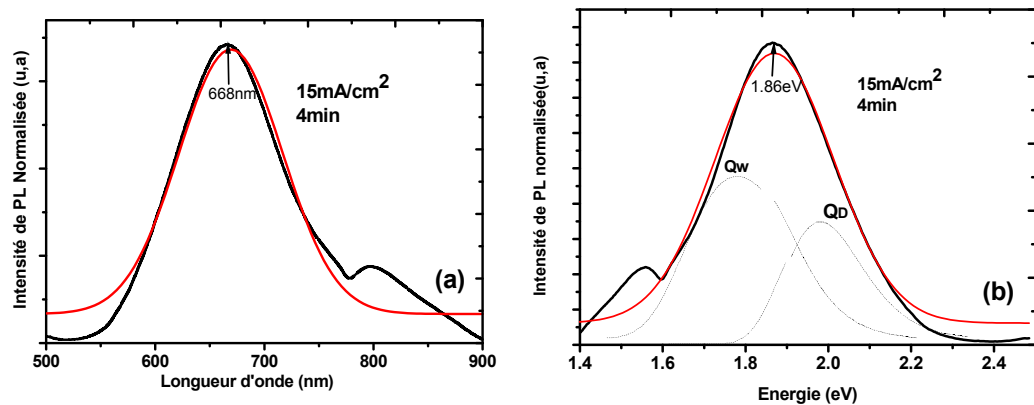
Pour une meilleure compréhension des phénomènes qui se produisent au niveau des nanocristallite nous avons analysé les spectres PL des échantillons (A1) et (A4).

Les spectres PL des échantillons choisis sont présentés dans les figures (III-6) et (III-7) ci-dessous :



**Figure (III-6) : Spectre PL de l'échantillon A1**

**(a) : en fonction de la longueur d'onde. (b) : en fonction de l'énergie.**



**Figure (III-7) : Spectre PL de l'échantillon A4**

**(a) : en fonction de la longueur d'onde. (b) : en fonction de l'énergie.**

A partir des figures (III-6) et (III-7). Nous remarquons que le Pic du spectre de PL décale vers la basse énergie en fonction du temps d'anodisation. Plusieurs études ont montrés que l'oxydation du silicium poreux induit une augmentation de la photoluminescence car après la rupture des liaisons Si-H, l'oxygène pénètre dans la couche poreuse et oxyde les cristallites de silicium, d'où la réduction de la taille des nanocristallites et le décalage du spectre de photoluminescence vers les hautes énergies (« blueshift ») [29,30].

Par contre, d'autres études ont montrés que l'oxydation du silicium poreux provoque un décalage du spectre de la photoluminescence vers les basses énergies (« Redshift ») [31,32].

Dans le cas obtenu dans notre travail et présenté dans les figures (III-6b et III-7b) de l'intensité PL en fonction de l'énergie dans le premier spectre on a  $E_g=1.96\text{eV}$  pour 1min temps d'anodisation mais pour un temps d'anodisation de 4min on a  $E_g=1.86\text{eV}$ . Les figures (III-6a et III-7a) montrent les spectres expérimentaux de PL du silicium poreux et leurs ajustements par le modèle théorique, et la position du pic obtenu dans 628nm pour le temps de 1min et de 668nm pour un temps d'anodisation de 4min.

D'après [10,11] il existe des nanocristallites sphériques (quantum dots :  $Q_{Ds}$ ) et cylindriques (quantum wells :  $Q_{Ws}$ ) dans le silicium poreux de type p.

Ces nanocristallites vu ses dimensions nanométriques peuvent jouer le rôle de pièges de confinement quantique des porteurs photo-crées. Nous remarquons un bon accord entre les deux profils théorique et expérimental figures (III-6a et III-7a). La contribution des  $Q_{Ds}$  à la photoluminescence est du côté des hautes énergies tandis que la contribution des  $Q_{Ws}$  est du côté des basses énergies. Il est intéressant de noter que la diminution de la taille des nanocristallites ne s'accompagne pas nécessairement d'un décalage du spectre de PL vers les hautes énergies [1] puisque la diminution de la taille peut s'accompagner d'une augmentation de la concentration des  $Q_{Ws}$ , ce qui peut entraine un décalage du spectre de PL vers les basses énergies. Dans le cas présent c'est un petit décalage vers les basses énergies de la même bande. Figures (III-6b et III-7b).

### III-8-2- Evolution des spectres de photoluminescence en fonction de la densité de courant d'anodisation.

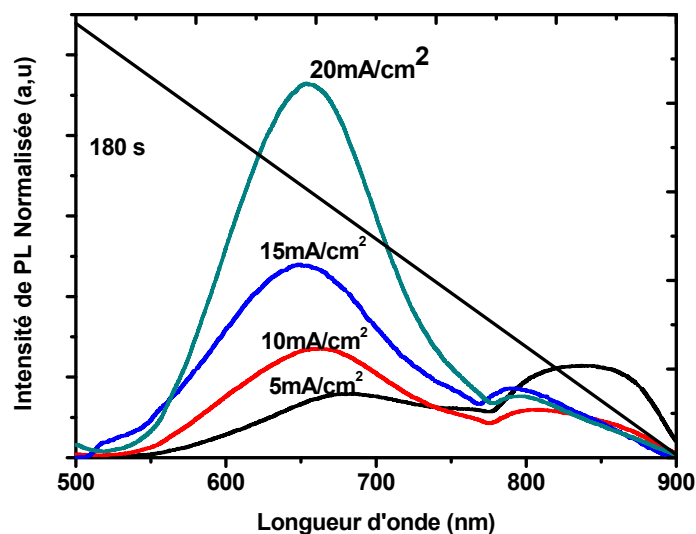


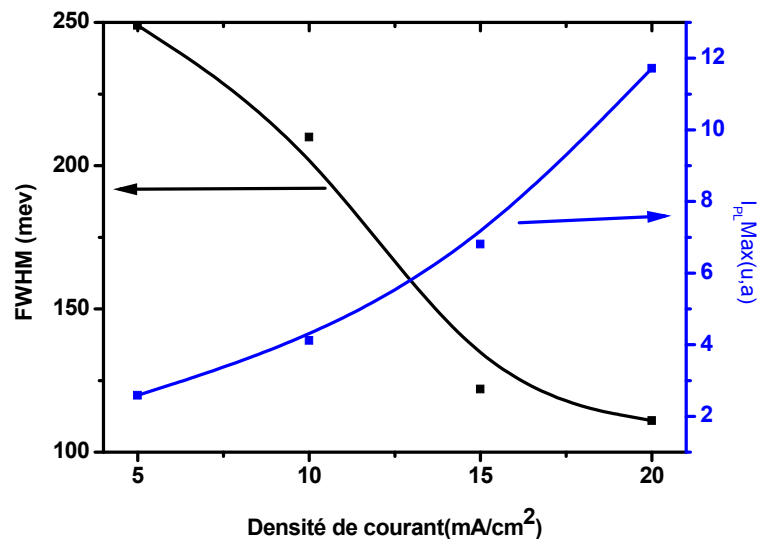
Figure (III-8) : Evolution des spectres de photoluminescence des couches poreuses de type P préparés à différents densités de courant.

La figure (III-8) montre les spectres PL des échantillons de type P obtenues à partir d'un attaque électrochimique à différente densité de courant 5 , 10, 15 et 20 mA / cm<sup>2</sup> , et un temps d'anodisation fixé à 180s . Nous remarquons que l'augmentation de la densité de courant d'anodisation conduit à l'augmentation de l'intensité PL qui passe de 2, 59 (u,a) pour J=5mA/cm<sup>2</sup> à 11,72 (u,a) pour J=20mA/cm<sup>2</sup> . Nous remarquons aussi que le lob secondaire est très important lorsque J=5mA/cm<sup>2</sup> et sa valeur diminue en fonction que la densité d'anodisation augmente.

**Tableau (III-2) :** Les paramètres optimisés correspondant aux courbes théoriques, d'échantillons de silicium poreux préparés à différents densités de courant d'anodisations et de temps d'anodisation de 180s.

Echantillons	Densité de courant (mA/Cm <sup>2</sup> )	$\lambda_{Peak}(nm)$	FWHM (meV)	$I_{PLMax}(u,a)$	$E_g(eV)$
B1	5	682	249	2.59	1.81
B2	10	665	210	4.12	1.87
B3	15	652	122	6.81	1.91
B4	20	655	111.	11.72	1.90

La figure (III-9) montre la variation de l'intensité PL et la largeur à mi-Hauteur (FWHM) en fonction de la densité de courant d'anodisation.

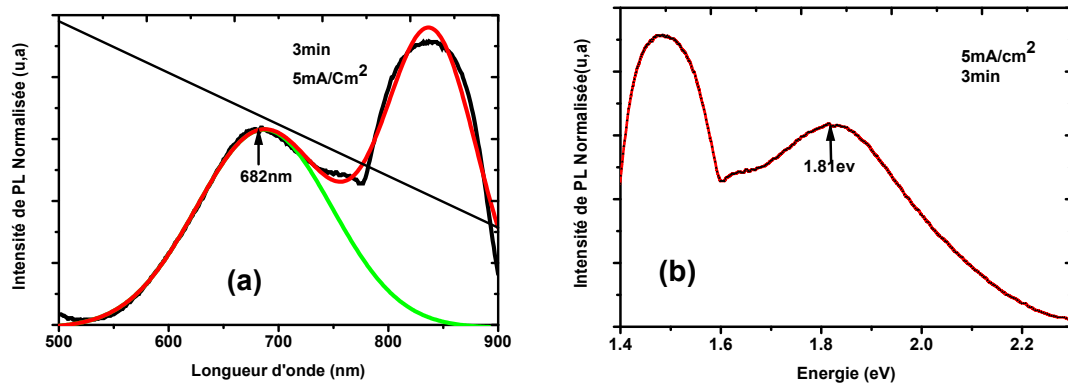


**Figure (III-9) :** La variation de l'intensité PL et la largeur à mi-Hauteur (FWHM) en fonction de la densité de courant d'anodisation.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) diminue en fonction de la densité de courant ceci est du à l'augmentation de la porosité donc l'augmentation de l'intensité de PL.

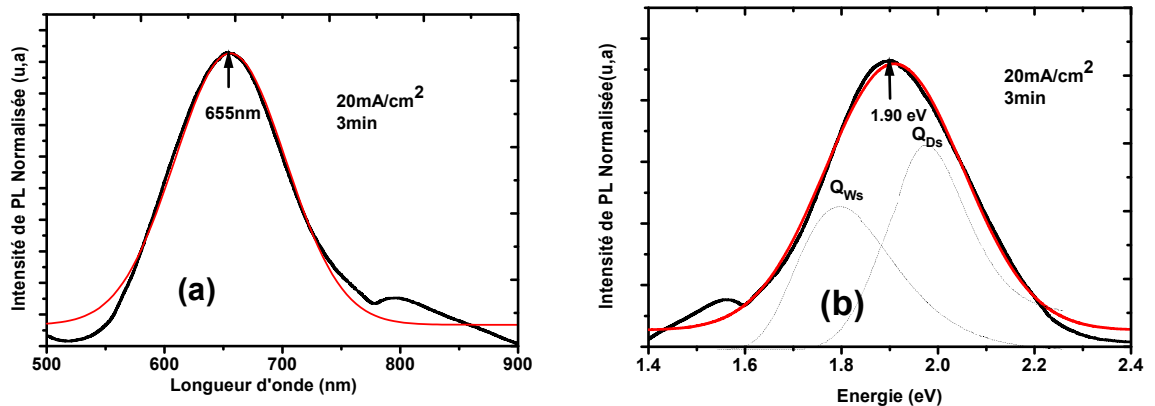
A fin de mieux comprendre, nous avons analysé les échantillons (B1) et (B4) en détail. Les spectres de ces deux échantillons sont séparés dans les figures (III-10) et (III-11) respectivement.

Les spectres PL similaires aux échantillons choisis sont présentés dans les figures (III-10 et III-11).



**Figure (III-10) : Spectre PL de l'échantillon (B1)**

(a) : en fonction de la longueur d'onde. (b) : en fonction de l'énergie.



**Figure (III-11) : Spectre PL de l'échantillon (B4)**

(a) : en fonction de la longueur d'onde. (b) : en fonction de l'énergie.

Nous remarquons, D'après les figures (III-10) et (III-11) que le maximum de la courbe de PL décale vers les hautes énergies en fonction de la densité de courant ceci est expliqué comme suit :

L'augmentation de la densité de courant produit la croissance de la porosité donc l'oxygène pénètre dans la couche poreuse et oxyde les cristallites de silicium, d'où la réduction de la taille des nanocristallites et le décalage du spectre de photoluminescence vers les hautes énergies (« blueshift ») [29,30].

Dans le cas obtenu dans le deuxième résultat de notre travail qui est présenté dans les figures (III-10b et III-11b) de l'intensité PL en fonction de l'énergie dans le premier spectre on a  $E_g=1.81\text{eV}$  pour  $5\text{mA/cm}^2$  courant d'anodisation mais pour une densité de courant d'anodisation de  $20\text{mA/cm}^2$  on a  $E_g=1.90\text{eV}$ , donc le décalage vers les hautes énergies dans la même bande. Les figures (III-10a) et (III-11a) montrent les spectres expérimentaux de PL du silicium poreux et leurs simulations par des gaussiens, et la position du pic obtenu dans  $682\text{nm}$  pour une densité de courant de  $5\text{mA/cm}^2$  et de  $655\text{nm}$  pour une densité de courant d'anodisation de  $20\text{mA/cm}^2$ . Nous remarquons un bon accord entre les deux profils théorique et expérimental figures (III-10a) et (III-11a). La contribution des  $Q_{Ds}$  à la photoluminescence est du côté des hautes énergies tandis que la contribution des  $Q_{Ws}$  est du côté des basses énergies.

### III-8-3- Etude de la photoluminescence à basse température.

Ce paragraphe est consacré à l'étude de l'évolution de la bande de PL en fonction de la température, dans le but d'identifier la nature des niveaux d'énergie qui sont à l'origine de cette PL et de comprendre les mécanismes de recombinaisons radiatives qui participent à cette PL. Nous avons étudié la variation de l'intensité, et l'intensité intégrée tout en fonction de la température dans la gamme [10 – 300 K].

L'échantillon étudié est de type N(100), élaboré sous ces conditions :  $[\text{HF}]=16\%$ ,  $t=3\text{min}$  et  $j=20\text{mA/cm}^2$ .

#### III-8-3-1- Evolution des intensités PL en fonction de la température.

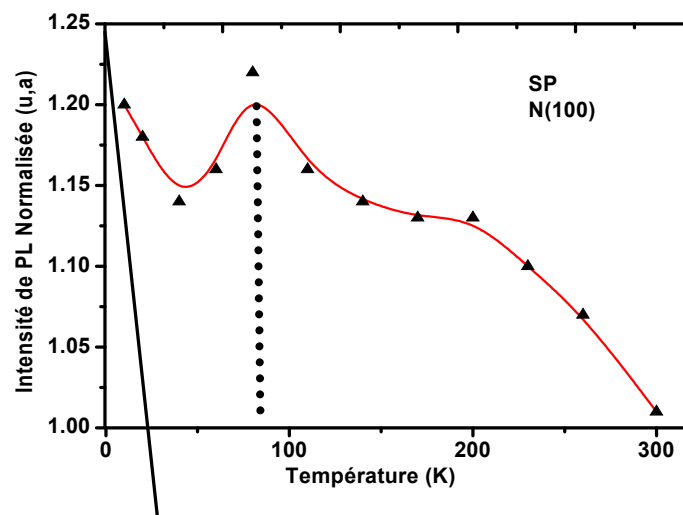


Figure (III-12): Evolution des intensités de PL en fonction de la température d'une couche de SiP élaborée sur un substrat de type N(100).

