

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية والشعبية

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

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID TLEMEN  
FACULTE DES SCIENCES

THESE DE DOCTORAT D'ETAT EN PHYSIQUE  
*SPECIALITE PHYSIQUE DES MATERIAUX*

*Présentée par*

**NASSERA GHELLAI**

*Sur le Thème*

**CARACTERISATION DES COUCHES NANOPOREUSES  
AU SILICIUM ET LEURS APPLICATIONS  
CAS DE LA DETECTION DE GAZ**

*Soutenue le 21 juin 2006, devant le jury d'examination*

**Président: B. BENYOUCEF**

**Directeur de Thèse: N. CHABANE SARI**

**Codirecteur : N. GABOUZE**

**Examineurs : A. KADOUN**

**Z. BENAMARA**

**M. MEBARKI**

**G. MERAD**

**K. GHAF FOUR**

Professeur, Université de Tlemcen

Professeur, Université de Tlemcen

Directeur de recherche UDTS Alger

Professeur, Université de S. B.A

Professeur, Université de S.B.A

Professeur, Université d'Oran

Professeur, Université de Tlemcen.

Maître de conférence, Université  
de Tlemcen

Bibliothèque sciences



BP ST 4585

Inscrit Sous le N°: .....  
Date le: 28-FEV-2011  
Code: 4385

*La mémoire de Mon Père*  
**Hadj A. BENMANSOUR**

**A**

***Mon Mari qui m'a toujours soutenue  
Ma plus belle réussite, mes enfants  
Ma mère, avec mon affection  
Tous ceux qui m'ont aidée.***

## **Remerciements**

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'unité de recherche de la Matière et des Energies Renouvelables (UMER) de la faculté des Sciences de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, en collaboration avec l'Unité de Développement et de la Technologie du Silicium (U.D.T.S) réalisé au sein de l'équipe « E2-PSi»*

*Je tiens à remercier Monsieur le Professeur N-E. CHABANE SARI qui m'a confié cette étude et qu'il a suivi avec un grand intérêt. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour ses précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.*

*Que monsieur N.GABOUZE, Directeur de recherche à l'UDTS, trouve ici L'expression de ma gratitude pour m'avoir encadré dans toute la réalisation pratique de ce travail. Je le suis Sincèrement reconnaissante pour son soutien constant et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Sa disponibilité, sa modestie et ses compétences m'ont été très précieuses. J'adresse mes vifs remerciements à Mr M. BOUMAOUR, Directeur de l'UDTS, pour m'avoir accueillie au sein de l'unité (UDTS).*

*Je tiens tout spécialement à remercier tous les membres de l'équipe dirigée par Le directeur de recherche N. GABOUZE, tout particulièrement Karima, Samia, Sabrina, Zola, Nawel, Nabila, Nadjet, H.Cheraga et Y. Ouadah sans oublier Mr Manceri et Mr Menari.*

*Nous sommes très honorés de la présence à notre jury de thèse de :*

**Monsieur B. BENYOUCEF** Professeur à l'Université de Tlemcen et Directeur de l'URMER. Nous le remercions infiniment pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence du jury.

**Monsieur A-E. KADOUN** Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès. Nous le remercions profondément pour l'intérêt qu'il a bien voulu porté à notre travail et pour sa participation à ce jury.

**Madame Z. BENAMARA** Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès. Nous la remercions nous avoir honoré par sa présence et d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

**Monsieur M. MEBARKI** Professeur à l'Université d'Oran. Nous le remercions d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

**Monsieur G. MERAD** Professeur à l'Université de Tlemcen et Responsable de la post-graduation physique des polymères. Nous le remercions d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

**Monsieur K. GHAF FOUR** Maître de Conférence à l'Université de Tlemcen et Chef de département de la Faculté de l'ingénieur. Nous le remercions d'avoir accepté de s'associer à ce jury.

*Mes sincères remerciements vont également à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ma formation et à tous ceux qui m'ont enrichie de leur connaissance.*

**Introduction**

**générale**

## INTRODUCTION GENERALE

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

Un intérêt tout à fait particulier est porté aux semi conducteurs, à cause de leur utilisation dans certaines industries : micro et optoélectroniques, photovoltaïque. Les matériaux présentent un rôle très important dans cette dernière technologie de pointe et semblent d'une importance capitale pour les industries du futur.

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

Le silicium est un élément très présent à la surface de la terre. Il constitue 25% de l'écorce terrestre. Ses propriétés de semi conducteur l'ont amené à être très utilisé pour plus de 90% du marché de l'électronique depuis plus d'un demi-siècle. Sur le plan fondamental, le silicium est classé comme modèle par excellence.

Le silicium est donc un matériau incontournable dans la microélectronique. Son importance et son efficacité dans le domaine ne sont plus à démontrer, le semi conducteur n'a plus de secret pour les scientifiques que ce soit pour son obtention ou pour ses propriétés en volume.

Du fait de sa structure, ce semi conducteur possède un gap indirect de 1,1 eV, ce qui, a priori, exclut toute possibilité d'obtenir une émission notable de la lumière dans le visible et interdit toute application dans le domaine de l'optoélectronique.

C'est pour toutes ces raisons qu'un effort important est produit par les scientifiques depuis plusieurs années pour essayer de trouver un nouveau composé à base de silicium qui permettrait d'avoir suffisamment d'électroluminescence pour être utilisé dans la fabrication d'une diode.

Les premiers travaux par Uhlir sur la polarisation anodique du silicium de type P (dopé au Bore) dans l'acide fluorhydrique datent de 1956. Il découvre une forme micro structurée du silicium sous la forme d'un film brun à la surface des wafers. La nature poreuse de ce film est avancée par Turner puis confirmée par les travaux de Watanabe et al.

Pendant une vingtaine d'année l'intérêt pour ce nouveau matériau, nommé silicium poreux (SiP), a été focalisé sur sa facilité de s'oxyder et donc pour son utilisation comme isolant dans les circuits électriques.

En 1990, Canham, Lehman et Gosele découvrent que le silicium poreux pouvait à température ambiante émettre de la lumière dans le visible, suivi en 1991 de la l'électroluminescence par Halimaoui. Ceci a permis d'étudier ses applications dans le domaine optoélectronique.

L'étude des différentes propriétés aussi que le mécanisme de formation du SiP ensuite a fait l'objet de nombreux travaux de recherche.

Notre présent travail porte sur l'étude de capteurs de gaz à base de silicium poreux. Bien que ce dernier soit utilisé dans la détection de gaz depuis peu de temps, ses propriétés utiles en détection sont sa grande surface spécifique et son coût très concurrentiel.

En effet le silicium poreux présente une grande surface spécifique, ou surface développée, ce qui fait de ce dernier un candidat potentiel pour détecter les gaz et l'humidité. L'application du SiP dans le domaine de la détection de gaz est le sujet de notre étude.

Le but de notre travail est l'étude et la réalisation de capteurs de gaz à base de silicium poreux.

Dans ce travail, on s'est intéressé aux propriétés de détection du silicium nanoporeux de faible résistivité, de type p et d'orientation (1,0,0).

Ainsi, les premiers capteurs de silicium poreux que nous avons réalisé sont de structure de type « Al/SiP/p-Si ». Plusieurs caractéristiques et autres de ses structures ont été étudiées afin de montrer la grande sensibilité de nos capteurs. Cependant, la stabilité du poreux est le paramètre le plus difficile à maîtriser. En effet, le SiP s'oxyde facilement et ses propriétés électriques et autres changent dans le temps. Pour résoudre ce problème, on a stabilisé notre structure, ainsi on a réalisé de nouveaux capteurs à base de silicium poreux, et on a étudié leurs caractéristiques afin de vérifier la règle connue des six « S » : sensibilité (sensitivity), sélectivité (selectivity), reponse rapide (speed of reponse), stabilité (stability), la taille/ la forme (size/shape) et le coût (S/cost).



Dans le premier chapitre, nous rappelons la fabrication de ce matériau par voie électrochimique ainsi que l'influence des conditions expérimentales.

Ainsi nous exposons une synthèse bibliographique sur les conditions et les mécanismes de formation du silicium poreux et sur les principales propriétés du matériau qui est le silicium poreux.

Chaque type d'application nécessite une morphologie et une porosité données. La porosité est un paramètre clé qui caractérise le SiP et dépend de la nature du substrat et des conditions de formation du poreux, tels que la concentration en acide fluorhydrique de l'électrolyte, le temps d'anodisation et la densité de courant appliqué au substrat.

La technique de fabrication des films de SiP est attrayante due à sa simplicité.

Puisque la porosité, l'épaisseur et par conséquent l'indice de réfraction ( $n$ ) dépendent des conditions de formation, nous pouvons obtenir des couches de SiP avec différentes porosités, donc différents indices  $n$  en variant les conditions de formation.

Le chapitre deux, a été consacré à ce paramètre clé qui caractérise le silicium poreux qui n'est autre que la porosité, et son influence sur les différents paramètres de ce matériau. Nous présentons enfin les différentes techniques de caractérisation, de la porosité en donnant leurs avantages et limites.

Les propriétés et les paramètres des films varient durant le stockage de ces derniers. Le problème de stabilisation optique du SiP peut être résolu par une oxydation. Cependant cette dernière cause des changements au niveau des caractéristiques optique du matériau. L'oxydation, peut être observée au cours même du traitement anodique, lors de l'exposition du SiP à l'air, ainsi que durant son stockage.

Afin de déterminer la porosité, l'indice de réfraction  $n$  et la composante du film de SiP, nous utilisons la caractérisation par ellipsométrie spectroscopique, qui permet d'analyser les propriétés optiques et structurales des couches minces avec grande précision. Ce chapitre présente le calcul de l'indice  $n$ , de la porosité du SiP en fonction du degré d'oxydation du substrat Si en utilisant la modélisation de Bruggeman (modèle du milieu effectif).

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration du silicium poreux et à sa caractérisation. Nous présentons les propriétés morphologiques, structurales, chimiques

et optiques des couches nanoporeuses réalisées par anodisation chimique sur substrat de type p de faible résistivité ( $1\Omega\text{cm}$ ) et d'orientation (1,0,0), en utilisant quelques techniques de caractéristiques comme la microscopie électronique à balayage (MEB), l'ellipsométrie permettant de déterminer l'indice de réfraction, la mesure de la porosité et l'épaisseur des couches poreuses par application du modèle de Bruggeman.

Afin, de suivre l'évolution de la surface de silicium avant et durant les différentes phases de l'attaque chimique, nous avons utilisé le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. La caractérisation par spectrophotométrie nous a permis de mesurer la réflectivité de nos différents échantillons de silicium poreux qui a été comparée à celle du silicium de type p non traité.

Le chapitre quatre regroupe les plus importantes applications du silicium poreux résumé comme suit :

- 1) Application du SiP comme isolant dans les circuits électriques.
- 2) Application dans l'optoélectronique : dispositifs d'affichage qui repose sur le phénomène de luminescence du SiP.
- 3) Les applications photovoltaïques, le SiP peut être utilisé comme couche anti-reflet ou comme couche sacrificielle dans les cellules solaires minces.
- 4) Enfin, nous avons présenté en détails la dernière application du SiP, sujet de notre travail qui n'est autre que l'application du SiP comme capteur chimique ou capteur biochimique.

Le chapitre cinq comporte trois axes.

Dans un premier temps nous avons démontré que le silicium poreux est un candidat potentiel pour la détection de substances chimiques. On a réalisé le capteur de structure Al/SiP/p-Si, et on a mesuré sa sensibilité, sa fiabilité et sa sélectivité.

La stabilité du silicium poreux étant le paramètre le plus difficile à contrôler, on a opté pour une nouvelle approche de détecteur de gaz qui consiste, non pas à déposer une couche d'oxyde sur les pores mais à déposer une couche hydrocarbonée ( $\text{CH}_x$ ) à la surface de ce dernier. Ainsi, on a réalisé plusieurs capteurs de gaz de structure « Al/ $\text{CH}_x$ /SiP/p-Si » et on a étudié et discuté leur comportement face à divers gaz.

## Introduction générale

Nous avons voulu réaliser un détecteur capable de détecter l'oxygène et on l'a aussi exposé à d'autres gaz ( $H_2$ , propane). Pour cela, on a réalisé un capteur en déposant une fine couche de palladium (Pd) sur la couche CHx. Le capteur Al/Pd/CHx/SiP/p-Si a bien répondu à l'oxygène ainsi qu'à d'autres gaz (hydrogène, propane) avec un effet amplificateur.

Nous présentons et expliquons nos différents résultats obtenus.

# Chapitre 1

*Le matériau : le silicium poreux*

### INTRODUCTION

L'histoire du silicium poreux a commencé depuis maintenant un demi-siècle. Dans les années 50, Uhlir [1] et Turner [2] observent un film coloré de nature inconnue à la surface de leur échantillon, en mettant au point une méthode électrochimique pour le polissage du silicium.

La nature de ce film étant inconnue, Turner émet l'hypothèse d'un redépôt de silicium qui constituerait une couche de texture poreuse à la surface de l'échantillon.

Quelques années plus tard, les travaux de Memming et Schward [3], montrent que sa formation résulte de la dissolution localisée du silicium et non d'un dépôt en surface.

Ainsi, le caractère poreux de ces films va être confirmé en 1965 [3]. Il faut cependant attendre 1972, avec les travaux de Teunissen [4] pour connaître la véritable nature de cette couche.

En fait, le silicium poreux est un phénomène de dissolution localisée du semi-conducteur qui progresse dans l'épaisseur du matériau engendrant la formation d'un réseau de pores.

La couleur de la couche de silicium poreux résulte de la différence de l'indice de réfraction entre la partie poreuse et le substrat.

Le silicium poreux est un matériau constitué de silicium et de vide. Le diamètre des pores et l'épaisseur du silicium entre les pores peuvent varier de quelques dizaines d'angströms à quelques microns. On définit la porosité du matériau en pourcentage volumique de vide.

Le silicium poreux, quelque soit son type, se caractérise par trois grandes propriétés :

- Sa grande surface spécifique : entre 200 et 800 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>.
- La taille des cristallites le constituant : de quelques nanomètres à quelques microns.
- Sa porosité comprise entre 15 à 95%.

La grande surface spécifique assure au silicium poreux sa grande réactivité physico-chimique, ce qui le rend plus réactif que le silicium massif ; notamment du point de vue de la dissolution et de l'oxydation. Son oxydation est donc aisée et beaucoup plus rapide que pour le silicium massif.

Tout naturellement, l'intérêt pour ce nouveau matériau, nommé silicium poreux, a été focalisé sur la facilité de l'oxyder et donc son utilisation comme isolant dans les circuits électriques.

Les premières utilisations du silicium poreux ont donc été faites dans le domaine de la technologie SOI (pour Silicon On Insulater) comme isolant dans les circuits électriques jusqu'au début des années 1990 [5, 6, 7,8].