- i- Aux basses températures ( $T < 50\text{K}$ ), la diminution de  $I_{\text{PL}}$  en fonction de l'augmentation de la température est attribuée au transfert des excitons vers les états de plus basses énergies de façon non radiative par activation thermique.
- ii- Alors que l'augmentant de l'intensité de PL dans la gamme de température de ( $50 \text{ K} \leq T \leq 80\text{K}$ ) indique que les excitons sont piégés dans les états localisés les plus bas sont activés thermiquement vers les états supérieurs puis se recombinent radiativement et engendrent une augmentation de l'intensité  $I_{\text{PL}}$  [33].
- iii- Aux températures ( $T \geq 80\text{K}$ ) plus élevées, l'activation thermique devient plus importante dominante et les excitons localisés deviennent libres et peuvent diffuser de façon non radiative dans la structure conduisant à une diminution de l'intensité de PL [33].
- iv- Dans la même figure on remarque l'apparition d'un pic d'intensité de PL à une température caractéristique  $T_M = 80\text{K}$ .

### III-8-3-2- L'intensité de PL en fonction de l'inverse de la température.

D'après D. Zhao et al et G.E.Weng et al Il existe deux types de processus de transfert :

- i) Le premier est un transfert par effet tunnel [25,34].
- ii) Le deuxième est un transfert par dissociation thermique [34] qui est négligeable aux faibles températures.

Mais ont montrés que la variation de l'intensité de PL avec la température est due à la présence de ces deux processus d'injection des excitons.

S. Ten et al ont montrés que l'augmentation de la température pourrait augmenter le processus tunnel [26]. Cependant, Jin Hua et al confirment que la dissociation thermique des excitons augmente avec la température, ce qui favorisent la fuite des excitons de  $Q_{\text{Ds}}$  vers  $Q_{\text{Ws}}$  de niveaux d'énergie plus faibles [35].

Dans la figure (III-12), nous représentons l'intensité intégrée de PL en fonction de l'inverse de la température. En tenant compte de ces deux processus de transfert, nous avons ajusté la courbe expérimentale à l'aide du model de deux énergies ce model empirique présenté par l'équation (III-8) ci-dessous [36] :

$$I_{PL}(T) = \frac{I_{PL}(0)}{[1 + a_1 \exp(-\frac{e_1}{kT})]^2} \times (1 + \frac{A}{[1 + \frac{1}{a_2} \times \exp(\frac{e_2}{kT})]}) \dots\dots\dots\text{III-8}$$

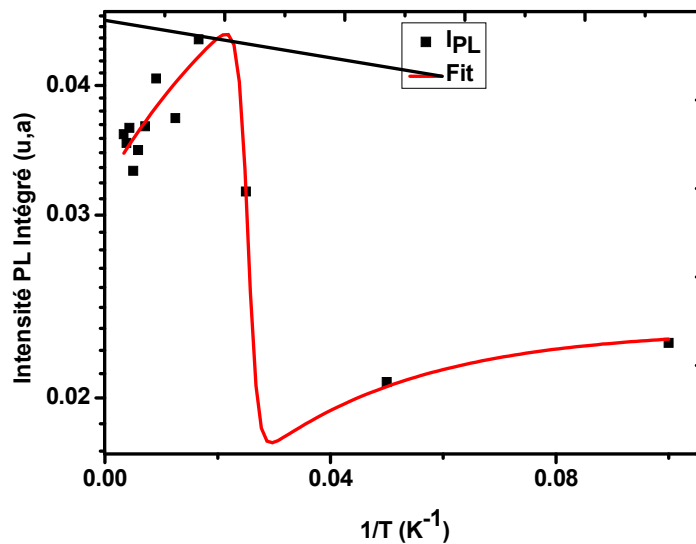
$e_1$  : Première énergie d'activation thermique .

$e_2$  : Deuxième énergie d'activation thermique .

$A, a_1$  et  $a_2$ : Les paramètres de fixation

$I_{PL}$  : L'intensité PL.

Les différents valeurs trouvé sont présentés dans le tableau suivant :



**Figure (III-13):**Variation de l'intensité intégrée de PL en fonction de l'inverse de la température

**Tableau (III-3) :** Les valeurs obtenues des paramètres de l'équation

$I_{PL}$	0.0232
$a_1$	0.4046
$e_1$	$36.6044 * 8.33E-5 = 3.05\text{meV}$
$A$	1.7293
$e_2$	$1205.8422 * 8.33E-5 = 100.44\text{meV}$
$a_2$	$1.1545E13$

D'après les résultats on remarque que l'énergie d'activation thermique d'un certain niveau d'énergie est différente à celle d'autre niveau. Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation du processus Tunnel avec l'augmentation de la température [26]. On peut connaître aussi l'énergie d'activation thermique des phonons dans le silicium poreux.

**III-9- Conclusion :** Dans cette partie nous avons montré que :

- L'intensité PL augmente avec le temps d'anodisation, tandis que la largeur à mi-hauteur (FWHM) diminue.
- La contribution des  $Q_{DS}$  est du côté basse énergie tandis que  $Q_{WS}$  du côté haute énergie
- L'intensité PL augmente avec la densité de courant d'anodisation, tandis que la largeur à mi-hauteur (FWHM) diminue.
- La contribution des  $Q_{DS}$  est du côté haute énergie tandis que  $Q_{WS}$  du côté basse énergie.
- L'énergie d'activation thermique des niveaux d'énergies est différente.

*Partie 3:*  
*Dispositif*  
*Expérimental*  
*« Ellipsométrie*  
*Spectroscopique »*

### III-10- Ellipsométrie spectroscopique

#### III-10- 1. Principe

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode d'analyse optique de surface très sensible permettant de sonder à différentes échelles et à différentes énergies les propriétés physiques et morphologiques d'un échantillon plan. Elle connaît un essor important depuis une centaine d'années [37] et particulièrement ces vingt dernières années avec l'informatique moderne. La technique permet d'obtenir des informations sur la surface d'un échantillon massif, sur le volume d'un film mince ou encore sur les interfaces. L'ellipsométrie présente l'avantage d'être très simple et rapide à mettre en œuvre, d'être non destructive, de permettre des suivis in-situ et en temps réel et d'être applicable à une très large gamme d'échantillons. La technique de mesure est présentée dans son ensemble dans l'ouvrage de référence de R. M. A. Azzam et N. M. Bashara [38].

Le principe de la technique repose sur la mesure du changement de l'état de polarisation [39] d'un faisceau lumineux après réflexion sur une surface. C'est de ce principe que découle la très grande sensibilité de la mesure ainsi que sa large gamme d'utilisation. Ainsi, un ellipsomètre ne mesure physiquement que deux paramètres : l'état de polarisation de la lumière et l'intensité du rayonnement réfléchi. Les paramètres physiques de l'échantillon analysé sont issus de modèles des interactions onde-matière.

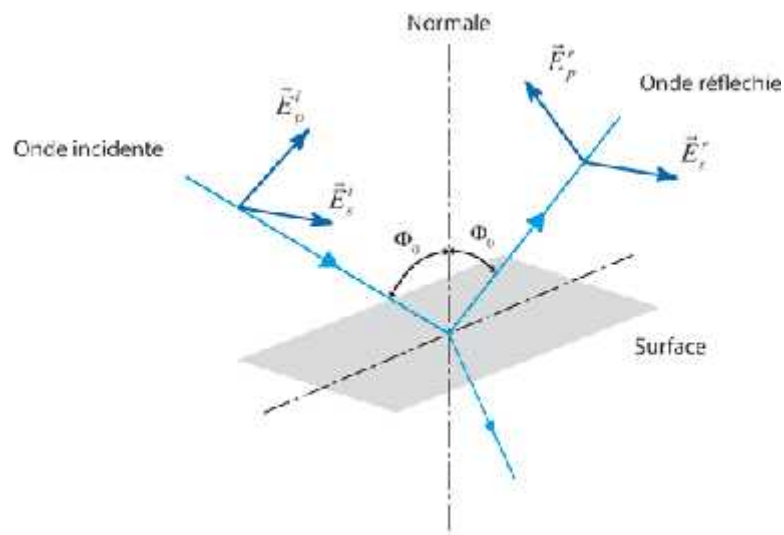


Figure (III-14) : Réflexion des axes de polarisation à la surface.

Considérons le cas de la figure (III-14) représentant une onde plane rencontrant une surface avec un angle d'incidence  $\Phi_0$ . Une partie de l'onde est transmise ou absorbée et une partie est réfléchiée par la surface.

Le champ électrique  $E^i$  peut être décomposé suivant un axe  $E_p$  parallèle au plan d'incidence et un axe  $E_s^i$  perpendiculaire au plan d'incidence [40]. Le champ électrique après réflexion ( $E^r$ ) peut être représenté par le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle  $r_p$  et une polarisation perpendiculaire  $r_s$  :

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = |r_p| e^{j\delta_p} \text{ et } r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = |r_s| e^{j\delta_s} \dots\dots\dots\text{III-9}$$

Les coefficients de réflexion sont des grandeurs complexes. Leur module  $|r|$  représente la modification de l'amplitude de la composante du champ électrique et leur phase  $\delta$  le retard introduit par la réflexion.

En pratique, la quantité mesurée est le rapport entre le coefficient parallèle et le coefficient perpendiculaire que l'on écrit en ellipsométrie de la manière suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{j(\delta_p - \delta_s)} = \tan\Psi e^{j\Delta} \dots\dots\dots\text{III-10}$$

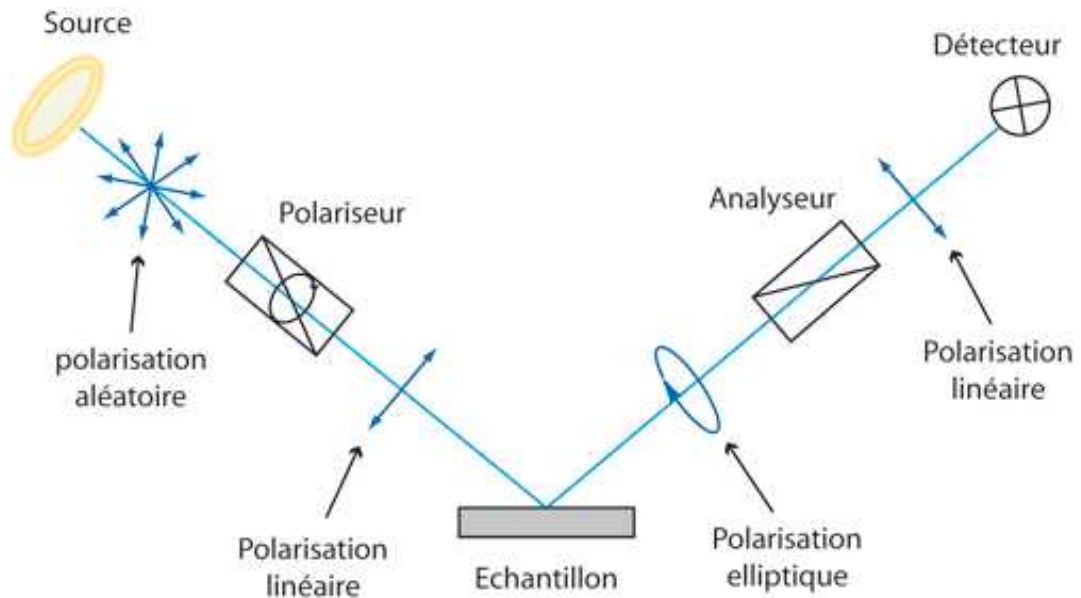
On appelle donc « angles ellipsométriques » les paramètres  $\Psi$  et  $\Delta$  qui représentent respectivement l'amplitude réfléchiée du champ et la différence de phase après réflexion. Après réflexion d'une onde plane sur une surface, l'extrémité du vecteur du champ électrique décrit généralement une ellipse dont l'ellipticité est décrite par  $\Psi$  et l'angle de rotation par  $\Delta$  [40].

Les deux paramètres peuvent être mesurés de manière indépendante et absolue, aucune référence n'est nécessaire.

Il existe deux grandes catégories de montage ellipsométrique qui comportent quatre éléments essentiels : une source lumineuse, un polariseur, un analyseur et un détecteur. L'ellipsométrie à extinction comporte un compensateur entre le polariseur et l'échantillon orienté de manière à obtenir une polarisation rectiligne après réflexion. On recherche alors la position angulaire de la polarisation avec l'analyseur par l'extinction du signal.

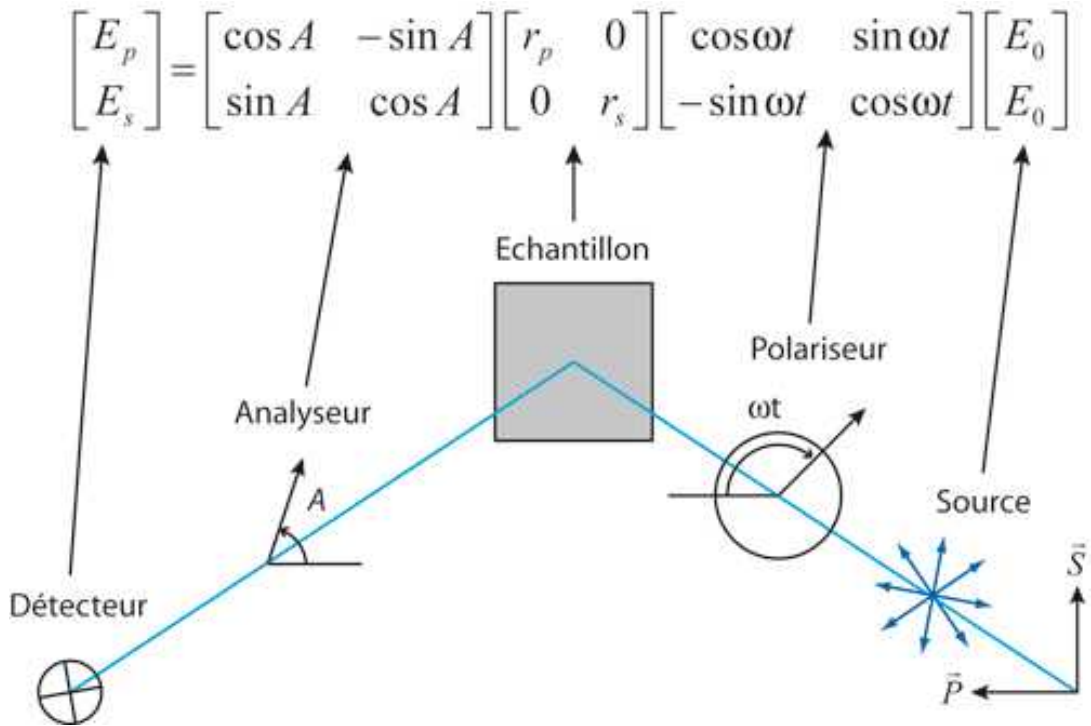
Le couple  $(\Psi, \Delta)$  est donné par les orientations du polariseur, de l'analyseur et du compensateur. Cette méthode est lente et présente l'inconvénient de travailler toujours au minimum du signal.

L'ellipsométrie à modulation de phase permet des mesures rapides sur un large domaine spectral. La présence d'éléments en rotation implique quelques précautions quant au parfait alignement optique des composants. L'appareil de mesure utilisé dans cette étude est un montage à modulation par polariseur tournant ; c'est pourquoi son principe est décrit de manière sommaire dans ce qui suit.



**Figure (III-15) : États de polarisation après les différents éléments d'un ellipsomètre à modulation par polariseur tournant.**

Les différents états de polarisation du faisceau dans un montage ellipsométrique à modulation par polariseur tournant sont représentés de manière schématique sur la figure (III-15). La source fournit une lumière polarisée aléatoirement. La polarisation devient rectiligne après que le faisceau traverse le polariseur et elliptique après réflexion sur la surface de l'échantillon. Enfin, elle redevient linéaire après l'analyseur. La position angulaire de l'analyseur étant fixe, il n'est pas nécessaire de disposer d'un détecteur insensible à la polarisation ce qui permet de placer le spectromètre (qui modifie la polarisation du faisceau) entre l'analyseur et le détecteur.



**Figure (III-16) : Influence des différents éléments d'un ellipsomètre à modulation par polariseur tournant sur la polarisation du faisceau.**

L'état de polarisation du faisceau peut être décrit après chaque élément par le système matriciel de Jones [39] comme le représente la figure (III-16). Après linéarisation, l'intensité détectée peut s'écrire sous la forme suivante :

$$I = \left| \vec{E}_r \right|^2 = I_0(1 + \alpha \cos 2\omega t + \beta \sin 2\omega t) \dots \dots \dots \text{III-11}$$

Avec :  $\alpha = \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 A}{\tan^2 \Psi + \tan^2 A} \dots \dots \dots \text{III-12}$

$$\beta = 2 \cos \Delta \frac{\tan \Psi - \tan A}{\tan^2 \Psi + \tan^2 A} \dots \dots \dots \text{III-13}$$

$$I_0 = \frac{|r_s|^2 |E_0|^2}{2} \cos^2 A (\tan^2 \Psi + \tan^2 A) \dots \dots \dots \text{III-14}$$

Ainsi, dans ce système, les coefficients ellipsométriques  $\alpha$  et  $\beta$  ne sont pas fonctions de l'intensité de la lampe ce qui permet de s'affranchir de toute mesure de référence. Les paramètres ellipsométriques sont alors exprimés sous la forme suivante :

$$\tan\Psi = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \tan A \dots \dots \dots \text{III-15}$$

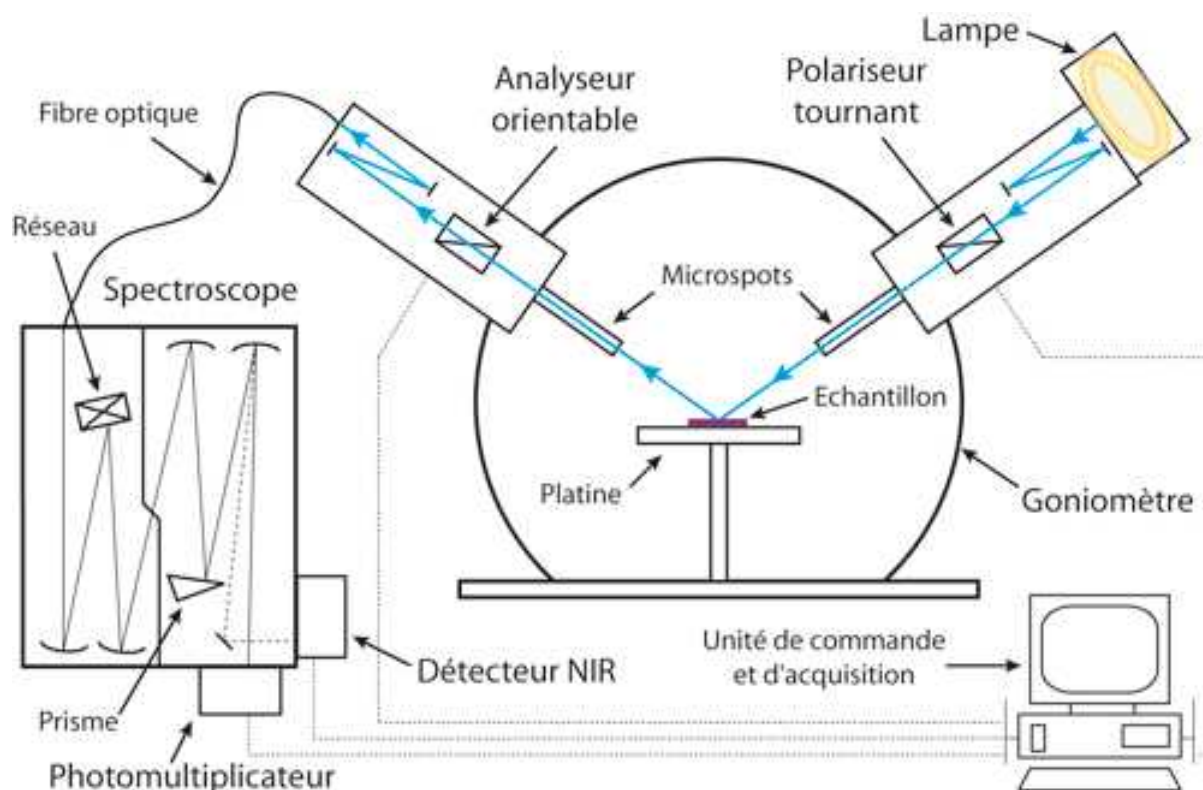
$$\cos\Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \dots \dots \dots \text{III-16}$$

Le signal détecté, échantillonné et intégré par quart de période (sommation Hadamard), permet de remonter directement à  $\alpha$  et  $\beta$  (et  $I_0$ ). On obtient alors aisément  $\tan\Psi$  et  $\cos\Delta$ .

### III-10-2- Appareillage et protocole

L'appareil utilisé dans cette étude est un ellipsomètre SOPRA à modulation par polariseur tournant. Il est constitué d'un bras polariseur intégrant la source lumineuse, une lampe xénon-néon et d'un bras analyseur. Ils sont montés sur un goniomètre permettant de réaliser des mesures multi-angles [41]. Polariseur et analyseur sont montés sur des moteurs pas-à-pas. Les bras disposent à leurs extrémités de lentilles convergentes (microspots) permettant d'obtenir un faisceau focalisé d'une centaine de micromètres de diamètre pour des mesures sur des dispositifs.

L'analyse en énergie est réalisée au moyen d'un spectroscopie et d'un photomultiplicateur. L'appareil est également équipé d'un détecteur proche-infrarouge (NIR, Near InfraRed) permettant d'étendre le spectre mesuré jusqu'à une longueur d'onde de 1,8  $\mu\text{m}$ . Les mesures sont acquises via le logiciel GESPAC v7.99 (Sopra-SA) et sont modélisées avec le logiciel WINELLI v4.07 (Sopra-SA).



**Figure (III-17) : Représentation schématique de l'ellipsomètre SOPRA employé pour l'étude des films minces élaborés.**

La figure (III-17) représente de manière schématique l'ellipsomètre employé pour l'étude des films minces élaborés. La lumière émise par la source est focalisée via deux miroirs avant de traverser le polariseur tournant à 3 Hz pour toutes nos mesures. Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau traverse l'analyseur et est focalisé vers une fibre optique qui le conduit jusqu'au spectroscope. Celui-ci sélectionne la longueur d'onde à mesurer et transmet le faisceau au détecteur approprié.

Pour toutes les mesures présentées dans ces travaux, les mesures ellipsométriques post dépôt sont spectroscopiques : les revêtements sont sondés dans une gamme de longueurs d'onde allant de 240 nm à 840 nm avec des pas de 3 à 10 nm selon l'épaisseur de la couche. Les mesures sont réalisées à un angle d'incidence  $\Phi$  de  $78^\circ$  et le faisceau n'est pas focalisé (pas d'utilisation des microspots). Le temps d'intégration est variable de manière à compter  $2 \cdot 10^6$  coups sur le photomultiplicateur pour chaque point de mesure. Il ne peut néanmoins excéder 10 s. Une mesure de bruit est réalisée avant chaque mesure.

**III-10-3- Modélisation des mesures**

Le calcul des paramètres ellipsométriques s'effectue à l'aide du produit matriciel décrivant la propagation de la lumière dans le système étudié : air ambiant, film mince et substrat. Il est nécessaire d'émettre un certain nombre d'hypothèses de départ quant aux profils d'indice de réfraction et de coefficient d'absorption ainsi que sur les valeurs d'épaisseur du revêtement à analyser (les paramètres du substrat étant connus). Ces paramètres de départ sont alors ajustés de manière à minimiser l'écart avec la mesure.

Les profils d'indices de réfraction et de coefficient d'absorption sont décrits pour les matériaux étudiés ici par une loi de CAUCHY :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \dots\dots\dots\text{III-17}$$

$$k(\lambda) = \frac{D}{\lambda} + \frac{E}{\lambda^3} + \frac{F}{\lambda^5} \dots\dots\dots\text{III-18}$$

Où  $\lambda$  est exprimé en  $\mu\text{m}$ .

Pour un empilement simple, une seule couche mince, l'épaisseur est :

$$c_1 = \frac{\lambda\beta_1}{2\pi n_1 \cos\Phi} \dots\dots\dots\text{III-19}$$

La régression est donc réalisée en itérant les paramètres  $A, B, C, D, E, F$  et  $e$ .

Les modèles peuvent être complétés par d'autres paramètres comprenant des mélanges, des gradients de propriété, de la rugosité, de la porosité, des pics d'absorption et des interfaces [42-46].

III-10-4- Procédure de traitement des spectres

L'ellipsométrie est une mesure optique indirecte. La grandeur  $\rho$  mesurée est une fonction des paramètres de l'échantillon (épaisseurs, constantes optiques, etc). Il est alors nécessaire de résoudre le problème de la modélisation inverse des données mesurées pour estimer les valeurs des paramètres de l'échantillon. Cette procédure peut être divisée en quatre étapes, comme illustré dans Figure (III. 18).

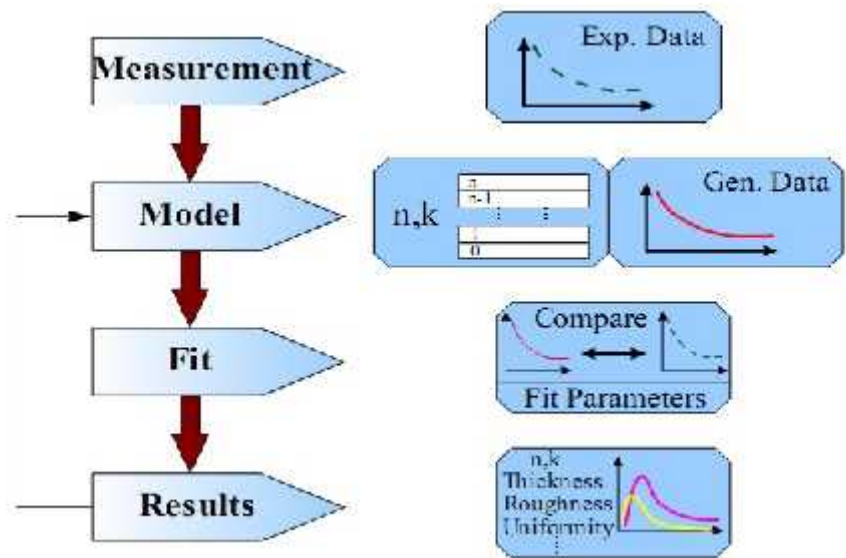


Figure (III-18) : Diagramme descriptif de la procédure de traitement des données ellipsométriques [47].

*Partie 4:*

*Résultats et*

*Discussion*

L'ellipsométrie est une technique de mesure extrêmement sensible qui utilise la lumière polarisée pour caractériser des films minces, des surfaces et la microstructure des matériaux, y compris sous forme de multi-couches.

Des mesures ellipsométriques ont été effectuées sur le substrat de Silicium Poreux pour une angles d'incidence de  $78^\circ$  dans la gamme spectrale 250-2000 nm en utilisant l'ellipsomètre de GES 5 Sopra piloté par le logiciel WinElli-II.

### III-11- Dispositif expérimental utilisé



**Figure (III-19) : Photo réel du Ellipsométrie GES 5 Sopra utilisé dans notre travail**

La figure (III-19) montre l'ellipsomètre spectroscopique « GES5 » utilisé dans notre travail, cet ellipsomètre est assisté par un ordinateur et piloté par le logiciel WinElli-II.

Ce travail a été effectuée au laboratoire de **photovoltaïque** de technopole de bordj cedria a **Tunis**.

### III-12- Caractérisation par Ellipsométrie spectroscopique:

Les propriétés du SiP dépendent des conditions d'anodisation. L'épaisseur et la porosité dépendent respectivement du temps de gravure et de la densité de courant appliquée.

#### III-12-1- Model optique utilisé

Pour extraire l'épaisseur d'une couche de silicium poreux par ellipsométrie spectroscopique, un modèle optique doit être choisi, ainsi que les données calculées doivent suivre les spectres expérimentaux.

Dans l'application de logiciel EMA, nous avons utilisé un modèle multi- couche, alors que le premier mélange de la couche (Air / SiO<sub>2</sub>), tandis que la seconde couche est (Si/ Air). Comme il est indiqué dans la figure (III-20), une forte amélioration de la qualité en forme a été observée.

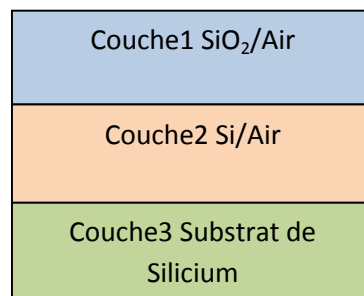


Figure (III-20) : Model optique utilisé

#### III-12-2- Mesure de l'épaisseur

Nous avons mesuré les épaisseurs des échantillons série A (voir tableau (I-1)). Les figures (III-21) et (III-22).représentent respectivement les spectres ellilpsométriques des échantillons A2 et A3.