En 1990, la découverte de la forte luminescence de silicium poreux à température ambiante par Canham et Al [9], attira l'attention du monde scientifique. La photoluminescence est alors explorée dans toute la gamme du spectre visible, ce qui engendre un nombre important de communications.

L'origine de cette photoluminescence, en relation avec les propriétés de confinement optique dues à la taille des cristallites, reste encore aujourd'hui controversée et source de nombreuses publications.

Les propriétés physiques du silicium poreux ont été étudiées en détail par Vial et Derrien [10] et ont conduit à la réalisation de nombreuses applications comme matériau photoluminescent [11].

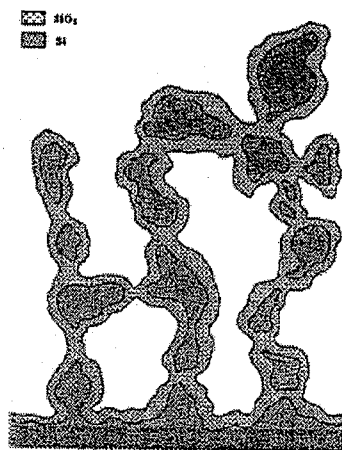
Le silicium poreux trouve également un vaste champ d'application dans le domaine photovoltaïque pour la réalisation de couche anti-reflet [12] ou comme couches sacrificielles comme le proposent Bergmann [13] ou Tayanaka [14].

Le silicium poreux trouve également des applications dans le domaine des micro capteurs, soit comme couche au sein de capteurs chimiques ou biochimiques [15,16] ou encore comme élément constitutif de capteurs de température [17].

## I FORMATION DU SILICIUM POREUX

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les propriétés optiques particulières du silicium poreux (SiP) ont été rapportées pour la première fois par Canham en 1990 [9], bien que ce matériau ait été élaboré et décrit 34 ans plutôt par Uhler [1]. La nature poreuse de ce matériau est annoncée par Turner [2] puis confirmée par les travaux de Watanabe et al. [18].

Le silicium poreux schématisé d'après Vial et al. [19] suivant la figure I1, se présente sous forme de filaments de silicium cristallin de section manométrique entourés de pores au travers d'une couche d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  (silice).



*Figure I-1 : Représentation schématique de la texture du silicium poreux oxydé pour un taux de porosité de 70%(d'après [19])*

Une quantité énorme de travaux a été consacrée durant cette décennie tant à l'élaboration qu'aux caractéristiques les plus diverses et complexes de ce matériau. Une synthèse a été faite dans l'article de revue de Cullis, Canham et Calcott [20].

Il y a trois grandes méthodes d'élaboration du silicium poreux : Structuration surfacique par plasma pour la voie dite « sèche », la dissolution chimique ou « stain etching » et l'anodisation électrochimique pour la voie dite « humide ».

On se penchera sur la méthode d'anodisation électrochimique, méthode utilisée pour l'élaboration de notre silicium poreux.

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 [21].

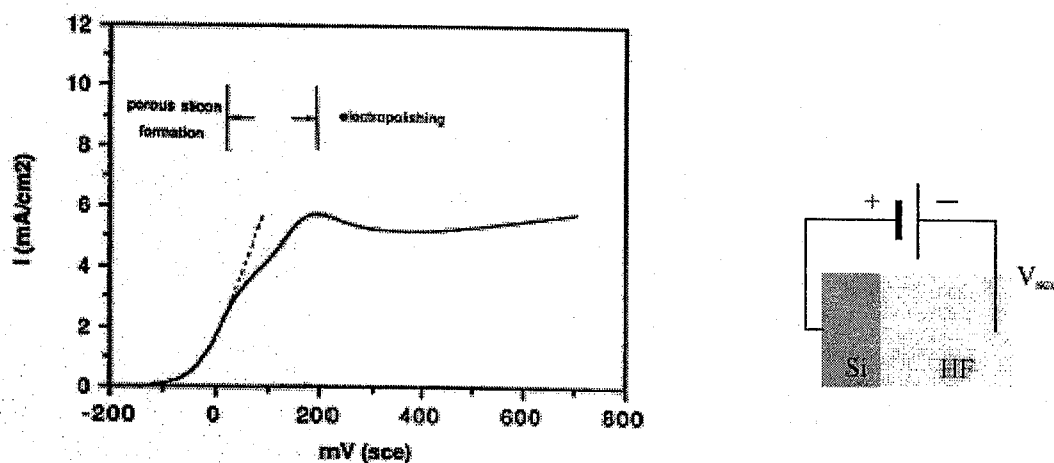
### **I.1 ANODISATION ELECTROCHIMIQUE DU SILICIUM**

L'anodisation électrochimique du silicium poreux en milieu acide 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).

La surface d'une électrode de travail en silicium massif sous polarisation anodique en milieu fluoré se dissout partiellement sous certaines conditions. Le résultat est la formation du matériau poreux, le silicium poreux, formé de silicium dont le caractère cristallin est maintenu et d'un pourcentage élevé d'air.

Le silicium poreux est donc obtenu par attaque électrochimique (anodisation) de la surface d'une plaquette de silicium par une solution comprenant principalement de l'acide fluorhydrique HF (voir figure I-2). Le type d'électrolyte employé a une certaine influence sur les propriétés structurales du silicium poreux. Barla et al. [22] ont montré que l'éthanol ajouté à la solution aqueuse de HF, s'infiltré plus dans les pores, assurant une homogénéité et uniformité des couches de silicium poreux en profondeur. L'électrolyte (solution aqueuse concentrée d'acide Fluorhydrique) induit la formation de silicium microporeux (taille des pores inférieure à 2 nm) [9,16], alors que des solutions aqueuses diluées à base d'éthanol et d'acide Fluorhydrique privilégient la formation d'une structure mésoporeuse (taille des pores entre 2 à 50 nm).





*Figure I-2 : Caractéristique I-V d'un substrat p+ pour [HF]=1%. Schéma du circuit d'anodisation avec  $V_{sce}$  (tension semi conducteur électrolyte définie par rapport à une électrode de référence).*

La composition de l'électrolyte est un paramètre important. L'électrolyte est composé d'acide fluorhydrique, d'eau et d'éthanol. La concentration en HF est variable. L'éthanol joue le rôle de surfactant : il permet d'augmenter la mouillabilité de la solution vis-à-vis du silicium, favorisant ainsi la pénétration des ions fluors  $F^-$  jusqu'au fond des pores. Il permet également de limiter l'accumulation des bulles d'hydrogènes formées lors de la réaction d'anodisation. Ainsi l'éthanol autorise la gravure en profondeur [24] et par suite une plus grande homogénéité des couches de silicium.

La circulation d'un courant anodique élevé aura pour effet par réaction chimique et électrochimique de dissoudre uniformément en surface le matériau.

Nous allons d'abord nous intéresser à la caractéristique courant-tension  $I(V)$  du système silicium/électrolyte. Puis nous examinerons la chimie de dissolution du silicium.

### I.1.1. Caractéristiques courant - tension (I-V) du silicium dans un milieu fluoré

Il est aujourd'hui établi que la jonction « silicium (Si)/électrolyte » est analogue à la jonction « Si/métal » ; c'est-à-dire qu'elle se comporte comme une diode Schottky [25,26].

Lorsque un potentiel est appliqué au silicium immergé dans une solution, on peut mesurer un courant traversant le système. La caractéristique I (V) qui en découle présente des similitudes avec celle d'une diode de Schottky.

L'étude de l'anodisation du silicium montre que sous polarisation cathodique, le silicium est stable, quel que soit son type, n ou p. La seule réaction qui en découle 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.

Le pic de courant désigné par  $I_{ps}$  est caractéristique d'un électrolyte de type HF-H<sub>2</sub>O (ce pic n'apparaît pas en présence d'un solvant organique).

Suivant le potentiel, on distingue trois régions :

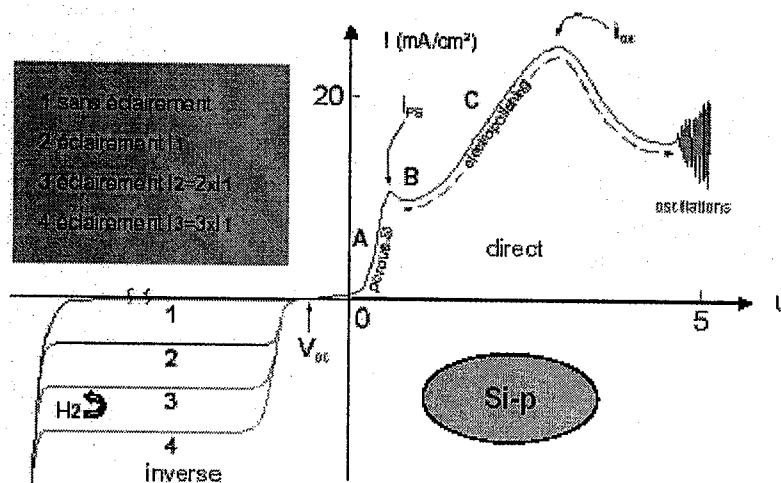
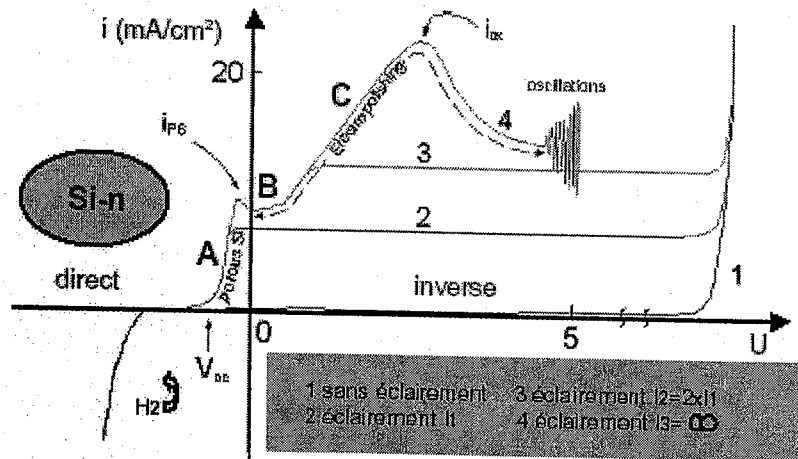


Figure I-3 : Caractéristique densité de courant-tension relative à l'anodisation de silicium type p dans HF [27].



**Figure I-4 :** Caractéristique densité de courant-tension relative à l'anodisation de silicium type n dans HF [27].

**Région A :** Pour les faibles potentiels, le courant augmente très rapidement avec le potentiel. Dans cette zone, il y a dissolution directe et localisée du silicium, donnant lieu à la formation de silicium poreux. Dans le cas d'un semi conducteur comme le silicium ; le courant est proportionnel à « $\exp(qV/KT)$ », ce qui se traduit par l'expression de Tafel  $V_{appl} = a + b \log(I)$ , c'est à dire une pente linéaire de la caractéristique  $V-\log(I)$  appelée pente de Tafel.

Le courant varie de façon exponentielle avec la tension avec une pente de Tafel de 60mv/décade environ [28].

**Région C :** Pour les forts potentiels, on atteint le régime d'électropolissage et donc disparition de la couche poreuse. Le courant augmente moins rapidement avec le potentiel.

L'électropolissage est la conséquence de la formation d'un oxyde anodique à la surface du silicium, oxyde ensuite dissout par l'acide HF [28].

**Région B :** C'est la transition entre les deux premières régions. Elle constitue une zone de transition entre le régime de formation et le régime d'électropolissage du silicium.

Cette transition se traduit par une densité de courant critique, qui est observable par un pic et un changement de pente de caractéristique I (V).

### 1.1.2 Influence de la concentration de HF

Indépendamment du type de dopage, l'influence de la concentration HF « $C_{HF}$ » sur les caractéristiques I-V conduit au même résultat [28].

Pour une tension appliquée, le courant obtenu pour un potentiel donné est plus élevé lorsque la concentration C de HF dans l'électrolyte est plus enlevée. Cela veut dire que la valeur du courant critique augmente avec la concentration C de HF et que l'électropolissage apparaît pour des courants plus élevés.

### 1.1.3 Influence du dopage

L'influence du dopage peut être discutée sans séparer les types de dopage. Généralement le courant à une concentration donnée de HF est plus élevé si le substrat est plus fortement dopé.

La figure suivante (figure I-5) présente les résultats obtenus par Zhang et al. [28].

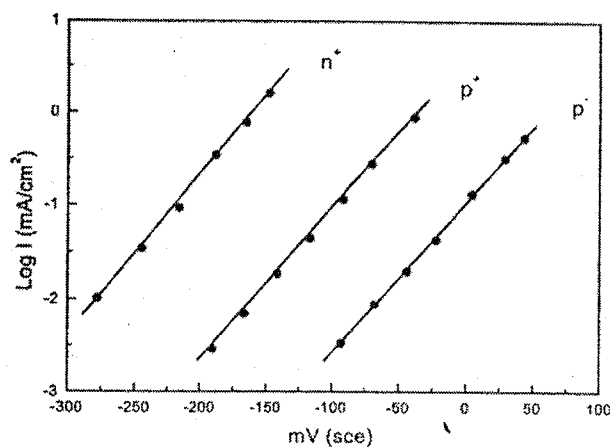


Figure I-5 : Logarithme du courant d'anodisation en fonction du potentiel appliqué pour des échantillons type p+, p et n, en contact avec la solution de HF 1% [28].

### I.3 CELLULE D'ANODISATION

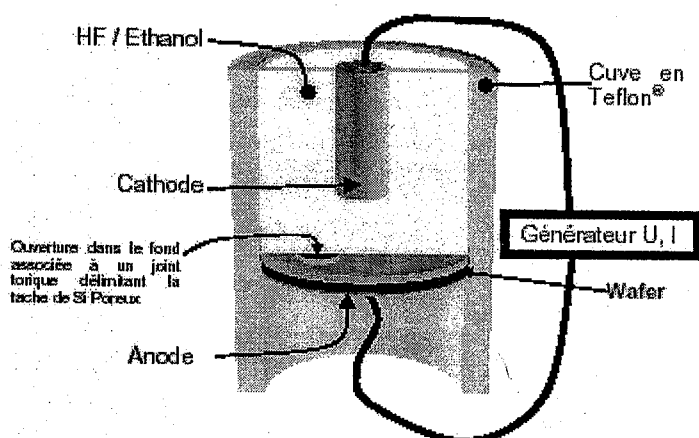
Il existe deux types de cellules d'anodisation pour la formation du silicium poreux (SiP), la cellule d'anodisation simple et la cellule d'anodisation à double réservoir.

#### ▪ Cellule d'anodisation simple :

Cette cellule en téflon utilise un contact électrique métallique sur la face arrière du wafer de Silicium. Cette même face arrière est isolée de la surface HF/éthanol par un joint torique, seule la face avant est exposée à l'attaque par les électrolytes. Le diamètre du joint torique commande le diamètre de la tache de silicium poreux, ... (voir figure I-6).