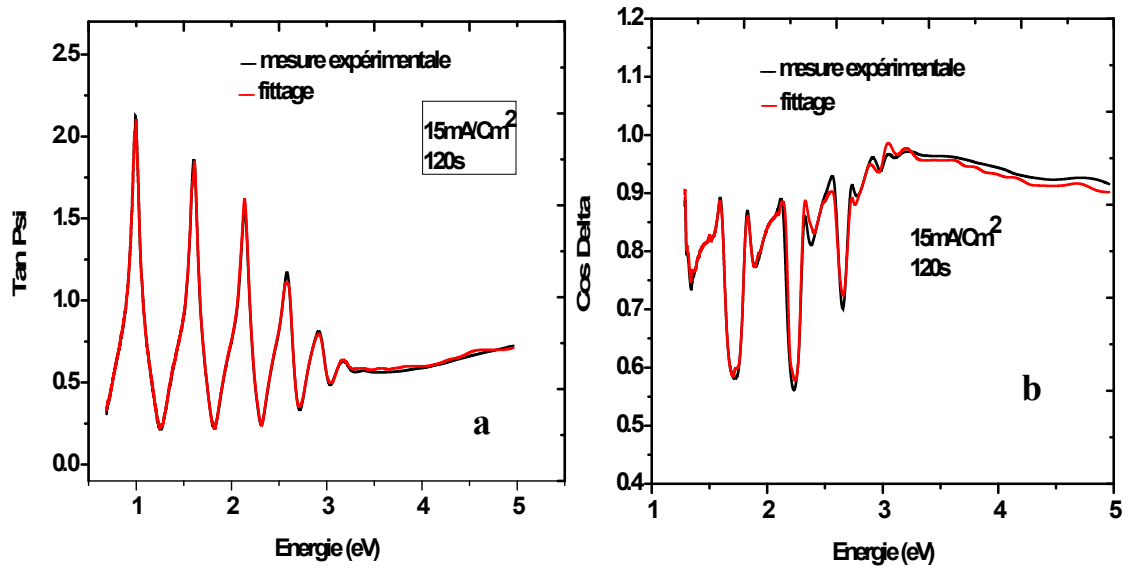


Figure (III-21) : Spectres ellipsométrique de l'échantillon A2. (a) :tan Psi ,(b) : Cos Delta

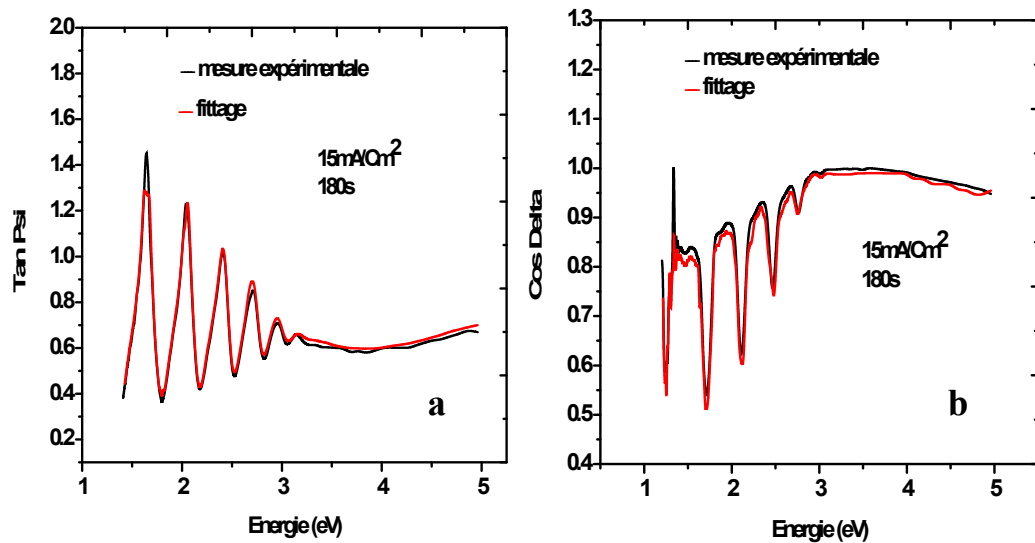


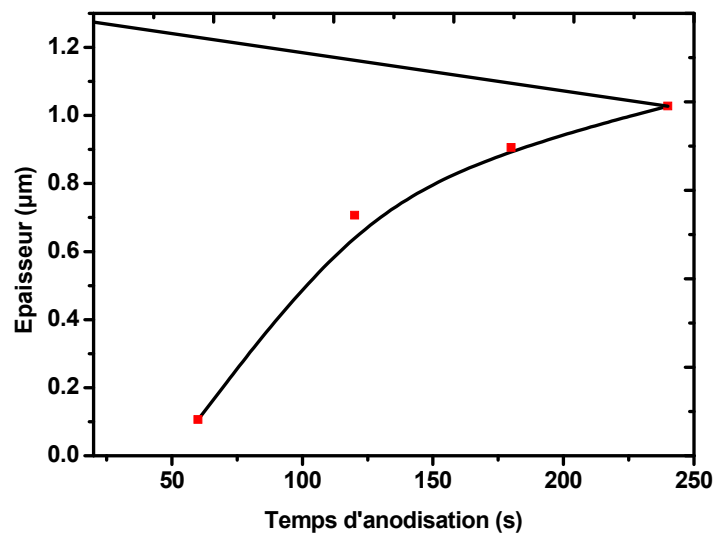
Figure (III-22) : Spectres ellipsométrique de l'échantillon A3. (a) :tan Psi ,(b) : Cos Delta

L'ajustement des paramètres du modèle utilisé aux mesure expérimentales relevées sur l'échantillon, a permis d'obtenir les résultats du tableau (III-4).

**Tableau (III-4):** Résultats de l'ajustement des paramètres du modèle proposé aux valeurs expérimentales obtenues par ellipsométrie de la série d'échantillon A.

t(s)	Couche 1 SiO <sub>2</sub> - Air		Couche2 Sicr-Air	
	d(μm)	Air (%)	d(μm)	p (%)
60	0.0418 ± 0.0020	59.85 ± 0.0072	0.1063 ± 0.0007	70.06 ± 0.0023
120	0.4482 ± 0.0108	73.29 ± 0.0381	0.7061 ± 0.0120	70.01 ± 0.0080
180	0.6956 ± 0.0042	77.22 ± 0.0041	0.9058 ± 0.0029	70.20 ± 0.0008
240	0.7135 ± 0.0024	78.74 ± 0.0542	1.0272 ± 0.0008	70.78 ± 0.0054

Les valeurs obtenus dans ce tableau par ellipsométrie nous permis d'avoir la relation entre l'épaisseur des couches poreuses et le temps d'anodisation comme il est illustré dans la figure suivante.



**Figure (III-23) :** Variation de l'épaisseur en fonction du temps d'anodisation de la série A.

D'après la figure (III-23) la caractérisation optique par ellipsométrie, montre que l'épaisseur est d'une fonction croissante avec le temps d'anodisation [48].

### III-12-3- Mesure de la porosité

La seconde série d'échantillons a été obtenu à un temps d'anodisation de 180s et une densité de courant allant de 5 mA / cm<sup>2</sup> à 20 mA / cm<sup>2</sup>. (Série B voir tableau (I-1)).

Les figures (III-24) et (III-25) montrent respectivement la mesure et la forme des spectres obtenus par ellipsométrie, des couches poreuses (B1, B2) obtenus par  $J=5\text{mA/cm}^2$  et  $J=10\text{mA/cm}^2$  et un Temps d'anodisation de 180s.

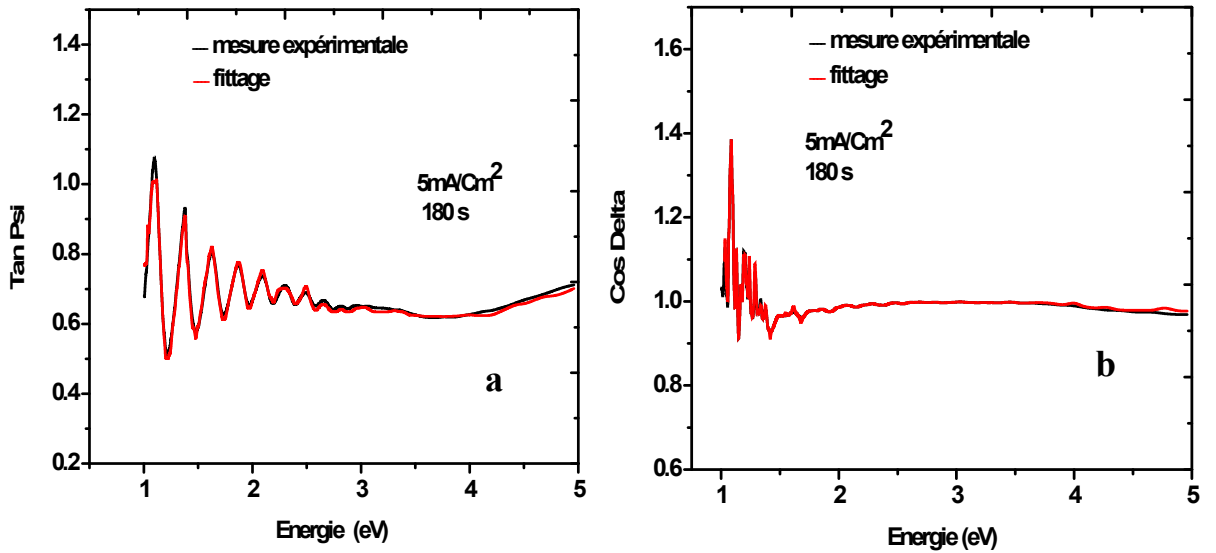


Figure (III-24) : Spectres ellipsométrique de l'échantillon B1. (a) :tan Psi ,(b) : Cos Delta

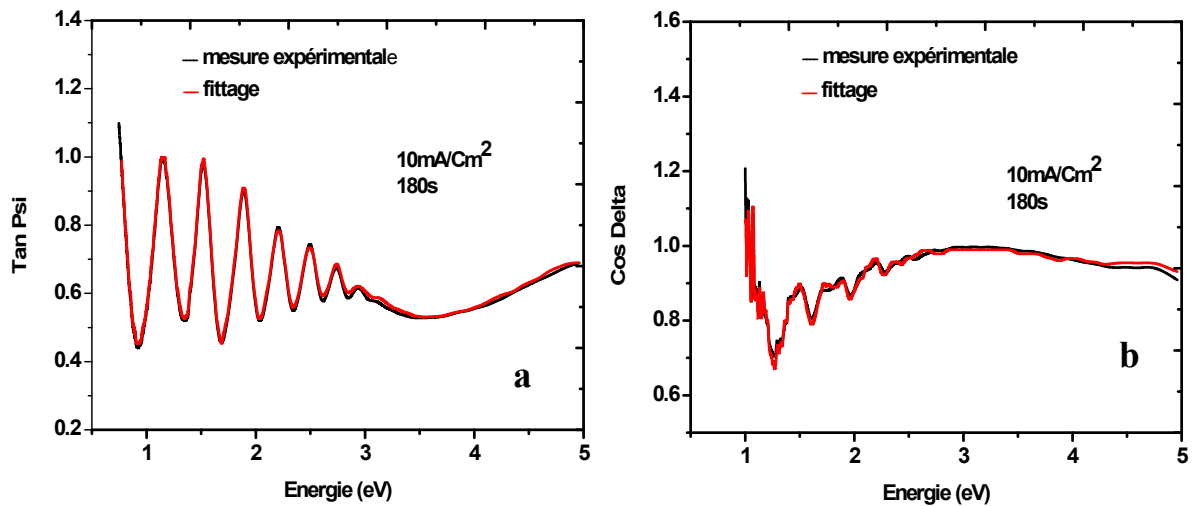


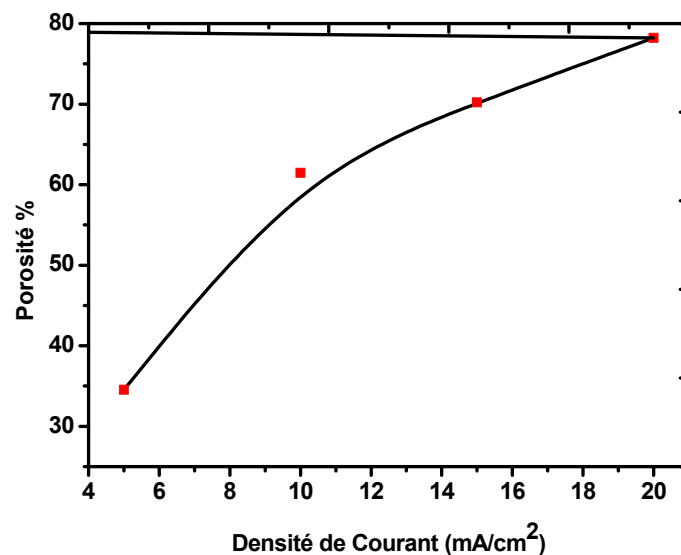
Figure (III-25) : Spectres ellipsométrique de l'échantillon B2. (a): tan Psi, (b) : Cos Delta

L'ajustement des paramètres du modèle proposé aux mesures expérimentales relevées sur l'échantillon, nous a permis d'obtenir les valeurs présentées au tableau (III-5).

**Tableau (III-5):** Résultats de l'ajustement des paramètres du modèle proposé aux valeurs expérimentales obtenues par ellipsométrie de la série d'échantillon B.

J(mA/Cm <sup>2</sup> )	Couche 1 SiO <sub>2</sub> -Air		Couche 2 Sicr-Air	
	d(μm)	Air (%)	d(μm)	p (%)
5	1.2608 ± 0.0041	82.87 ± 0.0098	0.9862 ± 0.0127	34.53 ± 0.0022
10	0.6060 ± 0.0065	68.38 ± 0.0002	1.0322 ± 0.0258	61.45 ± 0.0008
15	0.6956 ± 0.0042	77.22 ± 0.0041	0.9058 ± 0.0029	70.20 ± 0.0008
20	0.6177 ± 0.0054	65.27 ± 0.0215	1.0118 ± 0.0008	78.23 ± 0.0308

La relation entre la porosité et la densité de courant d'anodisation est une fonction croissante [48] comme il est illustré dans la figure (III-26)



**Figure (III-26) :** Variation de la porosité en fonction de la densité de courant d'anodisation de la série B.

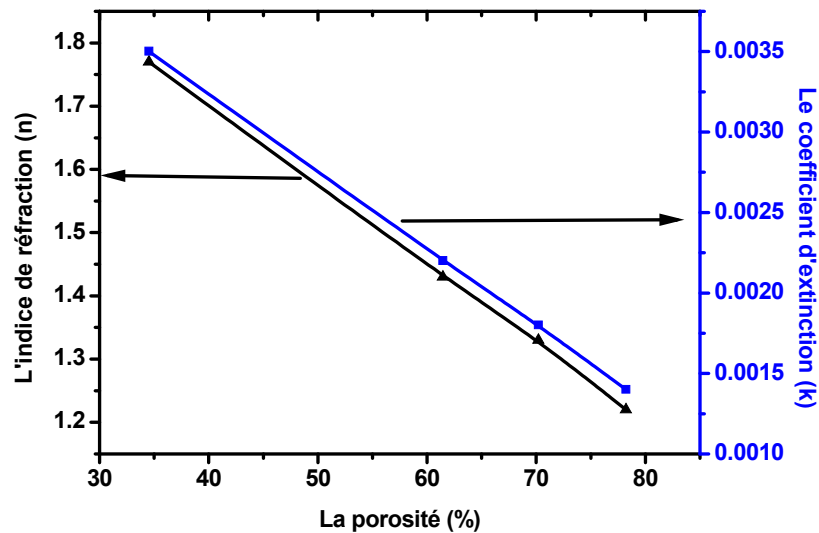
#### III-12-4- Calcul de l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k)

Les indices de réfractifs (n), et les coefficients d'extinctions (k) des couches de SiP étudiées sont calculés en utilisant mesure ellipsométrique et l'EMA de Bruggeman.

Les résultats illustrés dans le tableau (III-8) et la figure (III-27) montrent que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont fonction décroissante avec la porosité.

**Tableau (III-6) :** Les paramètres optique  $n$  et  $k$  en fonction de la porosité de la série d'échantillon B.

Samples	$n$	$k$	Porosity%
B1	1.77	0.0035	34.53
B2	1.43	0.0022	61.45
B3	1.33	0.0018	70.20
B4	1.22	0.0014	78.23



**Figure (III-27) :** Variation de l'indice de réfraction ( $n$ ) et du coefficient d'extinction ( $k$ ) en fonction de la porosité de la série d'échantillon B.

A partir de la figure (III-27) nous avons montré que l'indice de réfraction ( $n$ ) et le coefficient d'extinction ( $k$ ) du SiP est une fonction décroissante de la porosité.

### III-13- Conclusion :

Dans cette partie, nous avons montré par ellipsométrie, que la porosité et l'épaisseur sont fonction croissante respectivement, avec la densité de courant et le temps d'anodisation. Et l'indice de réfraction ( $n$ ) et le coefficient d'extinction ( $k$ ) du SiP est une fonction décroissante de la porosité.

---

**Références**

- [1] Z. Vardeny and J. Tauc. Hot-Carrier Thermalization in Amorphous Silicon  
Phys. Rev. Lett. Vol 46, pp: 1223, (1981).
- [2] Y. H. Xie, W. L. Wilson, F. M. Ross, J. A. Mucha, E. A. Fitzgerald, J. M. Macaulay,  
and T.D. Harris, Luminescence and structural study of porous silicon films J. Appl.  
Phys. Vol 71, pp:2403,(1992).
- [3] Z. Sui, P. P. Leong, I. P. Herman, G. S. Higashi, and H. Temkin, Raman analysis of  
light-emitting porous silicon, Appl. Phys. Lett. Vol 60, pp: 2086-2088, (1992).
- [4] M. W. Cole, J. F. Harvey, R. A. Lux, D. W. Eckart, and R. Tsu,  
Microstructure of visibly luminescent porous silicon Appl. Phys. Lett. 60, 2800-2802  
,(1992).
- [5] F. Kozłowski, and W. Lang, Spatially resolved Raman measurements at  
electroluminescent porous *n*-silicon J. Appl. Phys. Vol 72, pp: 5401 ,(1992).
- [6] R. Tsu, H. Shen, and M. Dutta, Correlation of Raman and photoluminescence spectra of  
porous silicon Appl. Phys. Lett. Vol 60, pp: 112-114 ,(1992)
- [7] H. Yorikawa, S. Muramatsu, Photoluminescence and particle size distribution in porous  
silicon J. Lumin, Vol 87-89, pp:423-425,(2000).
- [8] S. Miyazaki, A. Mouraguchi, K. Shiba, Fabrication of silicon nanocrystallites by  
oxidation/annealing of polysilane films and their luminescence properties. Thin Solid.  
Films, Vol 297, pp: 183, (1997).
- [9] G. Fishman, I. Mihalcescu, and R. Romestain, Effective-Mass Approximation and  
Statistical Description of Luminescence Line Shape in Porous Silicon Phys. Rev.  
B. Vol 48, pp :1464-1467,(1993).
- [10] A.G. Cullis, L.T. Canham, O.D. Dosser, Light Emission from Silicon, Mater. Res.  
Soc. Symp. Vol 256, pp : 7, (1992).
- [11] I. Berbezier, A. Halimaoui, A microstructural study of porous silicon J. Appl. Phys. Vol  
74, pp: 5421, (1993).
- [12] G.C. John, V.A. Singh, Theory of the photoluminescence spectra of porous silicon.  
Phys. Rev. B. Vol 50, pp: 5329, (1994).

- 
- [13] Cohen M. L., Chandi D. J., Temperature dependence of semiconductor band states M. Balkanski Handbook on semiconductors, North-Holland, Amsterdam .Chapter 4 B. vol 2, 1980
- [14] K. G. Lyon, G. L. Salinger, C. A. Swenson and G. K. White. Linear thermal expansion measurements on silicon from 6 to 340 k. J. Appl. Phys. vol. 48, pp :865-868, (1977).
- [15] R. R. Reeber, K. Wang. Thermal expansion and lattice parameters of group IV semiconductors. Mater. Chem. Phys. 46, 259-264 ,(1996).
- [16] Y. P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors Physica (Utrecht), 34 (1967) 149-154.
- [17] L. Vina, S. Logothetidis, M. Cardona. Phys. Rev. B. vol. 30, pp:1979-1991,(1984).
- [18] M.B. Panish, H.C. Casey, Temperature Dependence of the Energy Gap in GaAs and GaP. Phys. Rev. Vol 40, pp:163-167,(1969).
- [19] Dirnstorfer, Mt. Wagner, D. M. Hofmann, M. D. Lampert, F. Karg, and B. K. Meyer, phys. Status Solidi. A Vol 168, pp:163, (1998).
- [20] Y. H. Cho, T. J. Schmidt, S. Bidnyk, G. H. Gainer, J. J. Song, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, Phys. Rev B. Vol 61, pp:7571, (2000).
- [21] Y.H. Cho, G. H. Gainer, A. J. Fischer, J. J. Song, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaar. Appl. Phys. Lett. Vol 73, pp:1370-1372, (1998).
- [22] J. Bai, T. Wang, S. Sakai. Influence of the quantum-well thickness on the radiative recombination of InGaN/GaN quantum well structures J. Appl. Phys. Vol 88, pp:4729-4733 ,(2000).
- [23] P.G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, M. Osinski, Blue” temperature-induced shift and band-tail emission in InGaN-based light sources. Appl. Phys. Lett. Vol 71, pp:569-571 ,(1997).
- [24] D. Zhao, B. Li, C. Wu, Y. Lu, D. Shen, J. Zhang, X. Fan. J. Lumin. Vol 304, pp:119-120, (2006).
- [25] G.E. Weng, B. P. Zhang, M.M .Liang, X. Q. Lv, J. Y. Zhang, L.Y. Ying, Z. R. Qiu, H. Yaguchi, S. Kuboya, K. Onabe, S. Q. Chen, H. Akiyama. Materials Lett, Vol 06, pp:02, (2013).

- 
- [26] S. Ten, F. Henneberger, M. Rab and N. Peyghambarian, Phys. Rev. B Vol 53, pp: 12637 ,(1996).
- [27] Jin Hua, Zhang Li-Gong, Zheng Zhu-hong, Anli- Nan, Lu You- Ming, Zhang Ji-Ying, Fan Xi-Wu, Shen De-Zhen.Chin.Phys.Lett.Vol.22,pp: 1518,(2005.)
- [28] G. Yu, X. W. Fan , J. Y. Zhang , Z. H. Zheng , B. J. Yang , X. Zhao , D. Z. Shen, X.G. Kong. J. Phys. D: Appl. Phys. Vol 32, pp:1506-1510 ,(1999).
- [29] L.T. Canham, M.R. Houlton, W. Y.Leong, C. Peckering and. J.M. Keen, Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature. J. Appl. Phys. Vol 70, pp:422-430,(1991)
- [30] S. H. Choi, H. Chung, G. S. Shin. Conditions of luminescence degradation or enhancement in porous siliconSol. State. Comm. Vol 95, pp: 341, (1995).
- [31] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, Phys. Rev. Lett.Vol 82, pp:197 ,(1999).
- [32] H. Mizuno, H. koyama, and N. Koshida, Oxide-free blue photoluminescence from photochemically etched porous silicon. Appl. Phys. Lett.Vol 69, pp:3779-3781 ,(1996).
- [33] A. Mabrouk et Al “”Correlation between optical properties surface morphology of porous silicon electrodeposited by  $Fe^{3+}$  ion””. Superlattices and Microstructures,Elsevier. Vol 77, pp.219-231, 2015.
- [34] D. Zhao, B.Li, C.Wu, Y. Lu, D. Shen, J. Zhang, X. Fan. J. Lum. Vol 304,pp:119-120,(2006).
- [35] Jin Hua, Zhang Li-Gong, Zheng Zhu-hong, Anli- Nan, Lu You- Ming, Zhang Ji-Ying, Fan Xi-Wu, Shen De-Zhen.Chin.Phys.Lett.Vol.22, pp:1518. (2005)
- [36] G. Saint-Girons and I. Sagnes. Photoluminescence quenching of a low-pressure metal-organic vapor-phase-epitaxy grown quantum dots array with bimodal inhomogeneous broadening J. Appl. Phys. Vol 91, pp:10115. (2002)
- [37] A. C. Hall. A century of ellipsometry. Surface Science. Vol16, pp: 1–13, 1969.
- [38] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara. Ellipsometry and polarized light. North-Holland Physics Publishing, 1977.
- [39] W. A. Shurcliff. Polarized light - Production and use. Harvard University Press, 1962.
- [40] R. H. Muller. Definitions and conventions in ellipsometry. Surf Sci, Vol 16, pp:14–33, 1969.
-

- [41] T. E. Jenkins. Multiple-angle-of-incidence ellipsometry. *J. Physics D : Applied Physics*, Vol 32, pp: R45–R56, 1999.
- [42] E. Toussaere and J. ZYSS. Ellipsometry and reflectance of inhomogeneous and anisotropic media : a new computationally efficient approach. *Thin Solid Films*, Vol 234, pp: 432–438, 1993.
- [43] B. Drevillon. Phase modulated ellipsometry from the ultraviolet to the infrared : in situ application to the growth of semiconductors. *Progress in Crystal Growth and Charatcerization*. Vol 27, pp:1–87, 1993.
- [44] V. V. Filipov and V. P. Kutavichus. Determination of anisotropic film thickness, complex reflective indices and their dispersion from reflectance spectra. In the *International Society for Optical Engineering Proceedings of SPIE*, editor, *Polarimetry and Ellipsometry*, Poland .Vol 3094, pp: 349–353, 1996.
- [45] M. Schubertand B. Rheinlander. Application of generalized ellipsometry to complex optical systems. In the *International Society for Optical Engineering Proceedings of SPIE*, editor, *Polarimetry and Ellipsometry*. Poland, Vol 3094, pp: 255–265, 1996.
- [46] V. A. Tolmachev. Ellipsometry for correct determining the void fraction and true refractive index of thin films. In the *International Society for Optical Engineering Proceedings of SPIE*, editor, *Polarimetry and Ellipsometry*. Poland. Vol 3094, pp: 288–294, 1996.
- [47] J. A. Woollam, « Guide to using WVASE32 », Vol 18, pp: 1994-2010,.
- [48] A. Halimaoui, *Porous silicon science and technology*, Les Editions de Physique-Springer. Vol 3 pp, 33-50, (1994).

*CHAPITRE IV :*  
*ETUDE*  
*STRUCTURALE*

*Partie 1 : F.T.P.R*

*Principe et*

*fonctionnement*

**IV-1- Spectroscopie infrarouge à transformés de Fourier (FTIR).**

La Spectroscopie Infrarouge (IR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des complexes chimiques, d'effectuer l'analyse chimique d'un matériau.

Le principe de la spectroscopie est le suivant : lorsque l'énergie du faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration d'une liaison chimique, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise à cette longueur d'onde.

Le domaine spectrale entre  $4000\text{cm}^{-1}$  et  $400\text{cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\mu\text{m}$ ) correspond au domaine de l'énergie de vibration des diverses molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une seule bande d'absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie [1]. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des Groupes. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'infrarouge couvre une section du spectre électromagnétique entre  $0.78$  et  $1000 \mu\text{m}$  [2,3]. Ce qui correspond en nombre d'onde à l'intervalle  $13000 - 10 \text{ cm}^{-1}$  (voir figure (IV-1)).

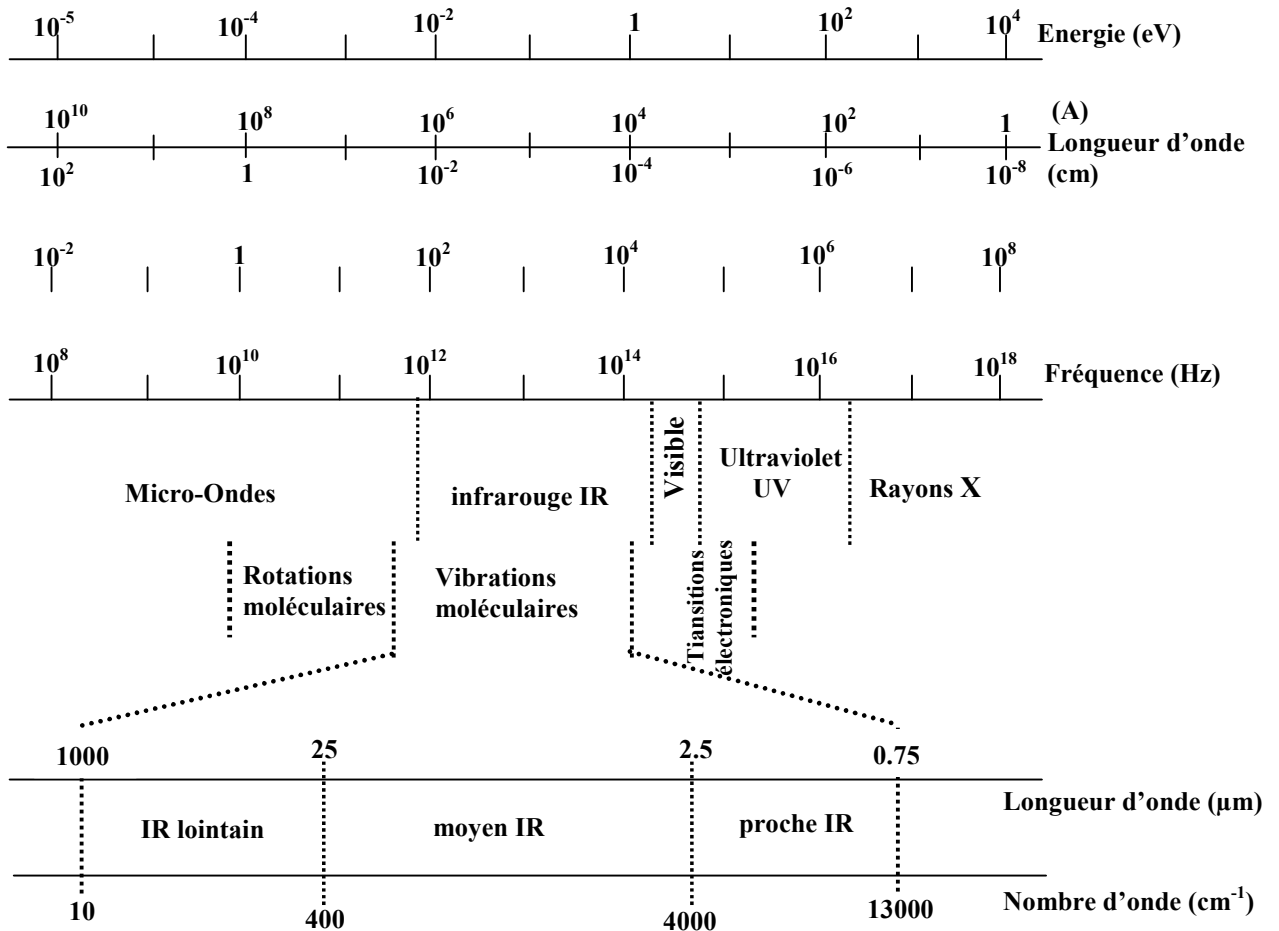


Figure (IV-1) : Les divers domaines spectraux du rayonnement électromagnétique

#### IV-2- Principe de fonctionnement

Il existe deux sortes de spectromètres infrarouges : les spectromètres à balayage et les spectromètres à transformée de Fourier. Dans le cadre de cette thèse nous avons utilisé le spectromètre Infrarouge Vertex 80 à transformé de Fourier dont le principe est schématisé sur la Figure (IV-2).

Le faisceau infrarouge provenant de la source infrarouge (dans notre cas, c'est une lampe halogène en Tungstène produisant le rayonnement IR proche à un filament chauffé à 1350 K fournissant le rayonnement dans l'IR moyen et lointain) soit (i) dirigé vers un microscope soit (ii) vers l'interféromètre qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

Dans le premier cas (i), il est possible de choisir la taille de la surface que l'on veut analyser puis d'effectuer des mesures en réflexion ou en transmission. Dans le deuxième cas (ii), la configuration est macroscopique car le faisceau n'est pas focalisé. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir mobile ( $m_3$ ).

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile ( $m_3$ ).

Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent et arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir  $m_3$ . Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge (intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde) par transformée de Fourier [4].

L'intensité intégrale d'une bande d'absorption peut être reliée à la concentration des liaisons chimiques responsables de l'absorption. Si on connaît l'épaisseur de la couche, on peut comparer la quantité d'un groupement chimique présenté dans plusieurs échantillons.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR en anglais) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des fréquences de vibration caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le principe de fonctionnement de l'appareil peut être décomposé comme suit :

- ✓ Le faisceau lumineux issu d'une source IR est envoyé sur l'interféromètre qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.
- ✓ Après la traversée de l'interféromètre, il y a irradiation de l'échantillon à analyser.
- ✓ 2 modes sont possibles : réflexion (totale ou atténuée) ou transmission suivant que le faisceau incident se réfléchit ou traverse l'échantillon.
- ✓ Réception du faisceau réfléchi ou transmis sur le détecteur. Après la conversion du signal, un spectre est alors obtenu.