Des taches uniformes et homogènes sont obtenues pour les plaquettes de silicium de très faible résistivité ( $\rho < 0,02 \Omega \cdot \text{cm}$ ), car on a un contact ohmique de très bonne qualité sur la face arrière.

Quand le silicium utilisé a une grande résistivité ( $\rho > 1 \Omega \cdot \text{cm}$ ), il est nécessaire de recourir à une étape d'implantation d'une forte dose de dopant sur la face arrière de Si afin d'assurer un bon contact ohmique, pour obtenir des couches de SiP homogènes.



*Figure I-6 : Vue schématique en coupe d'une cellule d'anodisation simple pour la réalisation de silicium poreux.*

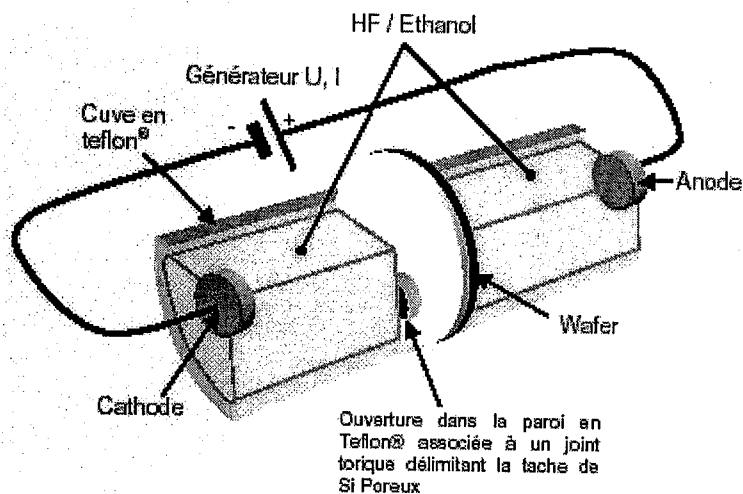
Cette cellule présente l'intérêt d'une rapidité de mise en œuvre et permet d'obtenir des couches de silicium poreux uniformes et homogènes, tout en maîtrisant l'épaisseur et la porosité de ces couches par un contrôle d'anodisation et du temps d'exposition.

### ▪ Cellule d'anodisation à double réservoir

Cette cellule est composée par deux réservoirs dans lesquels sont placés le mélange HF/éthanol. Les électrodes sont en platine, immergés dans HF.

La plaquette joue le rôle de barrière entre les deux demi-réservoirs (voir figure I-7).

Ce type de cellule peut être également équipé d'un système de pompes pour évacuer les bulles d'hydrogènes formées lors de la réaction d'anodisation. La concentration en HF/éthanol reste constante.



*Figure I- 7 : Vue schématique en coupe d'une cellule d'anodisation d'une cellule à double réservoir pour la réalisation du Silicium poreux*

Les deux électrodes en platine (ou en or) sont placées aux extrémités de chaque demi réservoir. Les résultats obtenus avec cette cellule sont comparables à ceux de la cellule d'anodisation simple.

### I.4 LES PARAMETRES DE FABRICATION

Les paramètres utilisés lors de l'anodisation électrochimique du silicium déterminent les caractéristiques du Silicium poreux, comme la porosité, le diamètre des pores et leur morphologie et l'épaisseur de la couche poreuse.

Les paramètres sont :

- Nature du substrat : orientation cristallographique, type (n ou p) et le niveau de dopage du Silicium monocristallin.
- Composition de l'électrolyte : concentration d'acide fluorhydrique dans l'électrolyte et son pH, présence d'un éventuel surfactant.
- La densité de courant anodique de formation ( $j$ )
- Eclairement éventuel du substrat
- Le temps d'anodisation

La prise en compte et le contrôle de tous ces paramètres permet d'obtenir une reproductibilité optimum des couches réalisées.

La porosité et la taille des cristallites [29] des couches représentent les paramètres les plus pertinents pour caractériser le silicium poreux.

### I.5 MODELES DE FORMATION DU SILICIUM POREUX

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

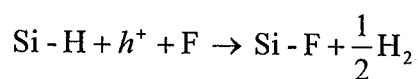
majoritairement les ions  $H^+$  et  $F^-$ . On travaille généralement à tension constante et densité de courant variable.

Malgré les nombreux travaux réalisés sur le mécanisme de la formation du Silicium poreux, ce mécanisme n'est toujours pas parfaitement compris.

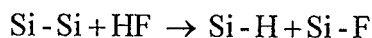
Parmi tous les différents mécanismes de formation présentés dans la littérature, c'est celui proposé par Lehman et Gösele [30] qui a obtenu le grand consensus. Lors de la formation de Silicium poreux par attaque électrochimique du silicium à base d'acide fluorhydrique et d'éthanol, la face arrière du substrat se comporte comme une anode (reliée au pôle positif de l'alimentation). Sa face avant est exposée à la solution électrolytique, maintenue à un potentiel électrique négatif par rapport à la face arrière [25, 31].

Sans l'apport d'un courant électrique, le silicium ne se dissout pas, ou très peu dans l'acide fluorhydrique HF, car une couche de passivation est immédiatement créée à la surface (liaisons Si - H).

En effet, le substrat de Silicium, après avoir été immergé dans l'acide fluorhydrique et avant passage de courant, a une surface saturée en liaisons Si-H. Quand le circuit électrique est fermé, un électron arrive à la cathode et un trou à l'anode. La présence de l'ion fluor favorise la rupture de la liaison Si-H selon la réaction :

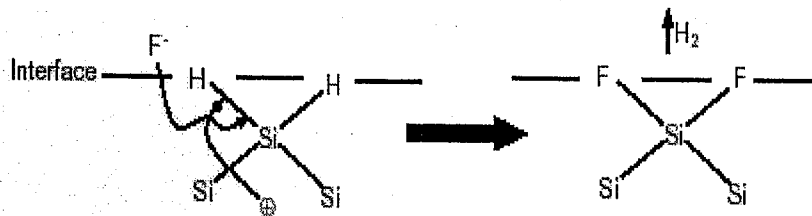


Une fois que la couche de passivation par hydrogène a été complètement éliminée, les ions fluor peuvent attaquer directement les liaisons Si-Si selon la réaction :

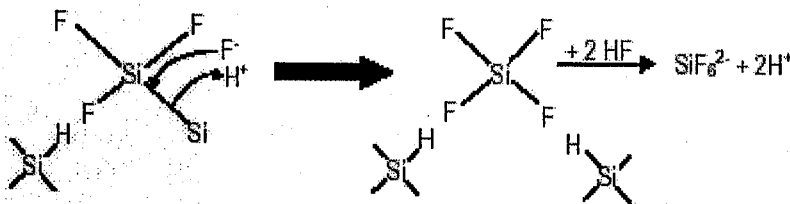




Le mécanisme est présenté par les figures suivantes :



**Figure I-8 :** Mécanisme d'attaque de la couche de passivation Si-H par les ions  $F^-$  et l'apport de trous (d'après Lehman et Gösele [19])



**Figure I-9 :** Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si par HF et libération des atomes Si sous formes gazeuse

## II CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE SILICIUM POREUX

La morphologie du silicium poreux peut être caractérisée par ses propriétés macroscopiques et microscopiques. Ces caractéristiques, telle la porosité ; la texture ou bien encore la taille des pores, sont principalement liées à trois paramètres indépendants. En effet, s'il apparaît clairement que la texture d'un échantillon de silicium poreux est essentiellement déterminée par la nature et le niveau de dopage du semi conducteur, la porosité et la taille des pores varient en fonction des paramètres

d'anodisation qui sont la densité de courant de formation et la concentration en acide fluorhydrique [32, 33].

## **II.1 POROSITE ET EPAISSEUR**

La couche de silicium poreux se caractérise premièrement par sa porosité (P) qui représente le pourcentage de vide. Cette grandeur macroscopique se mesure par gravimétrie. La relation suivante permet d'obtenir la porosité connaissant la masse de l'échantillon avant et après anodisation ( $m_1$  et  $m_2$ ), ainsi que la masse ( $m_3$ ) après dissolution totale de la couche poreuse dans la soude.

$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \quad (\text{Eq. I-1})$$

Il est clair, d'après la formule, que pour avoir une mesure précise par gravimétrie, il faut utiliser des échantillons les plus épais possible.

La porosité se présente comme une caractéristique macroscopique moyenne de la couche et ne saurait rendre compte de la microstructure du matériau.

La porosité est une valeur moyenne et que pour une même porosité, différentes morphologies de matériau peuvent être obtenues.

Pour une même porosité on peut avoir différentes distributions de tailles des pores.

La porosité d'un film augmente avec la densité de courant [32] (voir figures I-10 et I-11).

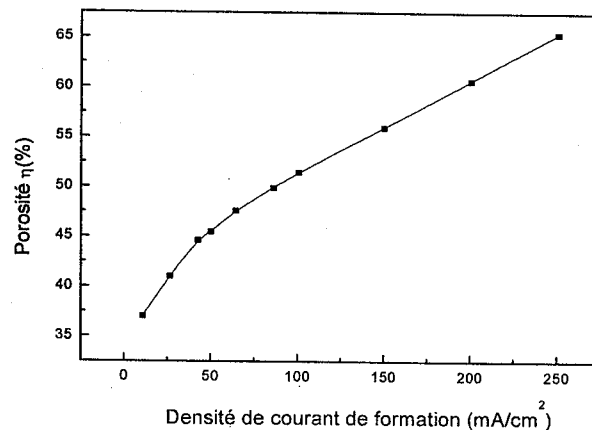
On contrôle la porosité du matériau via les paramètres de formation telle que la densité (voir la figure I-10) ; à chaque densité de courant est associée une valeur de la porosité pour une concentration de HF donnée.

Pour des échantillons fortement dopés (type p+) dans un électrolyte de concentration égale à 25% ; la porosité augmente régulièrement entre 20% et 70% pour des densités de courants allant de 10 mA/cm<sup>2</sup> à 250 mA/cm<sup>2</sup>. Pour des densités de courants supérieures, la porosité devient très élevée et le matériau perd de sa cohésion mécanique [8]. On atteint alors le régime d'électropolissage.

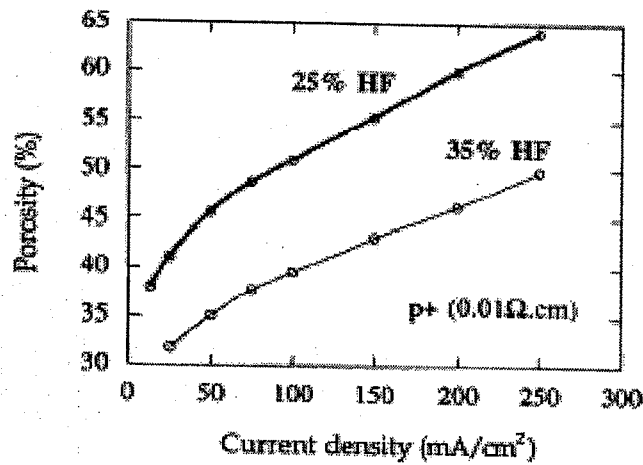
Dans le cas d'un substrat faiblement dopé de type n; la variation de la porosité en fonction de la densité de courant présente une particularité [33].

On constate effectivement une augmentation de la porosité pour les faibles densités de courant (figure 1.11). Ce phénomène trouve son explication dans la dissolution chimique du matériau qui vient s'ajouter à la réaction électrochimique.

En effet, pour des courants appliqués de faible intensité, le temps d'anodisation étant assez long. Il en résulte un temps de séjour important dans la solution électrolytique conduisant à une dissolution chimique non négligeable du matériau.

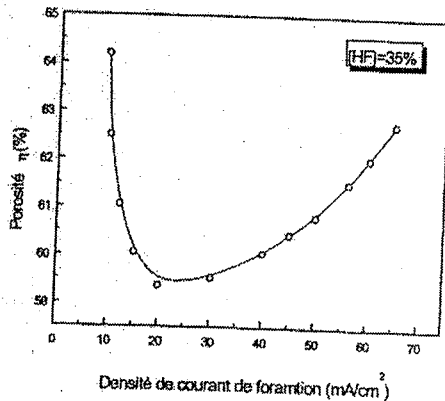


**Figure I-10 :** Evolution de la porosité d'un échantillon de silicium poreux de type p+ en fonction de la densité de courant de formation dans HF 25% [32].

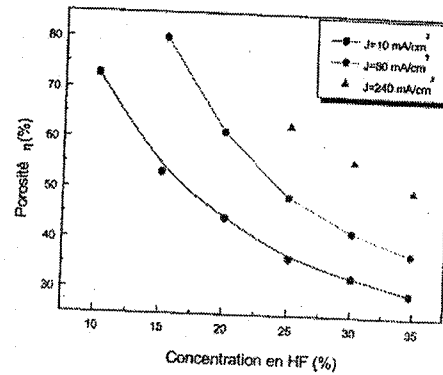


**Figure I-11 :** Variation de la porosité en fonction La densité de courant obtenue pour différentes Concentrations en acide fluorhydrique sur un substrat type  $p^+$

La concentration en acide fluorhydrique de la solution électrolyte influe sur la porosité de la couche. Pour tout type de substrat, une augmentation en HF se traduit par une diminution de la porosité (voir figure I-12 et I-13).



**Figure I-12 :** Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour un substrat de type  $n$  faiblement dopé [33]



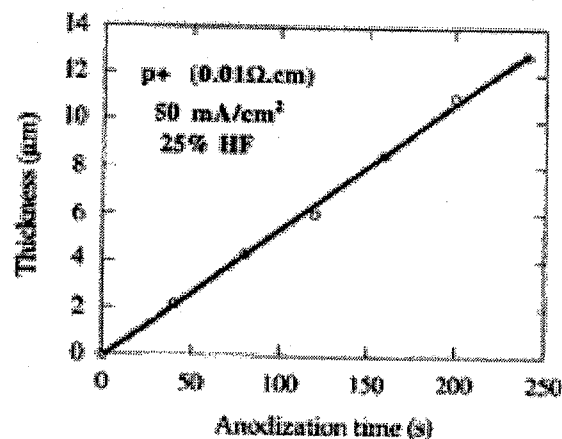
**Figure I-13 :** Evolution de la porosité en fonction de la concentration HF de couches poreuses type  $n^+$  [33]

La couche poreuse se caractérise également par son épaisseur. On observe une linéarité remarquable entre l'épaisseur de la couche et le temps de dissolution pour un courant d'anodisation et une concentration en HF donnés. Ceci est illustré sur la figure I-14.

Le nombre d'atomes de silicium dissout est donné directement proportionnel à la quantité de charge échangée ( $Q = j \cdot t$  : le temps de dissolution), montrant que la valence de dissolution est invariante en temps.

Le contrôle de l'épaisseur est fait en contrôlant le temps d'anodisation.