Le signal collecté par le spectroscope, est ensuite converti en spectre d'absorption par un traitement mathématique (transformée de Fourier).

En spectroscopie IR, on utilise le nombre d'onde  $= 1/\lambda$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) plutôt que la fréquence ou la longueur d'onde.

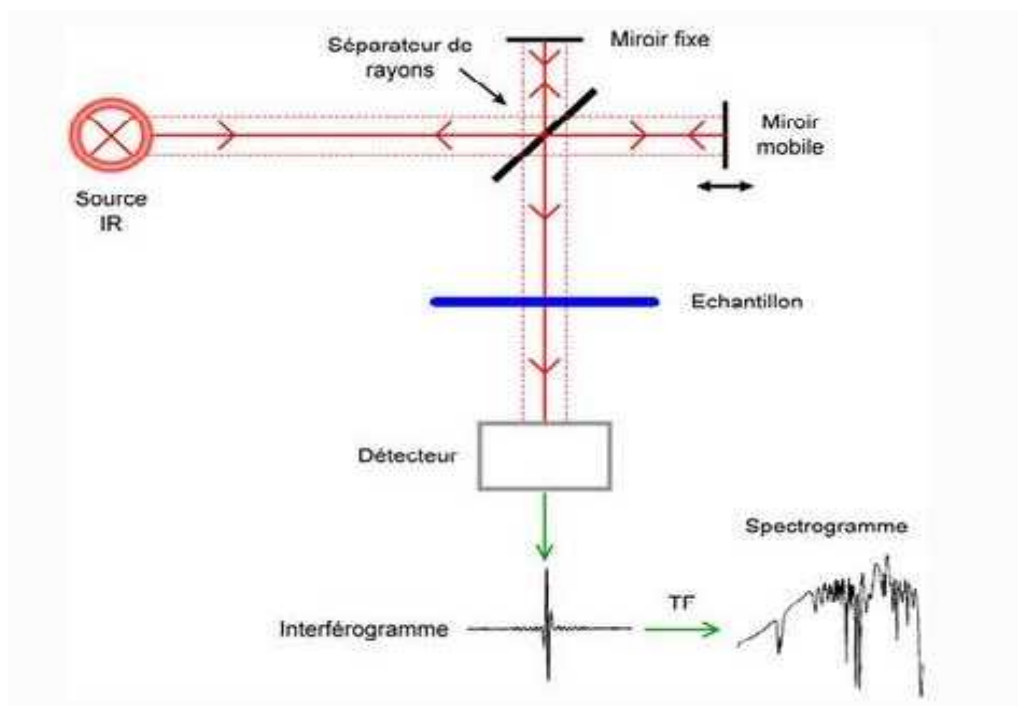
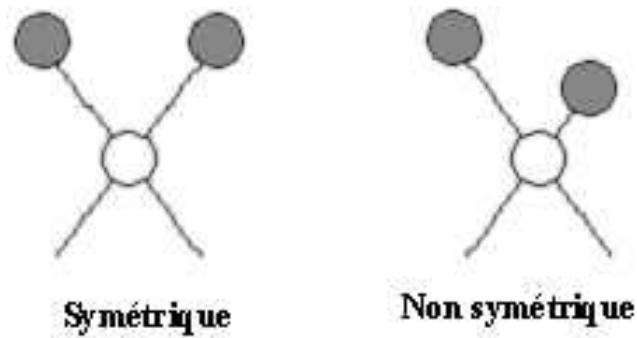


Figure (IV-2) : Schéma descriptif de la spectroscopie FTIR [5].

### IV-3- Vibration moléculaire :

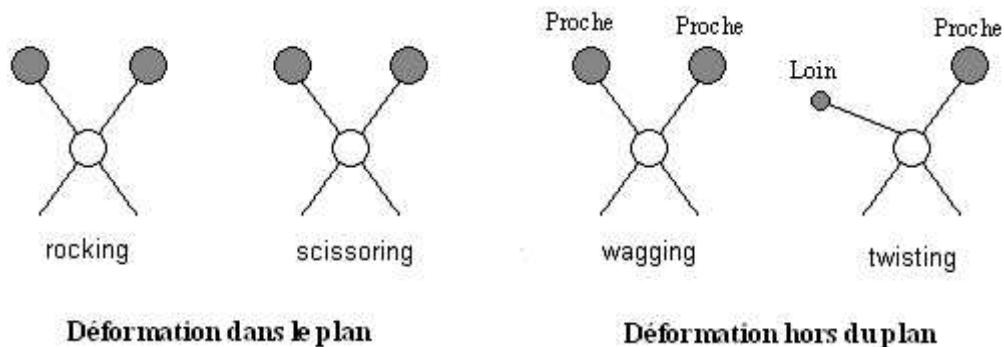
Les positions des atomes dans les molécules ne sont pas fixes, ils sont sujets de nombreuses vibrations différentes. Qui sont classées en deux catégories : les vibrations de valence et de déformation.

**IV-3-1- Vibration de valence (Stretching) :** Dans ce type de vibration la distance inter atomique varie le long de l'axe de la liaison. Elle est symétrique ou non symétrique (voir figure (IV-3)).



**Figure (IV-3) : Vibration de valence  
symétrique et non symétrique [2]**

**IV-3-2- Vibration de déformation (Bending) :** Dans cette catégorie l'angle formé par deux liaisons varie périodiquement. Il y existe quatre types de déformation qui sont représentés par la figure (IV-4).



**Figure (IV-4): Les différents types de vibrations de  
déformation [2]**

Par la technique FTIR il est possible de caractériser, identifier et quantifier plusieurs substances. C'est une technique analytique capable d'obtenir les spectres d'une large gamme de solides, liquides et gaz. Cependant, dans plusieurs cas pour obtenir un spectre de bonne qualité il est nécessaire que l'échantillon soit préparé auparavant.

*Partie 2 :*

*Etude structurale des  
couches poreuses*

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse structurale, sensible à la nature des liaisons entre les atomes d'une molécule [6]. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysé [7].

L'interférogramme est le signal enregistré lors d'une mesure par spectroscopie infrarouge FTIR. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

#### IV-4- Dispositif expérimental utilisé

L'appareil utilisé dans notre travail est Bruker Optics VERTEX 80 FTIR spectromètre, Le spectromètre FTIR Bruker VERTEX 80 est le haut de gamme série VERTEX FTIR purge spectromètre utilisant l'interféromètre (UltraScan™) qui fournit la résolution spectrale de Pic par la technologie de pointe (True Alignment™).

La résolution optique meilleure que  $0.06 \text{ cm}^{-1}$ .

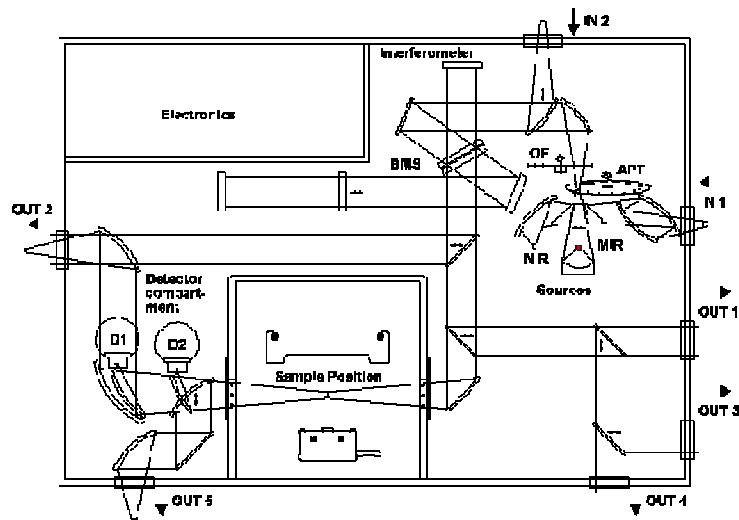


Figure (IV-5) : Photo du spectromètre FTIR Bruker VERTEX 80v [8].

**IV-4-1- Extension de la gamme spectrale**

Le VERTEX 80 peut éventuellement être équipé de composants optiques pour couvrir le domaine spectral de l'infrarouge lointain ou térahertz , par le milieu et proche IR et jusqu'aux plages spectrales visibles et ultra -violets .

Les composants optiques pré -alignés et le vrai aligné (UltraScan™) interféromètre, rend l'échange de séparatrice, extension de la gamme et un entretien facile .

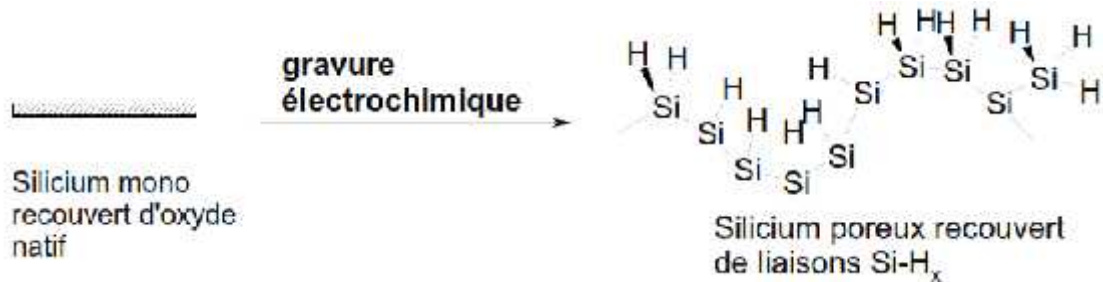


**Figure (IV-6) : Schéma de principe du spectromètre Infrarouge Vertex 80v [8].**

**IV-5- Etude des Spectres FTIR relevés sur les couches de silicium poreux.**

Nos échantillons sont obtenus à partir d'une attaque électrochimique, donc l'étude de l'environnement chimique des structures réalisées notamment la présence prédominante des éléments : l'hydrogène, l'oxygène et l'azote dans les structures poreuses, l'utilisation d'une caractérisation chimique non destructive dans ce cas la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, permet via la détection des vibrations caractéristiques des complexes chimiques, d'effectuer l'analyse chimique du matériau. Chaque composition chimique et structure donnée va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier la structure du matériau.

Le silicium poreux possède une surface oxydée recouverte de groupements (SiH<sub>x</sub>) avec x=1,2 ou 3 [9]. Comme indique la figure suivante :

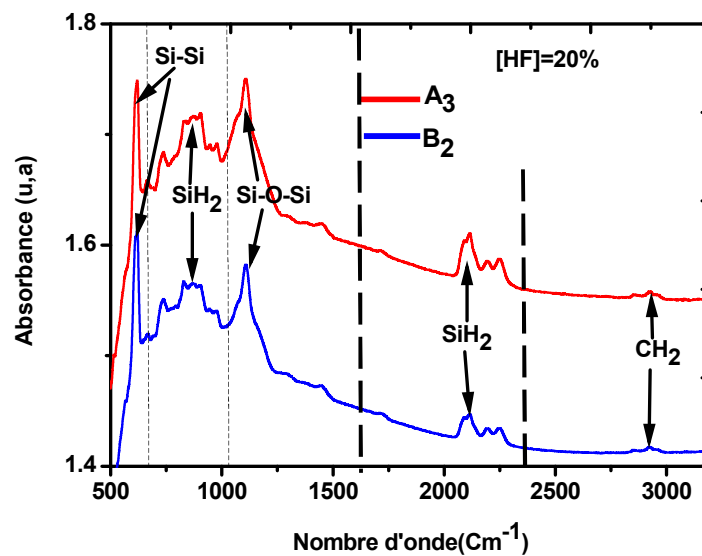


**Figure (IV-7) : Surface de silicium poreux fraîchement anodisé recouvert de liaisons Si-H<sub>x</sub>**

L'étude structurale de la couche poreuse a été faite pour des échantillons élaborés sur un substrat de silicium de type P(100) dans les conditions illustrés dans le tableau suivant :

**Tableau (IV-1) : Les conditions d'anodisation des échantillons A<sub>3</sub>, B<sub>2</sub> utilisés pour l'étude structurale.**

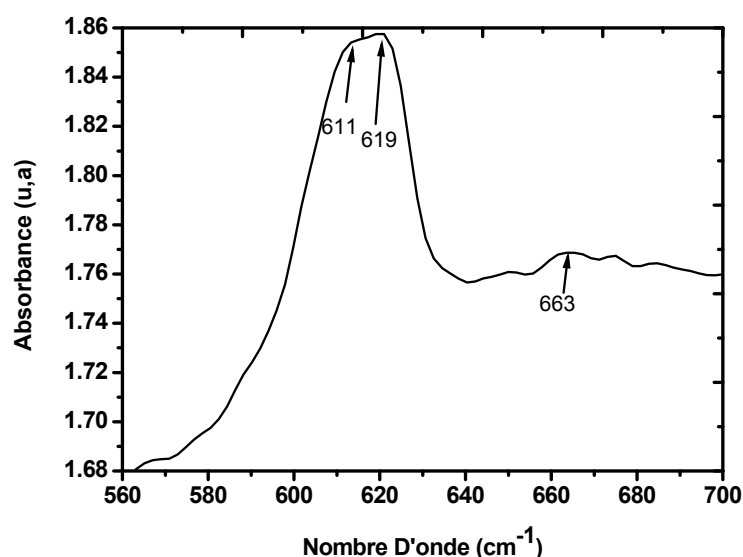
Echantillon	Courant d'anodisation (mA/cm <sup>2</sup> )	Temps d'anodisation (s)	Fraction Volumique HF : Ethanol
A <sub>3</sub>	15	180	1 : 1
B <sub>2</sub>	10	180	1 : 1



**Figures (IV-8) : Spectres FTIR relevés sur les couches de silicium poreux.**

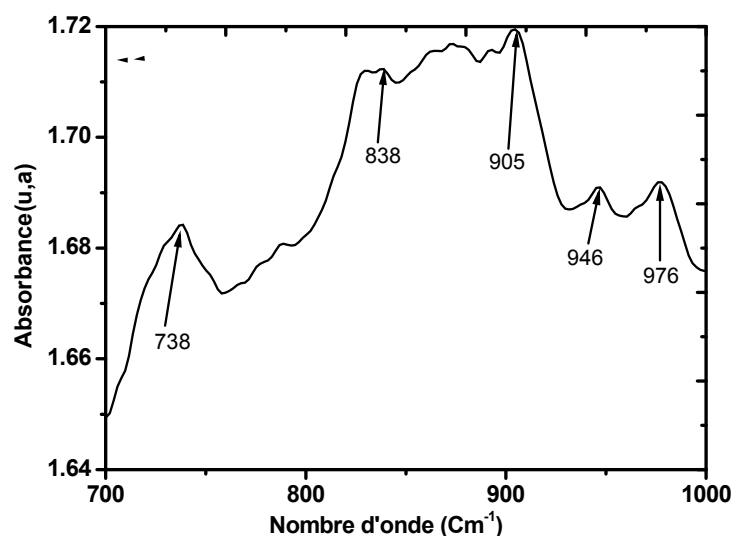
Les mesures FTIR ont été relevées sur des couches poreuses obtenues à partir d'un substrat de silicium monocristallin de type P(100). Les différents spectres en mode absorption obtenus en fonction du nombre d'onde  $m$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) sont présentés par la figure (IV-8). Nous remarquons sur les deux spectres la présence d'un pic intense à  $611 \text{ cm}^{-1}$  associé à la liaison Si-Si ( mode bonds) [10], une bande bruitée est observée vers  $905 \text{ cm}^{-1}$ , est attribuée à une liaison  $\text{SiH}_2$  (mode Scissor) [11], le pic à  $1105 \text{ cm}^{-1}$  est dû à la liaison Si-O-Si ( mode asymmetric stretching) [12], qui confirme la formation d'un oxyde sur la surface et une bande bruitée à  $2105 \text{ cm}^{-1}$  est lié au liaison  $\text{SiH}_2$  ( mode stretching)[13,14], l'observation d'un bruit à  $2921 \text{ cm}^{-1}$  du à une liaison  $\text{CH}_2$  ( mode asymmetric stretching)[15].

Pour avoir plus d'information sur les Pics et les bruits sélectionnés, il faut faire une étude autour des zones sélectionnées.



**Figure (IV-9) : Etude des pics situés dans la bande  $500\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$  du spectre de la couche SiP (échantillon A3).**

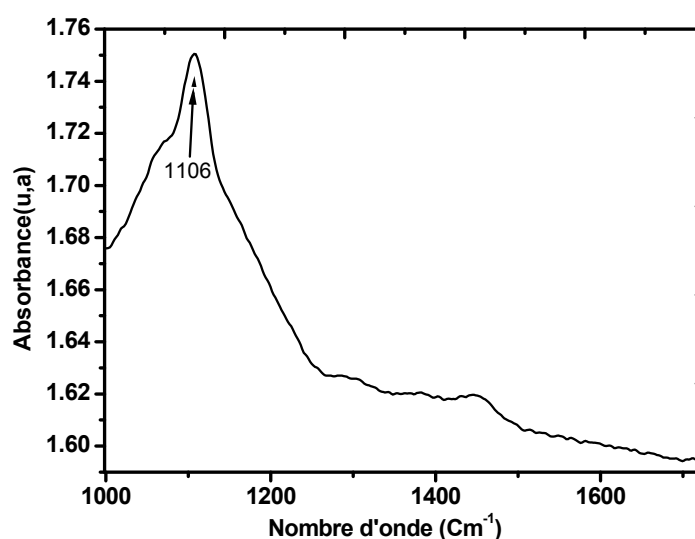
La Figure (IV-9) présente le spectre de la structure SiP, dont une large bande d'absorption comprise entre  $550\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$  est centrée autour de  $620 \text{ cm}^{-1}$ . Pour avoir des informations précises dans cette bande, une étude est effectuée faisant apparaître plusieurs pics moins intenses : qu'on peut les classer comme suit :  $(611\text{-}619\text{-}663) \text{ cm}^{-1}$  qui sont attribués respectivement aux liaisons Si-Si (bonds) [10], Si-H (Wagging) et Si-H<sub>2</sub> (rolling).



**Figure (IV-10) : Etude des pics situés dans la bande 700-1000  $\text{cm}^{-1}$  du spectre de la couche SiP (échantillon A3).**

La figure (IV-10) illustre une large bande entre 700 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  dont on découvre plusieurs pics. L'intensité des bandes correspondantes aux liaisons  $\text{Si-H}_x$  est d'une fonction croissante avec la porosité des couches élaborés.

Cette bande est caractérisée par des vibrations de déformations de la liaison Si-H située à 738  $\text{cm}^{-1}$  et le pic à 905  $\text{cm}^{-1}$ , qui attribuée à une liaison  $\text{SiH}_2$  (mode Scissor) [11], d'où les vibrations d'élongations des liaisons Si-OH sont caractérisées par le pic situé à 838  $\text{cm}^{-1}$  [16].



**Figure (IV-11) : Etude des pics situés dans la bande 1000-1700  $\text{cm}^{-1}$  du spectre de la couche SiP (échantillon A3).**

La bande de la figure (IV-11) entre  $1000-1700\text{cm}^{-1}$  caractérisé par la liaison Si-O-Si (mode asymmetric stretching) [12] attribuée aux vibrations d'élongations située à  $1106\text{cm}^{-1}$ . Confirmant ainsi la formation d'un oxyde sur la surface.

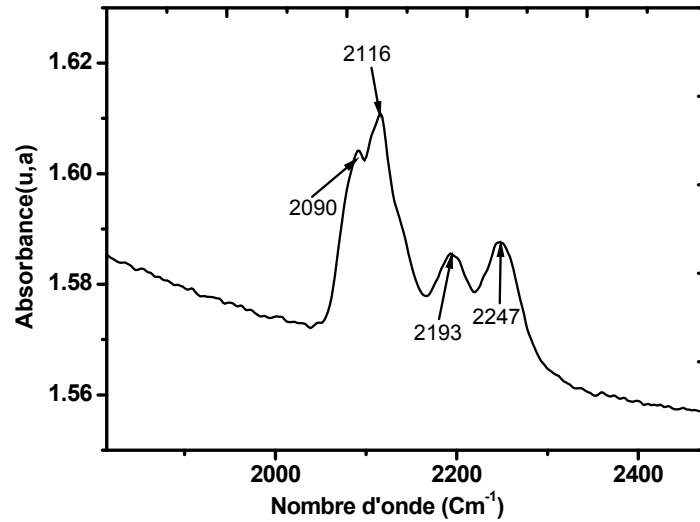


Figure (IV-12) : Etude des pics situés dans la bande  $1700-2500\text{cm}^{-1}$  du spectre de la couche SiP (échantillon A3).

Cette figure montre que le silicium poreux est mis en évidence par les vibrations d'élongation des liaisons. Si-H, Si-H<sub>2</sub> et Si-H<sub>3</sub> respectivement à 2090, 2116, et  $2193\text{cm}^{-1}$ [13, 14,17].

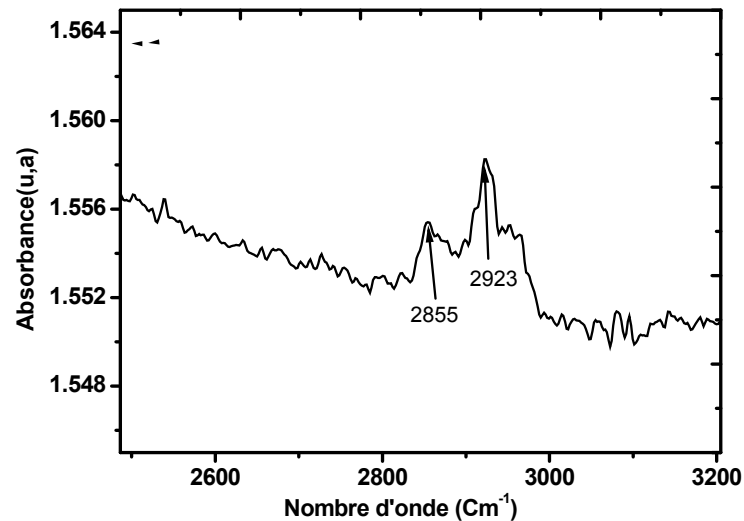


Figure (IV-13) : Etude des pics situés dans la bande  $2500-3200\text{cm}^{-1}$  du spectre de la couche SiP (échantillon A3).

La figure (IV-10) montre la bande entre 2500 à 3200  $\text{cm}^{-1}$  caractérisée par des vibrations d'élongations des liaisons C-H, présenté par deux pics situés à 2855  $\text{cm}^{-1}$  et 2923  $\text{cm}^{-1}$ . Attribuée respectivement aux liaisons  $\text{CH}_2$  (symmetric stretching) et  $\text{CH}_2$  (asymmetric stretching) [15].

#### **IV-6- Conclusion**

L'étude structurale des couches poreuses par spectroscopie infrarouge nous a permis d'avoir des informations sur les liaisons présentes dans nos structures. Notamment d'avoir une idée sur le degré de présence des liaisons Si-H, Si-O..., leur nature et le mode de vibrations (élongation, déformation ...etc.). Toutefois, une exploitation complète de ces mesures nous aurait permis d'accéder à bien plus de données quantitatives. Il conviendra donc de parfaire cette étude dans le futur pour une parfaite exploitation de nos échantillons.

**Références**

- [1] «Infrared spectroscopy»  
<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>  
consulté le 12/02/2016.
- [2] « Infra red Absorption Spectroscopy - Theoretical Principles »  
<http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/irspec1.htm>. Consulté le  
14/07/2016.
- [3] «Infrared spectroscopy » [www.prenhall.com/settle/chapters/ch15.pdf](http://www.prenhall.com/settle/chapters/ch15.pdf).  
Consulté le 10/09/2016
- [4] M. Dilibart., L. Servant, Spectroscopie dans l'infrarouge, technique de  
l'Ingénieur. Vol P2 825, pp : 5-13, 2002
- [5] Mathias Borela Thèse de doctorat, Contrôle de la fonctionnalisation de surface de  
revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique, INPL,  
[Nancy].
- [6] Thibaut HAURE « couches multifonctionnelles par procédé multitechnique », Thèse de  
Doctorat, Université de Limoges- France, 2003.
- [7] «Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) »  
<http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf> , consulté le 19/08/2016.
- [8] Bruker Optik GmbH, OPUS 6.5, extrait du tutoriel IR-FT (appareil Vertex 80)  
partie FTIR, pp :2, 2008
- [9] W.Thieb, Optical properties of porous silicon , surface science reports. Vol 29,  
pp : 91-192. 1997
- [10] I.Mihalescu, M.Ligeon, F.Mullen, R.Romestain, and J.C.Vial, J.Lumin. Vol 57, pp :  
111,(1993)
- [11] K.W.Cheah, TChan, W.L.Lee, D Teng, W.H.Zheng, and Q.M.Wang. Multiple peak  
photoluminescence of porous silicon. Appl, Phys, Lett. Vol 63, pp: 3464, (1993).
- [12] K.L.Pong, S.C.Chen, And K.W.Cheah, Photoluminescence of laser ablated silicon. Solid  
state communication. Vol99,pp: 887-890,(1996)

- [13] F.Ruiz, et Al, Mesostructure of photoluminescence porous silicon. *J.Vacuum sci, and Technol, A*.Vol 12, pp: 2565, (1994)
- [14] R.R. Koropecski and R.Arce , Infrared study of the kinetics of oxidation in porous amorphous silicon. *J.Appl , Phys. Vol 60*,pp: 1802, (1986)
- [15] H.Yorikawa and S.Muramatsu, Photoluminescence and particle size distribution in porous silicon. *J. Lumin. Vol 87-89 pp : 423-425.*, (2000)
- [16] N. Ghellai et Al « Caractéristiques morphologiques et optiques du silicium nanoporeux préparé par anodisation électrochimique ». *Revue Synthèse N° 17.* (URMER), Université Abou-Bakr Belkaid, BP 119, Tlemcen 13000, Algérie. janvier 2008
- [17] F.Chavez Ramirez, ‘’ Obtention des films de dioxyde de silicium avec des agrégats de silicium dans un système de dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament à haut température’’ " Thèse de Doctorat" , Ing, électrique CINVESTAN-IPN,2003.

# *Conclusion Générale*

## **Conclusion générale :**

Notre travail a permis de dégager les points suivants :

- Nous avons montré par caractérisation par  $I(V)$  qu'il exist un courant seuil de porosité  $I_{sp}$ , au-delà duquel on passe au régime d'électropolissage. Ce courant dépend des propriétés des substrats utilisés.
- Les paramètres physiques des couches de SiP obtenues dépendent des conditions d'élaboration à savoir la densité de courant, le temps d'anodisation et la concentration HF dans l'électrolyte.
- Nous avons montré aussi que la création des pores à la face avant d'un substrat de silicium réduit sa réflexion. La réduction des pertes par réflexion causée par les couches poreuses, indique le caractère antiréfléchissant de ce type de film.
- L'étude morphologique nous a permis de montrer la qualité des pores et l'état des surfaces obtenus dans les différents substrats étudiés, ainsi que sa relation avec les paramètres d'anodisation.
- La caractérisation par photoluminescence nous a permis de montrer à travers l'étude de l'évolution des spectres de photoluminescence en fonction du temps d'anodisation que l'intensité PL augmente avec le temps d'anodisation, tandis que la largeur à mi-hauteur diminue. La contribution des  $Q_{DS}$  est du côté des basses énergies tandis que  $Q_{WS}$  du côté des hautes énergies.
- L'étude de l'évolution des spectres de photoluminescence en fonction de la densité de courant d'anodisation a permis de montrer que l'intensité PL augmente avec la densité de courant, tandis que la largeur à mi-hauteur diminué. La contribution des  $Q_{DS}$  est du côté des hautes énergies tandis que  $Q_{WS}$  du côté des basses énergies

- L'étude de la photoluminescence à basse température nous a permis de trouver que : l'énergie d'activation thermique diffère d'un niveau d'énergie à l'autre, et connaître l'énergie d'activation thermique des phonons dans le silicium poreux.
- A partir des mesures Ellipsométrique nous avons déterminé les épaisseurs et les porosités des couches poreuses, leurs indices de réfraction ( $n$ ) ainsi que leurs coefficients d'extinction ( $k$ ).
- L'étude structurale des couches poreuses par spectroscopie infrarouge nous a permis d'avoir des informations sur les liaisons présentes dans nos structures. Notamment d'avoir une idée sur le degré de présence des liaisons Si-H et Si-O, leurs natures et leurs modes de vibrations.
- En perspective à ce travail, il serait intéressant d'utiliser le silicium poreux dans d'autres applications tel que capteur, biotechnologie, optoélectronique....

# Experimental study of porous silicon films prepared on N and P type monocrystalline silicon wafers

SALAH RAHMOUNI<sup>\*,a,b</sup>, LILIA ZIGHED<sup>c</sup>, ISSAM TIFOUTI<sup>d</sup>, SELMA HADNINE<sup>c</sup>, MOHAMED SALAH AIDA<sup>e</sup>

<sup>a</sup>Department of Electrical Engineering, University of 20 août 1955 Skikda, Algeria

<sup>b</sup>Normal High School of Technological Education (ENSET), Skikda, Algeria

<sup>c</sup>Laboratory of Chemical Engineering and Environment, University of 20 août 1955, Skikda, Algeria

<sup>d</sup>Department of Electrotechnic and Automatic, University of 8 may 1945 Guelma, Algeria

<sup>e</sup>Laboratory of the Thin Layers and Interfaces, University of Constantine Algeria

In the present study, porous silicon films were prepared on N and P types silicon wafers (100) crystallographic orientations. We have investigated the influence of the different anodization parameters and silicon wafers on the properties of the obtained porous silicon layer such as: morphology, thickness and porosity. The reflectance measurements of the prepared samples, have presented reduction of reflection due to the porous layers and suggests the anti-reflecting character of the realized porous layer.

(Received July 16, 2015)

**Keywords:** Porous silicon, Antireflective coating, Electrochemical anodization, Solar cell

## 1. Introduction

The increasing need of energy induces a strong greenhouse gases emission since energy production is mainly achieved by fossil fuel combustion. This gases excess has a harmful effect on the life on earth. To satisfy the increasing demand in energy, without altering our environment, it is indispensable to recourse to clean and renewable energies. Solar energy is one of the most promising renewable energy sources. Photovoltaic electricity is obtained by direct transformation of sun light to electricity by means of solar cell. During the last few decades, photovoltaic market has an increasable progress. This conducts an increasable stimulation solar of cell research activity that based on new materials and devices for more efficient solar cells and the low cost energy reduction. The reduction of optical energy losses is one of the most important factors in manufacturing high efficiency silicon solar cells [1]. After its discovery in 1956 by Uhlir [2], porous silicon has attracted more intentions due to their interesting properties like antireflective coating, improving photovoltaic conversion efficiency [3-7]. Furthermore, its important specific surface has attracted earlier a technological interest in photoluminescence at room temperature and luminescence [8].