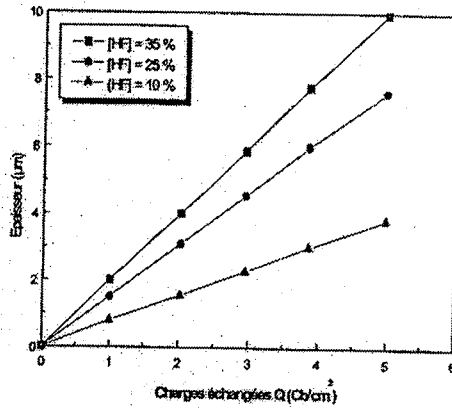
Ainsi, pour une même densité et même courant et même concentration ; l'épaisseur de la couche poreuse de silicium poreux croît linéairement avec le temps d'anodisation [34].



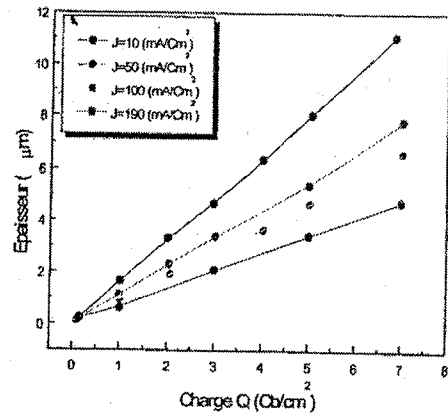
*Figure I-14 : Variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction du temps d'anodisation pour un substrat type  $p^+$  [35].*

La caractéristique  $e = f(Q)$  présente une variation linéaire tant que les épaisseurs ne dépassent pas 15 µm. La pente des droites obtenues est fonction des conditions d'électrolyse (Figures I-15 et I-16), ainsi que du dopage du substrat et traduit une variation de la porosité du matériau [33].

Ainsi pour une même quantité de charge échangée, on obtient une couche poreuse d'épaisseur deux fois plus importante sur un substrat fort dopage p+ que sur un substrat de faible dopage p, les autres paramètres étant constants.



**Figure I-15 :** Evolution de l'épaisseur de la couche de silicium poreux p+ en fonction de la quantité de charge échangée à  $J = 10 \text{ mA/cm}^2$  [33]



**Figure I-16 :** Evolution de l'épaisseur de la couche poreuse p+ en fonction de la quantité de charge échangée ; Influence de la densité de courant HF = 25% [33]

## II.2 SURFACE SPECIFIQUE

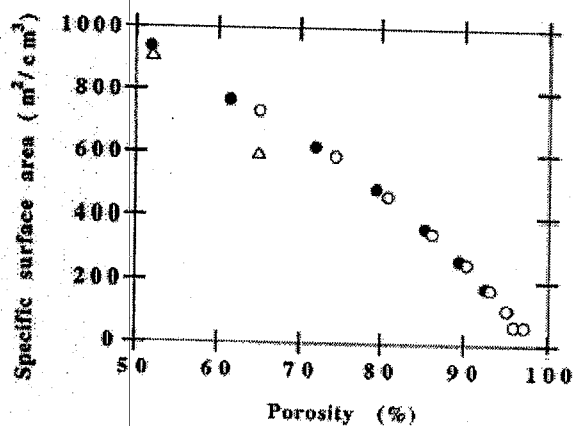
Du fait de sa nature poreuse, la couche présente une surface spécifique importante. On définit la surface spécifique comme le rapport entre la surface développée et le volume de la couche.

Des mesures d'adsorption de gaz donnent des valeurs de l'ordre de  $200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  pour des échantillons de type p+ et de l'ordre de  $600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  pour ceux de type p.

La figure I-17 montre l'évolution de la surface spécifique du matériau poreux de type p en fonction de la porosité [35] mesurée sur deux échantillons ayant la même épaisseur (1µm) et une porosité de départ différente 51% (●) et 65% (○), les valeurs indiquées par des triangles sont ceux indiquées par la littérature [32, 23].

La surface spécifique diminue quand la porosité augmente et peut passer de  $900\text{m}^2/\text{cm}^3$  pour une porosité de 50% à environ  $100\text{m}^2/\text{cm}^3$  pour une porosité de 95% (voir figure I. 17).

Les différentes valeurs de porosité sont obtenues par dissolution chimique à intervalles réguliers d'un même échantillon après sa formation. En effet la perte de masse mesurée par gravimétrie est directement proportionnelle à la surface spécifique. On constate que le matériau présente une surface spécifique très importante de l'ordre de  $500\text{m}^2/\text{cm}^3$  pour une porosité de 75%. Ceci s'explique par la dimension manométrique des pores.



*Figure I-17 : Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux porosités initiales différentes, 51% (●) et 65 % (○) [35].*

### II.3 CRISTALLINITE

Contrairement à ce que l'on pourra penser, le silicium poreux garde après anodisation son caractère monocristallin.

Des études de diffraction de rayon X ont montré que le silicium poreux conservait le caractère monocristallin du substrat initial.

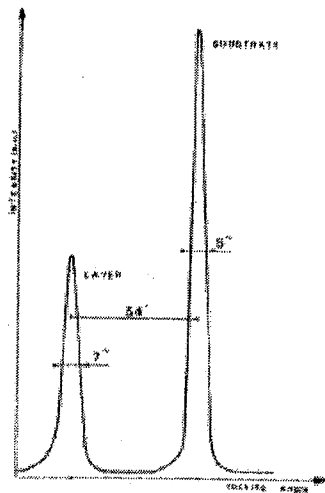
Il est important de noter que la qualité cristalline d'une couche poreuse dépend de sa porosité et se détériore avec l'augmentation de cette dernière.

On peut voir à la figure I-18 un spectre typique de diffraction X réalisé sur un échantillon de silicium poreux de type  $p^+$ .

On a deux pics bien visibles dans ce spectre : le plus grand est dû au substrat de silicium cristallin et l'autre au silicium poreux. La largeur à mi-hauteur du pic du SiP (« 7 ») est très proche de celle du silicium cristallin (« 5 »), et témoigne de la bonne cristallinité du silicium poreux.

Cette particularité est liée à la nature du mécanisme de formation du silicium poreux : en effet on enlève les atomes de silicium du réseau cristallin et on ne dépose rien en surface.

L'écart entre les deux pics, s'explique par l'augmentation du paramètre de maille dans le SiP, dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon, il augmente avec la porosité [22, 36].



**Figure I-18 :** Spectre de diffraction X d'un échantillon de silicium poreux de type  $p^{+11}$



## **II.4 L'OXYDATION APRES FORMATION**

L'oxydation est le passivant habituel du silicium en microélectronique. Elle a été tout naturellement proposée pour passiver la surface interne du silicium poreux.

Il a été montré que ce matériau réagit avec l'air ambiant pour former sur sa surface interne une couche partielle et imparfaite d'oxyde.

L'oxydation est essentielle afin de stabiliser les propriétés du silicium poreux. On a différents types d'oxydation : l'oxydation due à l'exposition à l'air ambiant, l'oxydation anodique, l'oxydation chimique et l'oxydation thermique.

### ***II.4.1 Oxydation anodique***

Juste après la formation du matériau, les plaquettes sont conservées dans la cellule électrochimique. La solution d'acide fluorhydrique est remplacée par une solution aqueuse de  $H_2SO_4$  et méthanol assurant la conductivité [37]. L'oxydation est contrôlée par la quantité de charge échangée  $Q$ . Le contrôle du potentiel permet d'évaluer le temps nécessaire pour une oxydation totale de l'échantillon.

L'oxydation anodique est réalisée en présence de la lumière ainsi que de forts courants afin d'assurer une homogénéité de l'oxydation.

L'oxydation anodique conserve bien les propriétés structurales du Silicium poreux.

### ***II.4.2 Oxydation thermique***

Une autre façon de diminuer les pertes du matériau, et par conséquent d'améliorer les structures optiques, est de faire une oxydation thermique sous atmosphère d'oxygène.

L'oxydation thermique se fait à des températures voisines de  $450^\circ C$  sous atmosphère contrôlée [38]. A cette température, l'oxygène vient se placer à la surface du silicium poreux en donnant lieu à une couche superficielle de silice.

L'épaisseur optique de cette couche dépend de la température et du temps d'oxydation. Les propriétés optiques de la couche de silicium poreux oxydé changent, l'indice optique et le coefficient d'absorption tendent vers ceux de la silice ( $n = 1,4$ ). Les premières études ont montré que l'oxyde formé est alors de mauvaise qualité. Il a alors été proposé de procéder à une pré-oxydation à une température de 300°C permettant de stabiliser la structure de la couche.

### *II-4-3 Oxydation Thermique Rapide (RTO)*

Cette technique consiste à faire passer l'échantillon de la température ambiante à 700 °C en quelques secondes. L'oxyde formé est de très bonne qualité [39]. Au cours de cette phase d'oxydation, la structure du matériau est conservée.

D'une manière générale, la stabilité chimique de la couche poreuse oxydée est accrue dans le temps quelque soit la technique utilisée. Nous reviendrons sur l'aspect de l'oxydation dans la partie consacrée à la luminescence.

## **III- PROPRIETES MORPHOLOGIQUES**

La formation du Silicium poreux est un phénomène complexe en raison du nombre élevé de paramètres en jeu. Par morphologie nous entendons principalement deux types de caractéristiques qui sont la taille et la forme des pores.

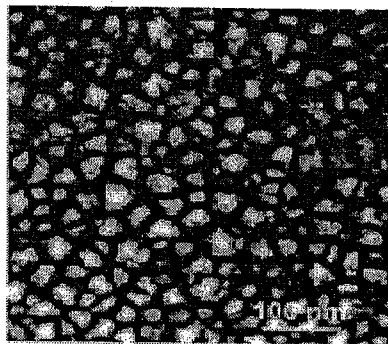
La morphologie du SiP est fonction des conditions de formation, de l'orientation cristallographique et plus spécialement de deux paramètres essentiels qui sont : le type et le niveau de dopage du substrat utilisé lors de l'anodisation.

Nous présentons les différentes morphologies du SiP obtenues par les cinq groupes de substrat suivant :

Si - p	avec un taux de dopage modéré	$N_a \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Si - p <sup>+</sup>	fortement dopé	$N_a \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Si - n	avec un taux de dopage modéré	$N_d \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Si - n <sup>+</sup>	fortement dopé	$N_d \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Si - n <sup>++</sup>	Dégénérée	$N_a \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

### III.1 SiP DE TYPE p

Le SiP de type p présente une structure poreuse homogène, isotrope, constituée de pores et de cristallites de taille identique inférieure à 5 nm (figure I-19). Ce type de SiP est appelé Silicium microporeux mais il est cité dans la littérature comme nanoporeux. La distribution des pores est régulière, sans orientation préférentielle. La morphologie étant uniforme sur toute la profondeur.

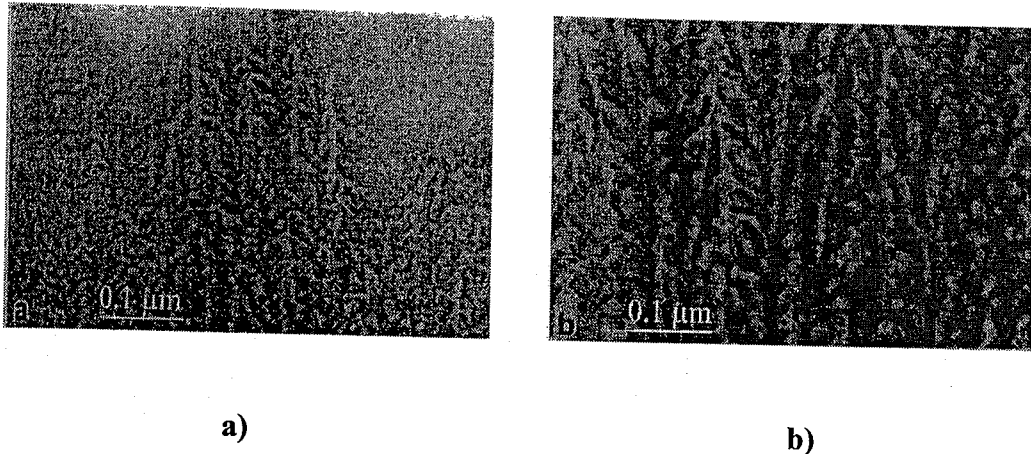


*Figure I-19 : Section transversale d'un Silicium poreux de type p faiblement dopé ( $25 \Omega \cdot \text{cm}$ ) de porosité modérée (52%) montrant sa morphologie éponge [40].*

### III.2 SiP DE TYPE p<sup>+</sup>

Dans le cas du SiP de type p<sup>+</sup>, la taille et l'espacement des pores augmentent et la formation de ces pores se fait sous forme de canaux. Les pores et les parois dans le SiP de type p<sup>+</sup> ont un diamètre entre 10 et 100 nm appelé mésoporeux. Les couches de silicium mésoporeux sont constituées de larges pores, parcourant perpendiculairement la

surface de silicium, associés à des branches. Les principaux pores peuvent avoir des ramifications secondaires, avec des branchements latéraux de diamètre plus petit appelés pores secondaires principalement dans la partie proche de la surface du SiP, ce qui explique l'inhomogénéité en profondeur que présente le mésoporeux (voir figure I-20).



*Figure I-20 : Images MET du Silicium poreux, morphologie colonnaire du SiP de type  $p^+$  ( $0,01 \Omega.cm$ ), en section a) Porosité 31%, b) Porosité 51% [33].*

### III.3 SiP DE TYPE n

L'attaque photo électrochimique du Si-n conduit à la formation d'un silicium poreux à double structure [19]. Une couche de Si nanoporeux [40, 41, 42,43] couvre toute la surface et peut atteindre une épaisseur de plusieurs  $\mu m$ . Elle est faite d'un réseau de pores de diamètre 50 nm, de propagation directionnelle quelconque, donnant à cette couche une apparence homogène.

La partie restante, les parois apparaissent sous forme de fibres avec un caractère cristallin de Si maintenu grâce à l'identification par le microscope électronique en transmission en haute résolution (HRTEM).

Dessous la couche nanoporeuse, on trouve une couche macroporeuse. Les pores sont moins nombreux mais d'un diamètre plus large de 1 à plusieurs  $\mu m$ . Leur direction de propagation se fait préférentiellement selon la direction perpendiculaire à la surface de substrat.

**III.4 SiP DE TYPE  $n^+$** 

Le SiP obtenu à partir d'un substrat Si  $-n^+$  peut être formé soit à l'obscurité soit à partir sous éclairage. Leur morphologie est différente.