Electrochemical etching is considered as the most appropriate method to produce homogenous porous silicon [9, 10]. The aim of this study is the comparison between two types of porous silicon (P and N) generated with the above electrochemical method in order to see the effect of several experimental parameters (current density, anodization time and hydrofluorid acid “HF”

concentration) on the porosity, thickness and antireflection activity respectively.

The present work deals with the production of porous silicon by electrochemical way, to use it as antireflective coating for solar cell. We have studied the influence of the experimental parameters such as anodization time, current and substrate type N or P on the final porous layer thickness, porosity and antireflection activity.

## 2. Experimental details

PS layer was fabricated on P-type and N-type single crystal silicon wafers with (100) crystallographic orientation and a resistivity of 3-5Ωcm. After a standard cleaning process, a good ohmic aluminium contact has been evaporated onto the back of samples. Anodization was then performed in a [2:3] volume ratio of a solution composed of 40% HF and 98% ethanol. The electrochemical anodization of silicon is achieved by a homemade system; the experimental set up is presented in Fig. 1.

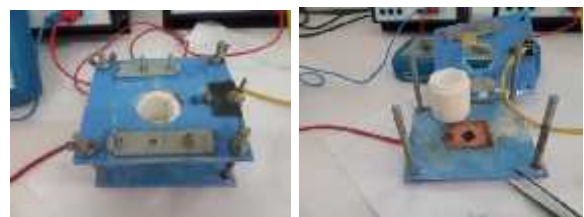


Fig. 1. Photograph of used experimental device for Si substrates anodization

The electrolytic cell is Teflon made, with a few milliliters capacity. The anode rear contact is ensured by metallic electrodes. Due to its inert reaction with fluorhydric acid (HF), the cathode electrode is made of gold. The circulating current between the two electrodes is provided by a stabilized current source. Porous silicon layers are prepared at room temperature and without illumination.

After anodization, measurements are carried in order to determine the layer thickness and porosity. The anodization time and current are varied to investigate their influence on PS layers properties and their reflection coefficient in the visible range.

Porous layer thickness is measured by using Dektak<sup>3</sup> profilometer.

The porosity is determined by the gravimetric method while using the relation:

$$P(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \quad (1)$$

Where  $m_1$  and  $m_2$  are the sample mass before and after anodization respectively,  $m_3$  is the mass sample after removing the porous layers in potash (KOH).

### 3. Results and discussion

In order to study the morphology of porous layers formed on N and P silicon substrates, the obtained samples have been scanned by scanning electronic microscopy (SEM). The SEM images of the attacked N- type and P-type silicon samples are presented by the two figures (Figs. 2 a and b). As can be seen, the samples surface is composed with pores with different forms and size depending on the substrate type. In the N type Si (Fig. 2a) the surface layer is composed with randomly distributed pores. The figure shows an isotropic and homogeneous attack, the obtained pores have almost the same size and circular section becomes square in depth. However in the case of p-type (Fig. 2b) the surface layer is composed with deep slit tranches with variable width, the tranches bottom is composed with pores. This indicated that P-type Si is easily etched by HF acid than N-type and suggest that holes which are  $Si^+$  ions are involved in the etching process [11, 12]. Since in P-type Si, holes concentration is much larger than in N-type Si one, consequently the etching rate is faster in the former type. Some studies have shown that for N type substrate that the crystallographic alignment of pores depends on the substrate crystallographic orientation [13-15].

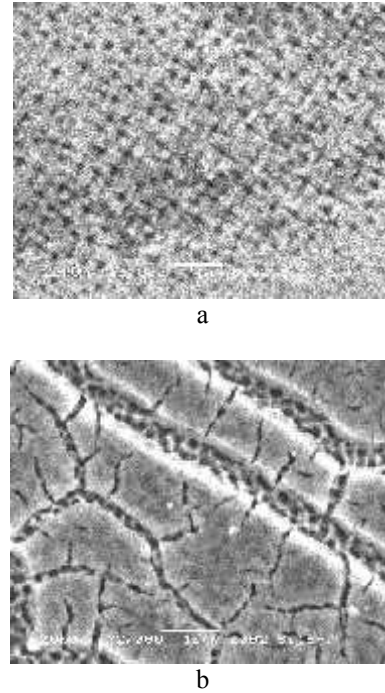


Fig. 2. SEM micrograph of porous silicon surface obtained on (a) N-type Si (100) and (b) on P-type Si (100) substrates

In Fig. 3 we have reported the PS layer thickness as a function of anodization time of a P and N-type silicon, the anodization condition was 16 % of HF and anodization current density was fixed at  $35 \text{ mA/cm}^2$ . As can be seen, the PS layer varies almost linearly with the anodization time. The number of dissolve silicon atoms is therefore directly proportional to the quantity of the transferred charge ( $Q=j \times \text{dissolution time}$ ) indicating that the dissolution valence is invariant according to the time. In the limit of porous silicon formation regime, similar behaviour has been reported in the literature [16-18] in the same anodization current density and HF concentration than our experimental condition.

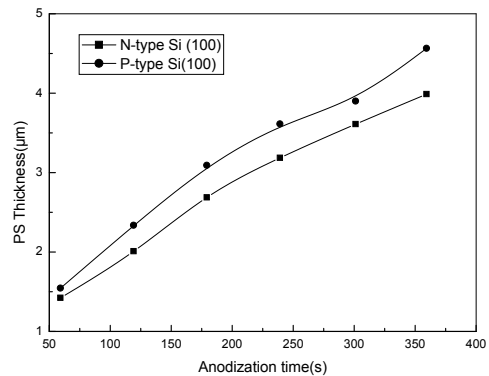


Fig. 3. Variation of PS layer thickness as a function of anodization time in N type Si (100) and P-type Si (100) substrates. The used conditions are  $[HF] = 16\%$  and current density of  $35 \text{ mA/cm}^2$

In order to determine the influence of current density on PS thickness layer and the etching rate, we have fixed anodization time to 2 min, [HF] concentration equal to 16% and varied the anodization current.

The obtained results are reported in Figs. 4 a and b for N-type and P-type Si substrates respectively. The PS thickness and etching rate are a linear function of the current density [17].

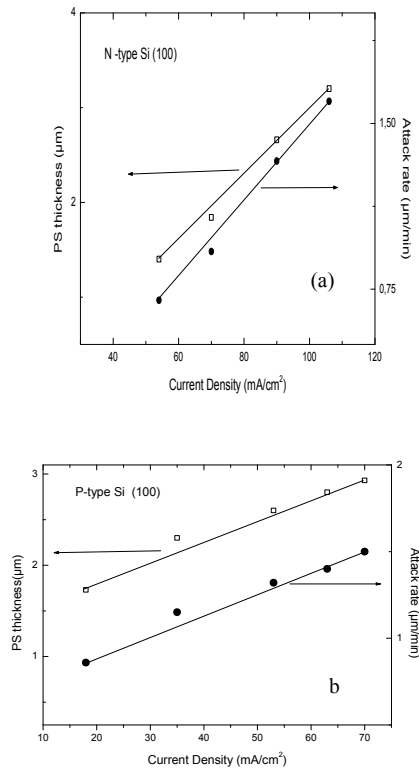


Fig. 4. PS layers thickness variation and etching rate variation versus current density in: (a) N-type Si (100), (b) P-type Si (100) wafers

According to the applied current there are two main anodizing regimes:

- Nano-structuring regime at low current density, in this situation, the number of fluorine ions at the surface is greater than that of the holes; the few holes preferentially accumulate at the bottom of the pores by the action of higher local electric field. Etching is then preponderant at the bottom of the pores [11].
- For higher current density, the resistance of the interface decreases and a larger area of the pores is biased favoring a greater lateral etching and therefore an increase in porosity [11]. Beyond a certain current threshold, the electro-polishing mechanism takes place. The anodic dissolution is controlled by the charge density provided by the substrate rather than by the diffusion of ionic species in the electrolyte. Holes migrate across

the surface of the silicon and the dissolution is then tetravalent and divalent not like the regime of nano-structuring. The fluorine ions are attracted preferentially to surface defects in the action of peak effect of the electric field tending to burn the asperities and also to smooth the surface of the substrate [11].

The anodization current density is an essential parameter to control the morphology of the porous silicon for a given HF concentration.

One of the important features of porous silicon layers is the degree of porosity that is defined as the fraction of voids within the porous structure [19]. In our work, porosity was determined by gravimetric method.

To determine the influence of anodization time on the porosity, we have fixed the current density at  $j=35 \text{ mA/cm}^2$  and [HF]=16% and varied the anodization time. Fig. 5 shows the variation of porosity as a function of anodization time. The same linear trend than the PS layer thickness has been observed in the porosity variation as a function of anodization time for both type of silicon substrates. At a fixed anodization time 2 min, we have varied the anodization current density; the measured variation of porosity is reported in Fig. 6. As can be seen, the porosity has also a linear variation with current density whatever is the type substrate nature.

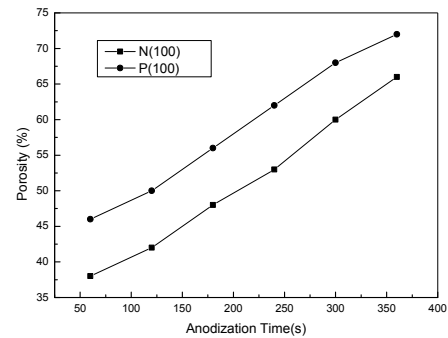


Fig. 5. Porosity variation as a function of anodization time measured in both Si substrate. The used conditions are [HF]=16% and current density of  $35 \text{ mA/cm}^2$

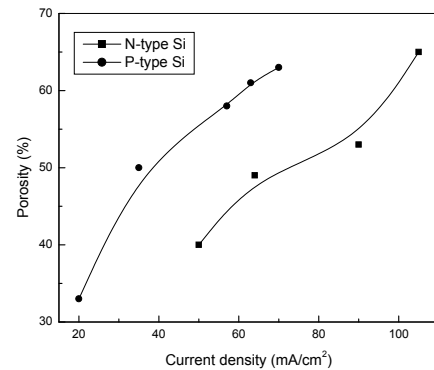


Fig. 6. PS layers porosity variation as a function of current density in: (a) N-type Si (100) and (b) P-Si (100) wafers. The used conditions are [HF]=16% and current density of  $35 \text{ mA/cm}^2$

We have noticed that in the case of p-type Si, the PS layer thickness and the porosity are larger than in the case of N-type Si, this is consistent with the SEM observations suggesting that p-type Si is easily etched than the N-type due to the hole concentration difference in the substrates.

PS layers generally used as anti-reflection layer in front of solar cells to reduce the light losses. The total reflectance was measured within the 400-1100 nm wavelength range with an integrating sphere, as described in Fig. 7, where we have reported the reflection coefficient of the three studied samples: the reference Si naked (N-type) that do not undergo any chemical etching, N-type and P-type Si with porous layer. The conditions used here, such as thickness and relative porosities to the two Si samples are summarized in Table 1. From Fig. 7 one can deduce that the formation of PS layer reduces drastically the sample reflection coefficient due to the light entrapment in the formed pores. The reduction of losses by reflection caused by porous silicon layers, indicate the anti-reflecting character of this film type. This result agrees, with what is returned in the literature [6,8]. The antireflection activity is more significant in the N-type Si > as example for the 600 nm wavelength, the measured reflection coefficients are respectively 13, 20 and 37% for N-type, P-type and naked Si substrates.

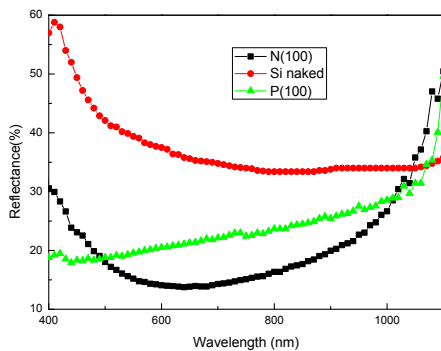


Fig. 7. Variation of reflection coefficient as a function of the incident light wavelength measured in naked Si sample used as reference and N-type and P-Si with PS layer

Table 1. Anodization conditions and physical parameters of Si samples used for reflectance measurement

Sample	[HF]%	j(mA/cm <sup>2</sup> )	t(s)	d(nm)	P %
N(100)	16	54	360	3700	68.75
P(100)	16	70	120	2660	55

This due to the fact that in the N-type pores have a smaller size and uniformly distributed on the sample surface in contrary to P-type Si, where the pores are larger and spatially localised in tranches.

#### 4. Conclusion

In the present work, we have investigated the influence of anodization time and current density upon the PS layer formation on N-type and P-type Si substrate. SEM images observation suggested that the type of Si alter the shape and the distribution of the formed pores. The formed pores in N-type Si are uniformly distributed over the sample surface with a small size, indicating an isotropic and homogenous attack of HF acid. However, in the case of P-type the HF etching is anisotropic; it causes the formation of large tranches composed with pores at the bottom. We have noticed that the PS layer thickness and its porosity vary linearly with the anodization time and current density. Finally, due to the pore size and distribution, we found that PS layer formed on N-type Si exhibits better antireflection activity than P-type Si, making the obtained layers important tools in the solar cell. Moreover, it will be feasible to use these layers in optoelectronic field, with studying the optical proprieties.

#### References

- [1] M. Lipinski, P. Panek, Z. Swiatek, E. Beltowska, R. Ciach, Sol. Energ. Mater. Sol. C **72**, 271 (2002).
- [2] A. Uhlir, Bell System. Tech. J. **35**, 333 (1965).
- [3] P. Menna, G. Di Francia, V. L. A. Ferrara, Sol. Energ. Mater. Sol. C **37**, 13 (1995).
- [4] M. K. Lee, Y. H. Wang, C. H. Chu, Sol. Energ. Mater. Sol. C **59**, 59 (1999).
- [5] S. Strehlke, S. Bastide, C. Lévy Clement, Sol. Energ. Mater. Sol. C **58**, 399 (1999).
- [6] S. Strehlke, D. Sarti, A. Krotkus, K. Grigoras, C. Lévy-Clément, Thin Solid Films **297**, 291 (1997).
- [7] R. B. Bergmenn, T. J. Rinke, T. T. A. Wagner, J. H. Warner, Sol. Energ. Mater. Sol. C **65**, 355 (2001).
- [8] L. T. Canham, Appl. Phys. **57**(1), 046 (1990).
- [9] H. Asoh, F. Arai, S. Ono, Electrochim. Acta **54** 5142 (2009).
- [10] F. A. Harraz, A. M. Salem, B. A. Mohamed, A. Kandil, I. A. Ibrahim, Appl. Surf. Sci. **264**, 391 (2013).
- [11] X. G. Zhang, S. D. Collins, R. L. Smith, J. Electrochem. Soc. **136**, 1561 (1989).
- [12] X. G. Zhang, Springer USA **39**, 65 (2005).
- [13] C. Lévy Clement, The Editions of Physics Springer **20**, 327 (1994).
- [14] S. F. Chuang, S. D. Collins, R. L. Smith, Appl. Phys. Lett. **55**, 7675 (1989).
- [15] J. C. Vial, J. Derrien, C. Lévy Clement, The Editions of Physics Springer **1**, 329 (1994).
- [16] G. Lerondel, R. Romestain, S. Barret, Appl. Phys. **81**, 6171 (1997).
- [17] J. C. Vial, J. Derrien, A. Halimaoui, The Editions of Physics Springer **1**, 33 (1994).
- [18] Z. Thaira, Al-Tayyar, Noor A. Salman, Energ. Procedia **50**, 488 (2014).
- [19] W. Yan, M. Hu, D. Wang, C. Li, Appl. Surf. Sci. (2015).

\*Corresponding author: rahmouni.eln@gmail.com