***III.4.1. SiP de type  $n^+$  obtenu à l'obscurité par électrochimie***

Comme pour le Si  $-n$ , il présente une double structure. Les deux couches obtenues par voie électrochimique sont mésoporeuses avec des dimensions plus petites dans la partie superficielle et une densité de pores plus grande que dans la région en dessous [40]. Des études plus approfondies sur la microstructure de ce matériau ont été faites très récemment par Williams et Coll [43]. Dans la couche inférieure, le diamètre des pores varie de 0,1  $\mu\text{m}$  à 0,3  $\mu\text{m}$ . Le diamètre des pores, l'épaisseur des parois et la densité des pores dans la région inférieure ressemblent aux dimensions de la couche en dessous.

De la couche vers la surface, le diamètre des pores et l'épaisseur des parois diminuent de quelques dizaines de nanomètre, par contre la densité des pores devient plus élevée dans la région supérieure. Les études HRTEM de la couche supérieure ont relevé une structure secondaire à l'intérieur des pores. Les pores sont traversés de plaquettes de Si de très faible épaisseur dont le caractère cristallin et l'orientation cristallographique initiale du substrat sont pratiquement maintenus (voir figure I-21).

***III.4.1. SiP de type  $n^+$  obtenu sous éclairage***

La double couche et une structure secondaire apparaissent également dans le SiP de type  $n^+$  lorsqu'il est formé par attaque photoélectrochimique (PEC).

Les différences principales entre la morphologie du SiP obtenu par PEC ou EC sont les dimensions des pores et parois dans la couche inférieure (macroporeuse) et la forme de la structure secondaire dans la couche supérieure (nanoporeuse).

### III.5 SIP DE TYPE N<sup>++</sup>

Des couches minces formées sous éclairage dans un substrat présentant en surface un gradient de dopage (dégénérée à la surface, puis Si-n<sup>+</sup> et Si-n) ont été étudiées par Hartem [44].

Le SiP est nanoporeux avec une structure colonnaire. Le diamètre des pores de quelques dizaines de nm. Comme pour le SiP de type n<sup>+</sup> Si formé par voie EC, des nano plaquettes de Si ont été trouvées à l'intérieur des pores.

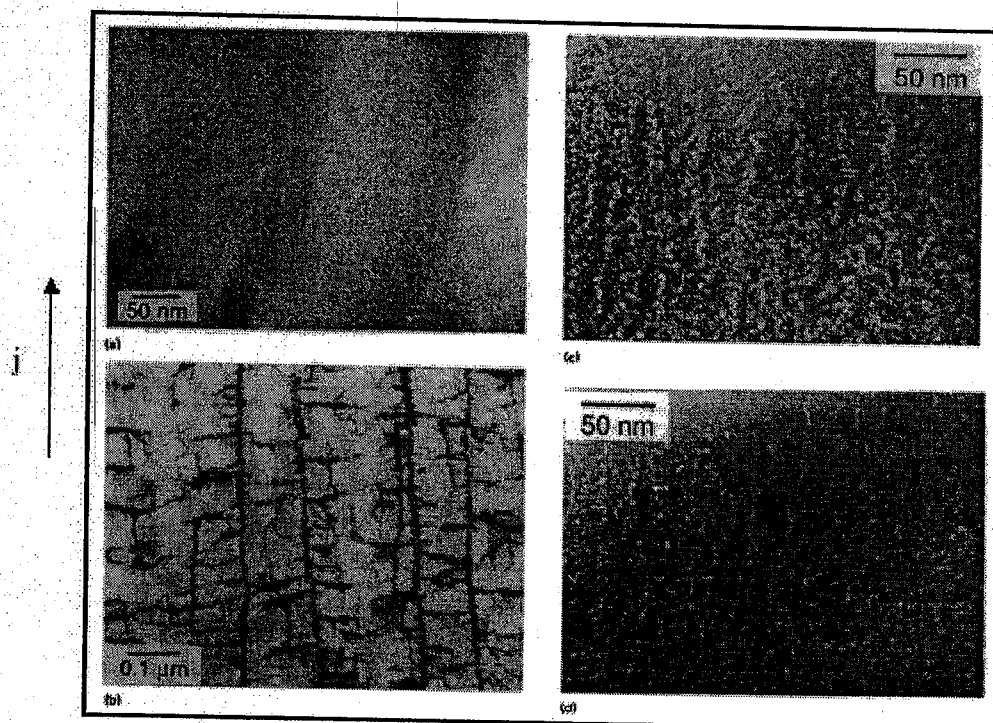
Le tableau suivant résume les différentes morphologies du SiP pour les différents types de substrat, en indiquant les conditions d'obtention.

Type de Si	Conditions de formation	Structure de la couche SiP	Morphologie	Diamètre des pores
p	A l'obscurité	Uniforme	Microporeux	< 5 nm
p <sup>+</sup>	A l'obscurité	Uniforme	Mésoporeux	≈ 5 nm
n	Sous illumination	Double	Méso+ macroporeux	50 nm ≈ 5 nm
n <sup>+</sup>	Sous illumination A l'obscurité	Double Double	Micro+macroporeux Méso+macroporeux	≈ nm / ≈ μm ≈ μm
Dégénéré *	A l'obscurité Faible épaisseur Grande épaisseur	Uniforme Double	Mésoporeux Méso+macroporeux	5 ≈ 50 nm 50 nm / ≈ μm

**Tableau I-1 :** Comparaison de morphologies du SiP en fonction des conditions de formation et de substrat.

### III.6 INFLUENCE DU SUBSTRAT ET DES CONDITIONS ELECTROCHIMIQUES SUR LA POROSITE ET L'ÉPAISSEUR

Comme le montre la figure I-21, les deux paramètres déterminant les différentes morphologies sont le type et le niveau de dopage du substrat utilisé lors de l'anodisation.



*Figure I-21 : Photographies XTEM de la structure poreuse obtenues par anodisation de substrats p(a), n(b), p+(c) et n+(d) [33]. les conditions d'anodisation furent les mêmes pour tous les types de substrats ( $[HF]=49\%$  et  $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ ).*

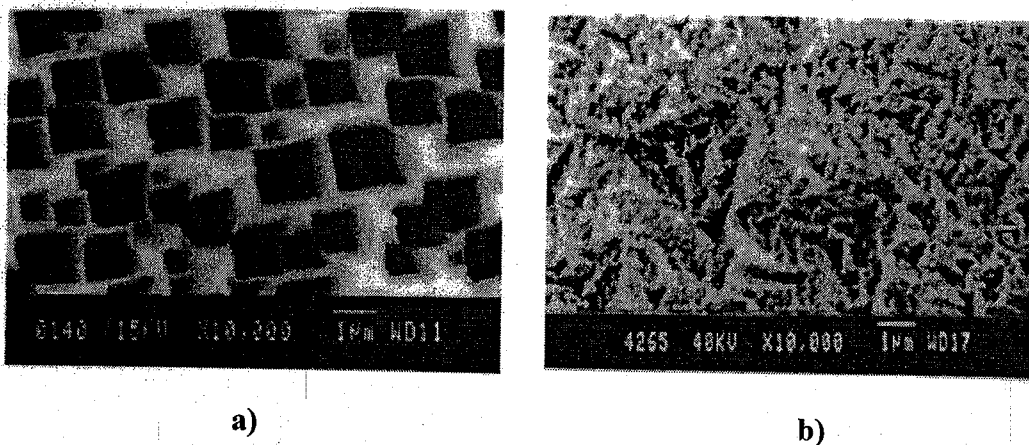
Ces quatre photographies réalisés par XTEM montrent de haut en bas et de gauche à droite les morphologies du silicium poreux obtenus respectivement sur des substrats de type p, n, p<sup>+</sup>, n<sup>+</sup> [33]. On observe essentiellement trois morphologies différentes.

Le substrat et le dopage influent sur la structure du silicium poreux obtenu, sur le diamètre des pores et définit le type du poreux.

Des études ont montré que l'alignement cristallographique des pores dépend de l'orientation cristallographique du substrat [34, 35].

L'orientation cristallographique du substrat détermine également la direction de propagation des pores au sein du silicium poreux. Chuang et al. [46] puis Smith et Collins [45] relatent une propagation préférentielle des pores selon la direction cristallographique  $\langle 100 \rangle$ .

Les macropores formés sur des substrats orientés (100) ont une section carrée, tandis que dans le cas de substrats (111), la section est plutôt triangulaire comme le montre la figure suivante.



**Figure I-22 :** Images par microscopie électronique à balayage de la surface de silicium macroporeux réalisés :a) sur un substrat de type n orienté (100) :b) sur un substrat de type n orienté (111).les conditions d'anodisation sont équivalents pour les deux échantillons [34].

L'augmentation de la densité de courant induit une augmentation de la taille des pores, quelque soit le dopage du substrat utilisé.

Halimaoui [36] a étudié la variation de la porosité et de l'épaisseur, en fonction de la densité du courant, de la concentration de HF et du temps d'anodisation. Il a montré que la porosité du SiP de type p et p+ augmente en utilisant un électrolyte de



concentration HF plus faible et qu'elle augmente linéairement en appliquant des densités de courant plus élevées, tout en maintenant dans chaque cas les autres paramètres constants.

L'épaisseur des couches de SiP varie linéairement avec le temps d'anodisation. Les couches formées avec des temps plus longs sont plus poreuses que celles formées avec des temps courts.

Pour le silicium SiP de type n, la relation de courant et porosité des couches n'est plus linéaire dans le domaine des courants utilisé (5-120 mA/cm<sup>2</sup>). Il a observé une diminution de la porosité de 60 à 15% dans la région de faible courant comprise entre 5 et 20 mA/cm<sup>2</sup>, suivie d'une augmentation de 30% pour des courants supérieurs à 20 mA/cm<sup>2</sup>. Halimaoui [36] explique ceci par la microstructure différente du SiP type n selon la densité de courant utilisé.

#### **IV PROPRIETES OPTIQUES DU SiP**

Les propriétés optiques du SiP se distinguent de celles du Si massif principalement à cause de sa morphologie différente. Plusieurs propriétés sont observées dans le SiP, qui ne sont pas présents dans le Si massif. La plus connue est la photoluminescence du SiP à température ambiante dans le domaine visible du spectre, qui n'est pas observée dans le Si massif du fait de son gap indirect. D'autres propriétés comme la réflectivité, l'absorption et la transmission de la lumière (conséquence de son caractère diélectrique différent de celui du Si massif) ont été examinées de manière approfondie. Les résultats obtenus ont conduit à envisager d'utiliser sérieusement le SiP pour une application du photovoltaïque.

Nous présentons dans cette partie les propriétés optiques du silicium poreux en commençant par les propriétés de luminescence qui ont été à l'origine du regain d'intérêt pour ce matériau.

## **IV.1 PROPRIETES DE LUMINESCENCE**

Contrairement au Si massif, le SiP émet de la lumière dans le domaine visible du spectre (550nm-780 nm) sous excitation lumineuse (photoluminescence) [8] ; ou sous excitation électrique (électroluminescence) [37]. La principale propriété du silicium poreux est l'intense et visible photoluminescence émise à température ambiante, qui peut évoluer et être sensiblement affectée par divers traitements. Nous présentons les propriétés du silicium poreux, tel que sorti de la cellule d'anodisation, puis nous décrirons les évolutions induites sur les propriétés de la luminescence.

Malgré des études extrêmement nombreuses sur l'origine de ce phénomène, on n'a pas trouvé de preuve directe pour valider des théories existantes.

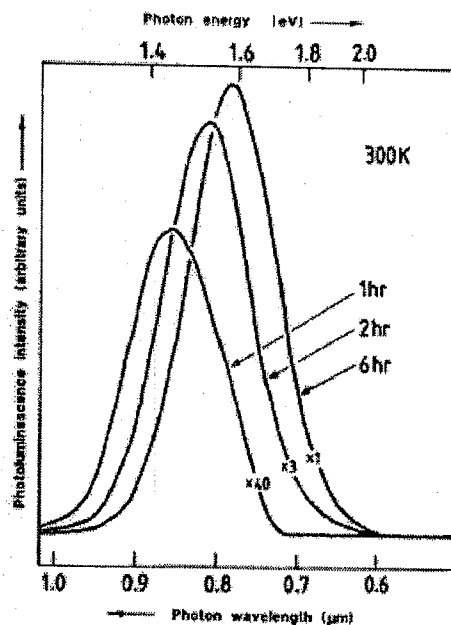
### ***IV.1.1 Excitation optique : photoluminescence***

Le silicium cristallin est un semi conducteur à gap indirect, à température ambiante il a une faible efficacité optique (0.001%) par rapport à des semi conducteurs à gap direct comme le GaAs (efficacité de 1 à 10 %). Réussir à stimuler l'émission d'un rayonnement à partir du silicium constitue un enjeu économique très important et l'on a essayé dans ce but différentes formes de silicium, telles le silicium amorphe hydrogéné, le silicium microcristallin, les alliages silicium-germanium. Malgré des résultats intéressants sur le plan scientifique, les rendements d'émission n'étaient pas suffisamment élevés pour envisager des applications pratiques.

De nouveaux espoirs d'utiliser le silicium comme matériau luminescent sont apparus par la découverte de Canham [8] en 1990 de la forte luminescence (efficacité 1-5%) du silicium poreux à température ambiante.

La première publication rendant compte des propriétés de photoluminescence du silicium se rapportait à des couches poreuses préparées sur des substrats de type p faiblement dopés présentant une porosité d'environ 65% suivi d'une dissolution chimique en milieu HF fortement concentré 40% et qui après formation, ne donnent pas lieu à une émission de lumière. Pour observer le phénomène, il était nécessaire d'abandonner l'échantillon dans l'électrolyte pendant plusieurs heures après formation

de la couche par électrolyse afin d'augmenter assez sensiblement la porosité. La figure I-23 montre les premiers spectres de luminescence observés sur le silicium poreux rapportés par Canham [8].



**Figure I-23 :** Spectre de photoluminescence d'un échantillon de silicium poreux de type p ( $10-15 \Omega\text{-cm}$ ) de porosité initiale de 70 , qui a séjourné dans une solution aqueuse de HF durant 1,2 ou 6 heures [ 8] .

Le spectre de luminescence se situe dans le visible, sa position spectrale dépend de sa porosité. Elle montre un déplacement vers le bleu avec l'augmentation de la porosité. L'émission de lumière est d'autant plus intense que le temps de séjour dans l'électrolyte est long (porosité plus grande).

Canham explique l'émission par un phénomène de confinement des porteurs de charges dans la structure particulière du SiP en jouant sur les conditions de formation des couches de SiP.

La variation de la dimension des cristallins en fonction des conditions de formation des couches poreuses, permet d'expliquer le fait que l'énergie d'émission puisse varier du proche infrarouge au vert bleu du spectre visible. Précisons que la luminescence des porosités élevées de l'ordre de 85% est observée directement après la formation de la couche poreuse [25].

Cette expérience très simple n'a fait appel à aucun post-traitement, mais nous apprend que le silicium poreux est déjà fortement luminescent à sa sortie de la cellule électrochimique.

En utilisant un laser de raie d'excitation à 2.71 eV au lieu de 2,41 eV, la même équipe a montré [38] qu'il existait deux bandes de photoluminescence au lieu d'une dans le silicium poreux brut, il s'agit d'une émission bleue venant s'ajouter à la rouge précédemment discutée.

Cette raie bleue représente 3% de l'intensité lumineuse totale. Ces deux bandes ont des durées de vie radiatives très différentes : 30ns pour la bleue et 30 $\mu$ s pour la rouge. Ces deux bandes sont désignées sous le nom de bande F « Fast » pour la raie bleue, et bande S (« Slow ») pour la raie rouge.

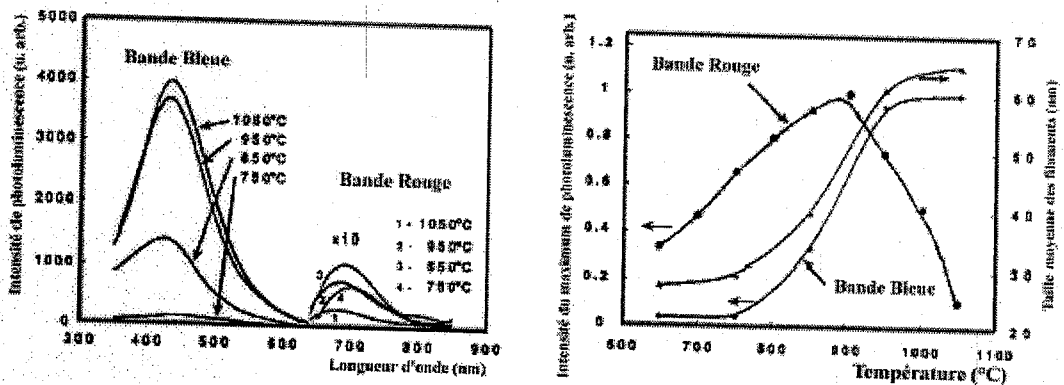
Par la suite des recherches ont montré que l'intensité de la luminescence est très sensible à la présence de l'oxygène à la surface des nanofilaments de silicium; c'est pourquoi plusieurs approches d'oxydation du silicium poreux ont été menées, visant à optimiser l'efficacité de la luminescence.

### *IV.I.2 Oxydation et photoluminescence*

#### **A) Oxydation par traitement thermique**

En pratique, l'oxydation du silicium poreux est réalisée par recuit thermique sous une atmosphère oxydante. Kontkiewicz et al [51] montrent que les comportements des deux bandes de photoluminescence mises en évidence par Calcott et al [50] sont très différentes.

Le recuit sous oxygène à une température de 750°C conduit à une augmentation de l'intensité de la bande, l'élévation de la température d'oxydation donne au contraire un effondrement de la raie rouge, bien que la raie bleue continue à croître (voir figure I-24).



*Figure I-24 : Spectres de photoluminescence du silicium poreux oxydé thermiquement sous atmosphère oxydante. L'oxydation des nanostructures fait apparaître deux bandes ; l'une bleue ; l'autre rouge, comportement différent vis à vis de la température de recuit [39].*

Des travaux montrent, qu'après oxydation à 1100°C, la bande bleue passe de 1% à 50% de l'intensité lumineuse totale [52].

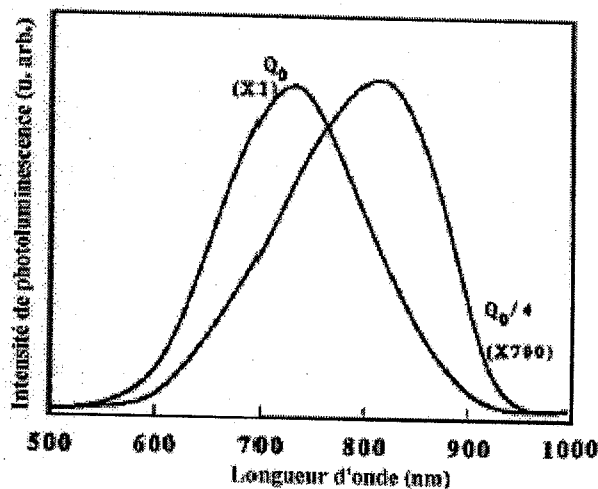
Ceci montre que l'oxydation est un paramètre important de la luminescence du silicium poreux.

### B) Oxydation chimique

Cette oxydation électrochimique qui consiste à immerger le silicium poreux dans des solutions riches en oxygène traversées par un courant électrique [13] montrent que la totalité des charges traversent la solution au cours de l'électrolyse participent à l'oxydation du silicium poreux.

Nous observons une luminescence assez intense de forme gaussienne, mise en évidence par l'importance existant entre les spectres de photoluminescence de deux échantillons de même porosité mais traversées par des charges de rapport quatre (voir figure I-25).

L'oxydation électrochimique du silicium poreux permet une forte amélioration de la luminescence avec un déplacement du maximum d'émission vers les hautes énergies.



*Figure I-25 : Spectres de photoluminescence à température ambiante pour deux taux d'oxydation électrochimique  $Q_0$  et  $Q_0/4$  pour des échantillons de porosité 65%. A noter le facteur 700 entre les deux spectres [13].*

### C) Oxydation par vieillissement sous air

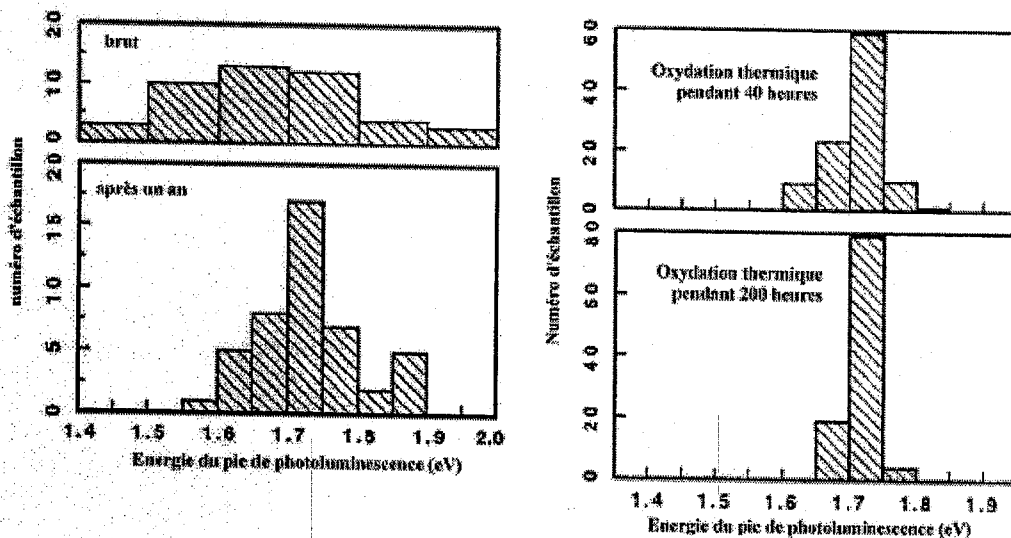
Plusieurs auteurs ont étudié le rôle du vieillissement sous air des échantillons du silicium poreux [53].

La distribution statistique des positions des pics de photoluminescence tend à se rétrécir après un vieillissement sous air pendant un an.

Dans la figure I-26 on compare les effets du vieillissement avec ceux du maintien de l'échantillon sous air à 200°C pendant 40 et 200 heures.

Le vieillissement sous air a un effet analogue à celui de l'oxydation thermique sur la distribution statistique des positions des pics de photoluminescence.

Cependant l'évolution de l'intensité et de l'ensemble du spectre de la photoluminescence avec le vieillissement n'a pas été abordée, ni discutée.



*Figure I-26 : Evolution du maximum du spectre de photoluminescence du silicium poreux après vieillissement atmosphérique (coté gauche) ou après oxydation intentionnelle par recuit à 200°C durant 40 heures /et 200 heures (coté droit).*

D'une manière générale les divers travaux montrent que l'oxydation est un facteur déterminant pour l'apparition de la photoluminescence. En effet, les mesures in situ de la photoluminescence du silicium poreux maintenu dans sa cellule d'anodisation, montrent que le silicium poreux non oxydé, puisque tenu loin de tout contact avec l'atmosphère n'émet aucune luminescence [54]. Par contre, après 24 heures d'immersion dans la solution à base d'éthanol et d'acide fluorhydrique ayant servi à l'anodisation, la photoluminescence apparaît.

La durée est encore plus courte lorsqu'on plonge le silicium poreux dans l'eau. On attribue l'apparition de la luminescence à la formation d'une couche d'oxyde à la surface des nanostructures, dans la mesure où cette luminescence disparaît dès que la couche d'oxyde est décapée par l'acide fluorhydrique concentrée [54].

### IV.1.3 Excitation électrique : électroluminescence

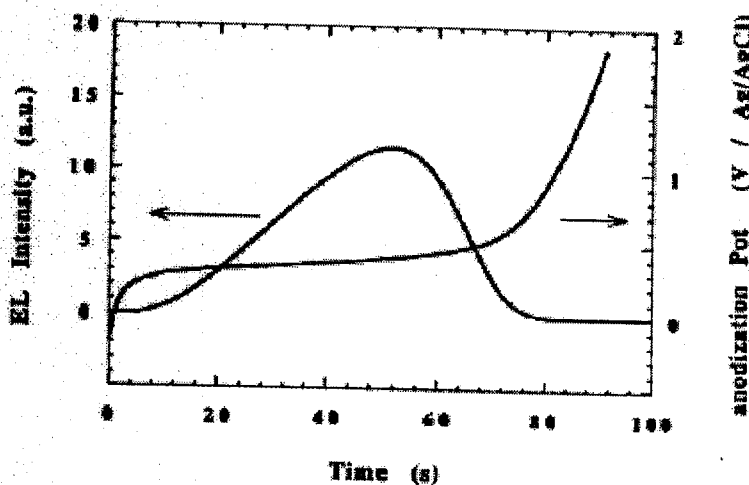
L'électroluminescence du silicium poreux a d'abord été observée en 1991 par Halimaoui et Bsiesi [49]. Cette observation revêt un caractère très important. En

montrant que le SiP pourrait émettre de la lumière sous excitation électrique, comme la montre la figure I-27, son application pour l'optoélectrique devenait évidente. Il est tout de fois important de préciser que ce spectre à été obtenu en phase liquide, le contact électrique se faisait via une solution aqueuse sous HF contenant un sel mixte  $KNO_3$ .

L'électroluminescence présente des caractéristiques spectrales similaires à celle de la photoluminescence : elle est observable à l'oeil nu et à température ambiante. Il apparaît donc, comme pour la photoluminescence, que l'origine de l'émission soit la recombinaison des porteurs dans des cristallites de silicium de taille quantique [55].

Comme le montre la figure I-27, à mesure que la couche poreuse s'oxyde, le courant étant fixé, le potentiel augmente. Cette augmentation a pour effet de permettre aux trous de pénétrer dans la structure poreuse et ainsi de se recombiner radiativement. Plus le potentiel est élevé plus le nombre de cristallites de silicium excitées est important. Une oxydation complète aboutit à une rupture du contact électrique entre la cristallite et le silicium cristallin.

En fonction du potentiel on observe une sélectivité importante de l'émission. Sur un substrat de type n en polarisation cathodique, le spectre d'électroluminescence se déplace vers les faibles longueurs d'onde à mesure que la tension diminue ( $V < 0$ ) [55].



*Figure I-27 : Evolution de l'intensité d'électroluminescence et du potentiel d'anodisation lors de l'oxydation anodique d'une couche poreuse de type p [49].*



### IV.1.3 Modèle du confinement quantique

Ce modèle a été le premier à être proposé après observation de la luminescence du silicium poreux à température ambiante [8].

Canham explique l'émission par un phénomène de confinement des porteurs dans les cristallites qui constitue la structure poreuse. Ce confinement quantique dans les cristallites explique l'augmentation de l'énergie dans la bande interdite du silicium poreux par rapport au silicium cristallin [19].

Selon ce modèle, les électrons dans la bande de conduction et les trous 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, la largeur de la bande interdite confinée du silicium poreux est donnée en fonction du silicium cristallin par la relation suivante :

$$E_{\text{gap-poreux}} = E_{\text{gap-Si}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2} \left[ \frac{1}{W_x^2} + \frac{1}{W_y^2} + \frac{1}{W_z^2} \right] \left[ \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right] \quad (\text{Eq. I-2})$$

Avec  $m_c^*$  et  $m_v^*$  les masses effectives des électrons et des trous et  $W_x, W_y, W_z$  sont les dimensions de la région confinée, supposée être une boîte (cube).

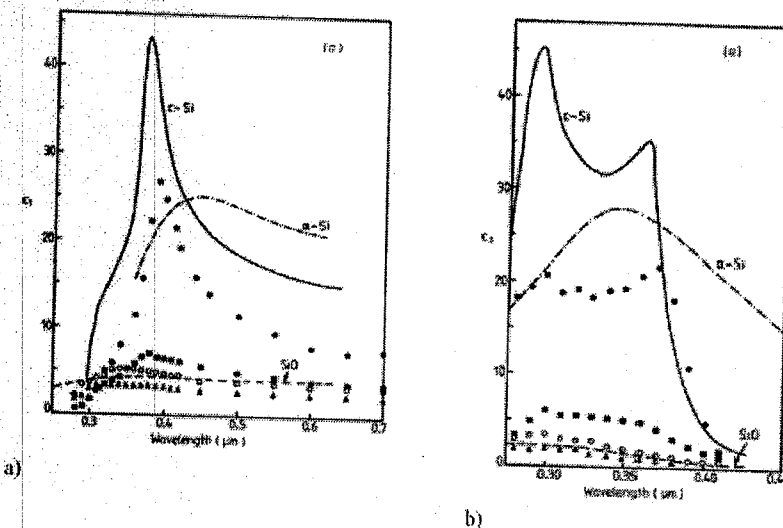
La largeur de cette bande d'énergie interdite augmente avec la diminution des dimensions caractéristiques des cristallites. Ce modèle de confinement tridimensionnel permet donc de rendre compte de la position spectrale de la bande de luminescence du silicium poreux mais ne peut expliquer la largeur de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

Plusieurs travaux ont montré l'existence de pics de luminescence à des longueurs d'ondes variables qui vont de l'infrarouge à l'ultraviolet [45, 59, 60, 55]. L'émission provient de plusieurs bandes distinctes, que nous pouvons classer en trois groupes principaux : La luminescence bleue, rouge et infrarouge.

## V CONSTANTE DIELECTRIQUE

Les premières mesures de la constante diélectrique du silicium poreux ont été effectuées en 1984, avant la découverte de la luminescence [62]. Elles ont permis de mettre en évidence comme le montre la figure I-28, d'une part une diminution importante de la constante diélectrique résultant de la perte de la matière et d'autre part un comportement différentiel en fonction du dopage du substrat initial.

Dans le cas ou le silicium de type  $p^+$  on observe, et ce d'autant plus que la porosité est faible, une réminiscence des résonances optiques du silicium massif attestant la cristallinité du matériau. Dans le cas du type p ces transitions demeurent mais sont très atténuées. Cet effet à été attribuée à une oxydation partielle de l'air des couches qui serait beaucoup plus importante pour le type p que pour le type  $p^+$ . En effet on observe une corrélation nette entre les dépendances spectrales de la partie imaginaire des constantes diélectriques dans le cas de l'échantillon de type p 65 % et d'une couche d'oxyde. Plus tard d'autres études ont confirmé le caractère cristallin du silicium poreux de type p [63].



**Figure I-28 :** Comparaison entre les constantes diélectrique réelle (a) et imaginaire (b) du Si cristallin (trait) Si amorphe (tirets-points), l'oxyde de Si ( SiO<sub>2</sub>) et le Si poreux de type :  $p^+$ , 31% (ronds pleins) et 57%(carré) de porosité et de type p, 54% (ronds) et 65% de porosité [62]. Ces mesures ont été obtenues par ellipsométrie entre 0,3 et 0,7μm.

Les mesures de Pickering ont également permis de mettre en évidence que, quel que soit le dopage, les propriétés optiques du silicium nanoporeux qui est à l'échelle microscopique un matériau hétérogène, pourrait être décrite à l'échelle macroscopique par une constante électrique dite effective  $\epsilon_{eff}$ .

Il existe une variante importante de modèle dans le cadre de la théorie du milieu effectif permettant de relier  $\epsilon_{eff}$  aux constantes diélectriques des différents éléments constituant le matériau (air, silicium, oxyde, ...). Précisons que ces modèles sont généralement utilisés pour décrire des milieux hétérogènes isotropes dont la taille caractéristique des inhomogénéités (ici taille des pores) est nettement inférieure à la longueur d'onde de la lumière.

Les trois modèles les plus couramment utilisés, Lorentz-Lorentz (LL), Maxwell Garnet ( $MG_1$  et  $MG_2$ ) et Bruggeman (EMA) se regroupent sous la forme générique [64].

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_h}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_h} = V_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{\epsilon_1 + 2\epsilon_h} + V_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_h}{\epsilon_2 + 2\epsilon_h} + \dots \quad (\text{Eq. I-3})$$

Avec:

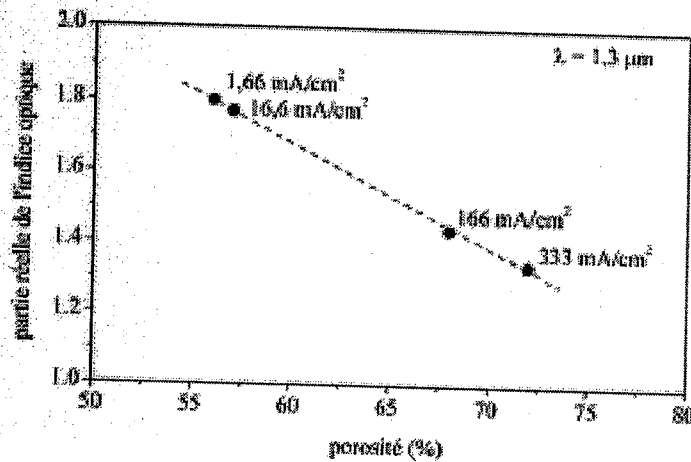
$$\sum_i V_i = 1$$

Où  $\epsilon_h, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ , sont respectivement les constantes diélectriques complexes du milieu hôte et des inclusions (de type 1,2,...) dont la proportion en volume est représentée  $V_1, V_2, \dots$ . Les expressions dans le cadre des approximations LL ( $MG_1$ ),  $MG_2$  et EMA sont respectivement obtenues pour  $\epsilon_h$  égal à 1,  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_i$ . On utilise également le modèle de Sellmeyer qui s'obtient en enlevant les dénominateurs de l'expression de l'équation 1 et en prenant  $\epsilon_h = 1$ .

### VI.3 INDICE OPTIQUE

L'indice optique du silicium poreux a été étudié bien avant sa luminescence. Dès 1984, Pickering et Al mettent en évidence que le silicium nanoporeux peut être décrit dans la gamme des longueurs d'onde optiques par un indice moyen, en raison de la taille nanométrique des hétérogénéités qui le constituent.

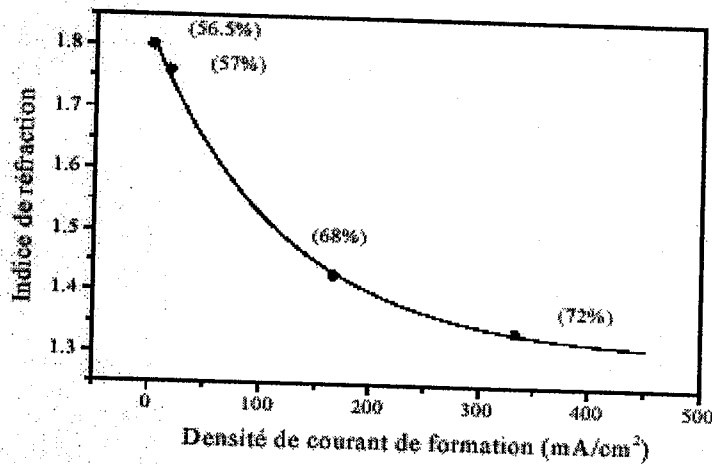
L'indice du silicium poreux est un compromis entre celui du silicium massif  $Re(n) = 3,5$  et celui de l'air  $Re(n) = 1$ , une augmentation de la porosité se traduit par une diminution de l'indice comme l'illustre la figure I-29.



*Figure I-29 : Variation de la partie réelle de l'indice du silicium poreux en fonction de la porosité de la couche. Valeurs mesurées sur des échantillons de type p, anodisés dans une solution contenant 35% de HF. Les densités de courant sont indiquées en face de chaque point [62].*

Comme l'indiquent les travaux de Pickering il est possible d'obtenir pour différentes conditions de formation, des couches de silicium poreux ayant des porosités différentes. La réponse optique de ces couches dépend de la porosité. Si la longueur d'onde utilisée comme sonde est plus grande que la taille typique des nanocristallites du silicium poreux, il est possible d'utiliser l'approximation de milieu effectif dans la simulation de la constante diélectrique [65].

Une des techniques généralement utilisée pour la détermination de l'indice de réfraction du silicium poreux est la spectroscopie ellipsométrique [66]. Une autre approche consiste à simuler le spectre de réflectivité de l'échantillon pour pouvoir déduire outre l'épaisseur de la couche, l'indice réel et l'indice complexe [67].



*Figure I-30 : Variation de l'indice optique du silicium poreux en fonction de la densité de courant utilisé pour l'anodisation [67].*

Pickering et al [62], ont montré que le modèle de Bruggeman permettait de rendre compte des valeurs de l'indice de réfraction, dans la partie proche infrarouge, mesurées sur du silicium poreux type p<sup>+</sup>.

Cependant ce modèle est insuffisant pour rendre compte de la courbe de dispersion sur l'ensemble du spectre et ne tient pas compte de la morphologie du matériau.

## VII ABSORPTION ET TRANSMISSION

La découverte de la luminescence a motivé un nombre important des études de l'absorption ( $\alpha$ ) du matériau notamment par des mesures directes de transmission optique mais également de photoconduction, l'intérêt étant d'observer un déplacement

de l'absorption vers les hautes énergies en second accord avec le modèle du confinement quantique.

La figure I-31(a) représente la dépendance en énergie de la racine carré du produit de l'absorption par l'énergie des couches auto supportées du Si massif et poreux type p et p<sup>+</sup> [70].

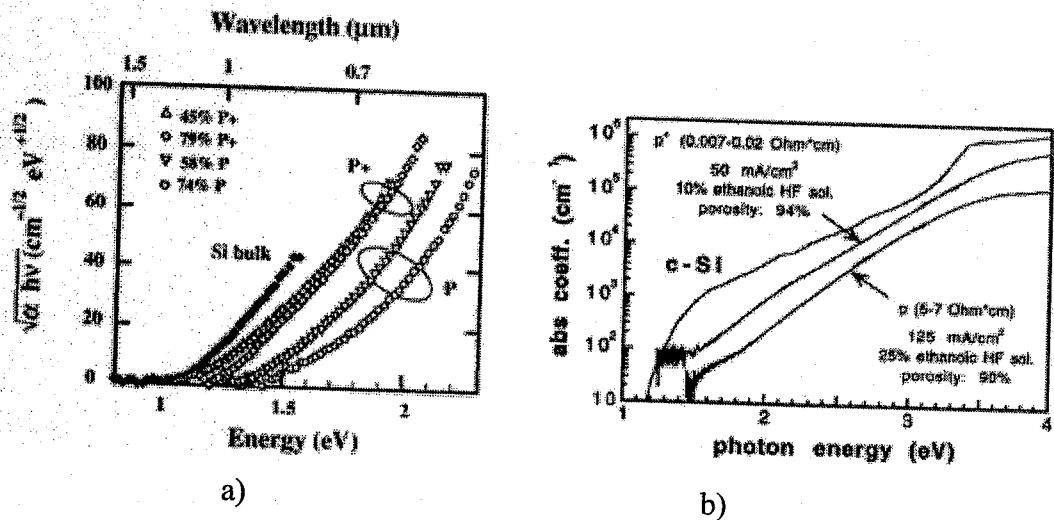


Figure I-31 :a) Racine carrée du produit de l'absorption et de l'énergie du Si massif et poreux type p et p<sup>+</sup>, les courbes corrigées par la porosité [70].

b) Spectres d'absorption du silicium poreux type p et p<sup>+</sup> obtenus par transmission optique sur des couches autosupportées [70].

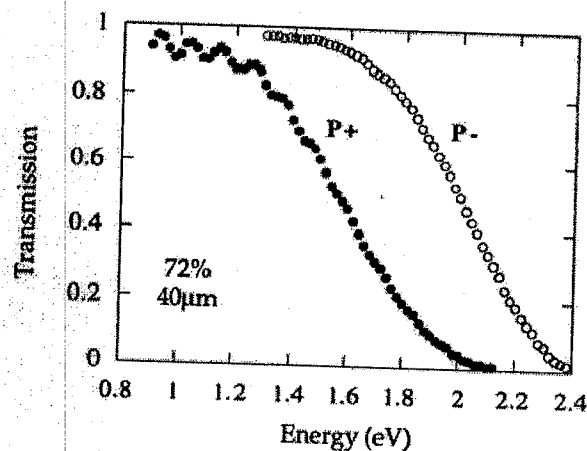
On observe un déplacement du seuil d'absorption comparé au silicium cristallin qui est d'autant plus important que le matériau est dégénéré et que la porosité est élevée. Si dans le cas du type p<sup>+</sup> il semble possible d'extrapoler linéairement une valeur du gap, ceci est en revanche impossible dans le cas de type p. On retrouve ici les résultats obtenus par Pickering montrant une conservation du caractère cristallin plus important dans le cas du p<sup>+</sup> que p.

Des spectres d'absorption assez voisins ont été également obtenus par des mesures de photoconductivité dans le silicium poreux [68]

Comme le montre la figure II.31 (b) la figure II.32 et les spectres d'absorption quelques soit le type du substrat, présentent un comportement linéaire sur une grande plage en énergie (2 à 3 eV).

On retrouve par ailleurs que pour une énergie donnée, le niveau d'absorption le plus élevé et le plus faible sont respectivement mesurés sur le silicium poreux de type p. Le comportement linéaire sur une grande plage en énergie et la présence d'une queue d'absorption au voisinage de la bande interdite rappelant les spectres d'absorption observés sur le silicium amorphe [69].

L'effet de la taille des cristallites, supposée être à l'origine de la photoluminescence du silicium poreux peut être mis en évidence par les spectres de transmission optique des couches décollées du substrat de silicium. La figure I29 montre l'évolution des coefficients de transmission en fonction de l'énergie pour deux couches de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de deux porosités (62% et 70%) réalisées sur du silicium de type p (1  $\Omega\text{ cm}$ ).



**Figure I-32 :** Coefficient de transmission en fonction de l'énergie à température ambiante. Le spectre du silicium massif est comparé à celui des deux échantillons ayant une même épaisseur mais de porosité différente [35].

## REFERENCES DU CHAPITRE I

- [1] A. Uhlir, Electronics shopping of germanium and silicon, Bell Syst.Tech.J.35, 333 (1956).
- [2] D. R. Turner, Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions, J. Electrochem Soc. 105, 402 (1958).
- [3] R. Memming and G. Schwandt, Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions, Surf. Sci. 4, 109 (1965).
- [4] M. J. J. Theunissen, Etch channel formation during anodic dissolution of N-type silicon in aqueous acid, J. Electrochem. Soc. 119, 351-360 (1972).
- [5] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, Stress in oxidized porous silicon layers, J. Appl. Phys, vol 59, 439-441, (1986).
- [6] N.J. Thomas, J. R. Davis, J. M. Keen, J. G. Castledine, D. Brumhead, I. M. Sturland and J. M. Cole, High performance thin film silicon on-insulator CMOS transistors in porous anodized silicon, IEEE Electron device lett, vol 10, 129-131, (1989).
- [7] S. S. Tsa, Porous silicon techniques for SOI structures, IEEE Circuits Devices Mag, Vol 3, 3-7, (1987).
- [8] G. Bomchil, A. Halimaoui and R. Hérino, Porous silicon the material and its application in SOI technologies, Appl. Surf. Sci, Vol 41/42, 604-613, (1989).
- [9] L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, Appl. Phys. Lett. Vol 57, 1046-1048, (1990).
- [10] J.C. Vial, J. Derrien, (Eds) Porous Silicon: Science and Technology, (Berlin, Heidelberg: Springer-verlag, and les Vlis, les éditions de physique, 355p, (1995).
- [11] Q. Chen, J. Zhu, X. G. Li, C. G. Fan, Y. H. Zhang, Photoluminescence in porous silicon obtained by hydrothermal etching, Phys. Lett. A, Vol 220, 293-296, (1996).
- [12] S. Strehlke, D. Sarti, A. Krotkus et al. The porous silicon concept applied to multicrystalline silicon solar cells. Thin solid Film, pp. 291-295, (1997).
- [13] R. B. Bergmann, T. J. Rinke, T. A. Wagner et al. Thin film solar cells on glass based on the transfer of monocrystalline Si films.
- [14] H. Tayanaka, K. Yamauchi, T. Matsushita, Thin film crystalline silicon solar cells obtained by separation of a porous silicon sacrificial layer, Proc. of 2<sup>nd</sup> word conference



- and exhibition on photovoltaic solar energy conclusion, Vienna, Australia, pp. 1272-1277, (1998).
- [15] R. L. Smith, D. C. Scott, An Integrated sensor for electrochemical measurement, IEEE Trans, Biomed. Eng. Vol. BME-33, n° 2, pp. 83-90, (1989).
- [16] M. J. Sconing, A. Kurowski, M. Thust et al. Capacitive microsensors for biomedical sensing base don porous silicon technology sensors and actuators B, 200, Vol 64, pp. 59-64.
- [17] S. Perichon, Technologie et propriétés de transport dans les couches épaisses de silicium poreux: applications aux microsystèmes thermiques. Thèse. Lyon, INSA, 195p, (2001).
- [18] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, Y. Ygarashi, Journal of electrochemical society, (1975).
- [19] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain and R.M. Macfarlane, Mechanism of visible-light emission from electro-oxidied porous silicon, Phys. Rev. B 45 (24), 14171 (1992).
- [20] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, J. Appl. Phys. 82, 909-965 (1997).
- [21] H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen et al. Formation and application of porous silicon. Materials sciences and engineering, Vol. R39, pp. 99-141, (2002).
- [22] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, J. C. Pfister and J. Baruchel, Journal Crystal Growth 68, 721, (1984).
- [23] L. T. Cahnam, A. J. Goszeck, Journal of Applied Physics Letters, 72, 1558 (1992).
- [24] A. Halimaoui, Influence of wettability on anodic bias induced electroluminescence in porous silicon, Appl. Phys. Lett. Vol. 63, n°9, pp. 1264-1266, (1993).
- [25] R.L. Smith, S.D. Collins, J. Appl. Phys. Vol. 71, R1-R22, (1992).
- [26] J. N. Chazalviel, M. Etman, F. Ozanam, J. Electro anal. Chem. 297, (1991), 553.
- [27] T. Yonehara, K. Sakaguchi, K. Eltran (SOI-Epi Wafer™) Technology. In The science of SOI [en ligne]. Disponible rev, <http://www.canon.co.jp/eltran>.
- [28] X. G. Zhang, S. D. Collins, R. L. Smith, Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polarisation in HF Solution, Journal of Electrochemical Society 136 (5), 1561 (1989).

- [29] K. Imai, H. Vnno, H. Takaoka. Crystalline quality of silicon formed by FIPOS Technology, *Journal Crystal Growth*, Vol. 63, 547-553, 1983.
- [30] V. Lehmann and U. Gösele, Porous silicon formation: A quantum wire effect, *Appl. Phys. Lett.* 58 (8), 856 (1991).
- [31] R.L. Smith, S. F. Chuang, S.D. Collins, Porous silicon morphologies and formation mechanism, sensors and actuators A, Vol. 21, 525-829, (1990).
- [32] R. Hérino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand and J.L. Ginoux, Porosity and pore size distributions of porous silicon layers, *J. Electrochem. Soc.* 134, 8 (1987).
- [33] C. Bertrand, Préparation et caractérisation du silicium poreux, Thèse du 3<sup>ème</sup> cycle INPG, Grenoble, (1986).
- [34] A. Halimaoui, A Porous silicon formation by anodisation in: properties of porous silicon, ed. Canham, Inspec publication, pp. 12-43, (1997).
- [35] A. Halimaoui, Porous silicon : material processing, properties and applications, Porous silicon science and technology, édité par J.C. Vial et J. Derrien, Les édition de physique ISBN 3-540-58936-8, les éditions de physique- Springer, p33 (1994).
- [36] M. Young, M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, *Applied Physics letters* 46, 1133 (1985).
- [37] A. Bsiesy, J.C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui and G. Bomchil, Photoluminescence of hight porosity and of Electrochemically axidized porous silicon layers, *Surf. Sci.* 254, 195 (1991).
- [38] G. Bomchil, R. Herino and K. Barla, Formation and oxidation of porous silicon on insulator technologies, *MRS-Europe*, 463 (1985).
- [39] V. Petrova-Koch, T. Munschik, A. Kux, B.K. Meyer, F. Koch and V. Lehman, Rapid Thermal oxidized porous Si. The superior photoluminescence Si, *Applied Physics letters*.61 (8), 943 (1992).
- [40] S.F. Chuang, S.D. Collins, R.L. Smith, *Applied Physics letters*.1989, vol 55, n°7 p 675-677.
- [41] C. Levy-Clement, in *Semi conductor micriprocessing*, H.J. Lewerenz, S.A. Campbell Eds, John Wiley and sons, Ltd. (1994) et references y citées.
- [42] V. Lehman, A. Luigart, V. Corbel, *Electrochem. Soc. Proc.* (1997) 132.
- [43] P. Williams, C. Levy-Clement, J.E. Peau, N. Brun, C. Colliex, R. Wehrsporn, J.N. Cazalviel, A. Albu-Yaron, *Thin Solid Films* 298 (1997) 66.

- [44] X.G. Zhang, S.D. Collins, R.L. Smith, Preferential propagation of pores during the formation of porous silicon: A Transmission microscopy study , *Appl. Phys.* 55675 (1989).
- [45] R.L. Smith and S.D. Collins, Porous silicon formation mechanism, *J. Appl. Phys.* 71(8), R1 (1992).
- [46] S-F. Chuang, S.D. Collins and R.L. Smith, Preferential propagation of pores during the formation of porous silicon; A Transmission electron microscopy study, *Appl.Phys.Lett.* 55 (7), 675 (1989).
- [47] C. Levy-Clement, Porous silicon science and technology, lecture 20,327-344. Les editions de Physique-Springer, (1984).
- [48] A. Halimaoui, in Porous silicon science and Technologie, J-C.Vial, J. Derrien eds, Springer Verlag (1994).
- [49] A. Halimaoui, G. Bomchil, C. Oules, A. Biesy, F. Gaspard, H. Herino, M. Ligeon, F. Muller, *Appl.Phys.Lett.* 59 (1991) 304.
- [50] P D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brumhed, *J. Phys: Condens. Matter* 5, L 91 (1993).
- [51] A.M.Hoff , P.Sakhivel , K.Ahmed ,P.Mkherjee , S.Watanochchi e I.agowski , *Appl . Phys . Lett .* 65 , 1436 , (1994) .
- [52] V. Petrova-Koch, T. Musehik, D. I. Kovalev, I. Leman, *Mater.Res. Soc. Symp.Proc.* vol.283,179(1993).
- [53] G.G.Qin , H.Z.Song ,B.R.Zhong , I.Lin , J.Q.Duan et G.Q.Yao , *Phys.Rev.* B54 , 2548 (1996).
- [54] D.R.Tallant , M.J.Kelly , T.R.Guilinger et R.L.Simpson , *J.Appl .Phus .*80 , 7009 (1996).
- [55] F.Muller , R.Herino , M.Ligeon , F.Gaspard R.Romestain , J.C.Vialand , A .Bsiesy , Photoluminescence from electrochemically oxydized porous silicon layers , *J.Lum.*57.283 (1993).

- [56] A.Bsiesy , J.C.Vial , F.Gaspard , R.Herino , M.Ligeon , I.Mihalcescu , F.Muller and R.Romestain , Light Emission from porous silicon under photo and Electroexcitation ,*J.Electrochem.Soc.*(11) , 307 1 (1994).
- [57] R.Memming , and G Schwandt , *Surface Science* , 4(1996) 109.
- [58] M.J. Eddowes , *J.Electroanal , Chem* , 280 (1990) 297 .
- [59] F.Koch , V.Petrova-Koch , *Journal of non\_crystalline solids* . 198, 840(1996)
- [60] P.M.Fauchet ,L.Tsybeskov , C.Peng , S.P.Dutttagupta , J.Van.Behren , Y.Kosoulas , J.V.Vandyshv , K.D.Hirschamn , *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics* ,1,1 (1995).
- [61] P.M.Fauchet , *Journal of luminescence* ,70,294 (1996).
- [62] C.Pickering , M.J.Beale , D.J.Robbins , P.J.Person and R.Greef , *Opticals studies of structure of porous silicon films formed in P-type degenerate and non-degenerate silicon* , *J.Phys , C : Solid state Phys.*17 , 6535 (1984).
- [63] N.Koshida , *Visible luminescent properties of porous silicon* , *Non linear optics , Principales , Materiels , Phenomena and devices* 4(2) 143(1993) .
- [64] D.E.Aspnes ,J.B.Theeten and F.Hottier , *Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry* ,*Phys .Rev .B*20, 3292 (1979).
- [65] W.TheiB ,*Surf Sci . Rep .* ( dec.1997) .
- [66] C.Pickering ,*Porous silicon* , edité par Zhe Chuan Feng , R.Tsu ,3, (1994).
- [67] G.Lérondel , P.Ferrand , R.Romestain , *Materiels research society Symposium proceedings* , 452 , 711 (1996).
- [68] J.V.Behren , P.M.Fauche , E.H.Chimowitz and C.Lira , *Optical properties of free standing ultra hight porosity silicon films prepared by supercritical drying* , *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*452,565 (1997).
- [69] G.D.Cordy , T.Tiedje , B.Brooks and Y.Goldtein , *Disorder and optical-absorption Edge of hydro genated amorphous silicon* , *Phys .Rev .Lett.*47(20) 1480 (1981).
- [70] J.Sagnes ,A.Halimaoui , G.Vincent and P.A.Badoz , *optical absorption evidence of quantum size effect in porous silicon* ,*Appl .Phys .Lett.*62(10) , 1155 (1993).

# Chapitre 2

*Porosité des films de silicium  
poreux oxydé*

## I INTRODUCTION

Bien que la recherche ait été concentrée principalement sur les propriétés photo et électroluminescentes, il a été récemment découvert que le silicium poreux peut être efficacement utilisé dans le développement des photodétecteurs et des cellules solaires [1].

De nos jours, les appareils de détection optiques avancées incorporent la texturation de la surface pour réduire les fuites par les réflexions, donc augmenter l'absorption [2].

Cet objectif peut être atteint en formant des couches de silicium poreux sur les substrats du silicium mono et multicristallin, étant donné que la structure de silicium poreux peut moduler les propriétés d'absorption optique et de réflexion.

Selon les dimensions des pores, le silicium poreux peut être utilisé soit pour rehausser l'emprisonnement optique désiré dans les appareils de détection optique comme un revêtement antireflet dans les photodiodes au silicium ou les cellules solaires [3, 4].

L'application du silicium poreux (SiP) basée sur les variations des propriétés optiques indice de réfraction  $n$  et l'indice d'extinction  $k$  avec la porosité est très prometteuse.

La capacité du silicium poreux (SiP) nanoporeux comme couche antireflet (CAR), réside dans le fait que son indice de réfraction est intermédiaire entre celui du Si massif et celui de l'air selon la théorie du milieu effectif. Plus le silicium poreux (SiP) est poreux, plus l'indice de réfraction décroît.

Malheureusement, le Silicium poreux avec une grande porosité est instable. En faisant varier la porosité du SiP, il est possible d'ajuster avec précision les propriétés optiques du SiP pour aboutir à une CAR optimisée pour une application photovoltaïque.

La technique de fabrication des films de SiP avec différents indices de réfraction  $n$  est attrayante due à sa simplicité. Puisque la porosité, l'épaisseur et par conséquent l'indice de réfraction dépendent des conditions de formation, nous pouvons obtenir des

couches de SiP avec différentes porosités, donc différents indices  $n$  en variant le courant d'anodisation, les conditions d'illumination durant le traitement, etc.

Les propriétés et paramètres des films varient durant le stockage de ces derniers, ce qui pose le problème de stabilisation du poreux. L'oxydation cause des changements au niveau des caractéristiques optiques du Silicium Poreux. L'oxydation peut être observée au cœur du traitement anodique, lors de l'exposition du SiP à l'air, ainsi que durant son stockage.

## II LA POROSITE

Le silicium poreux est formé de silicium appelé surface spécifique dont le caractère cristallin est maintenu et d'un pourcentage d'air élevé appelé porosité.

La porosité  $P$  n'est autre que le pourcentage de vide dans le volume de SiP. La porosité est définie comme la fraction de volume inoccupé au sein d'une couche silicium poreux.

$$P = \frac{\rho_{Si} - \rho_{PSi}}{\rho_{Si}} \quad (\text{eq. II-1})$$

où :

$\rho_{Si}$  et  $\rho_{PSi}$  sont respectivement la densité de silicium et de silicium poreux.

La porosité est en fonction de [5] :

- La concentration d'acide fluorhydrique dans l'électrolyte;
- La densité de courant anodique de formation ;
- La nature et le niveau de dopage du silicium monocristallin.

La porosité dépend du couple courant d'anodisation concentration d'acide fluorhydrique (HF). Les paramètres de ce couple jouent des rôles opposés dans la détermination de la porosité. Pour une concentration d'acide donnée, plus le courant

d'anodisation est grand plus la porosité sera élevée. Pour une densité de courant fixée, la porosité diminue avec l'augmentation de concentration de l'électrolyse.

La figure (II.1) montre la variation de la porosité en fonction de la densité de courant et de la concentration électrolytique pour les échantillons de silicium poreux de type p (1  $\mu\text{m}$ ) et de type p<sup>+</sup> (0,01  $\mu\text{m}$ ).

La figure (II-2 a) montre la relation existant entre la densité de courant et la concentration en HF. Dans une solution de HF dilué; le silicium poreux est obtenu pour des densités de courants très faibles. Pour des concentrations élevées de HF ; le silicium poreux peut être obtenu avec de très fortes densités de courant.

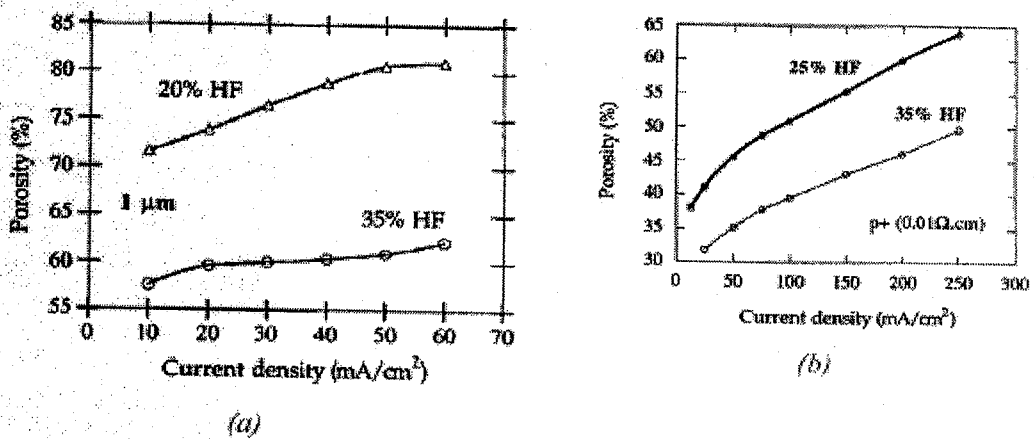


Figure II-1 : Variation de la porosité avec la densité de courant appliqué pour deux types de substrats : type p (a) et type p<sup>+</sup> (b) [6].

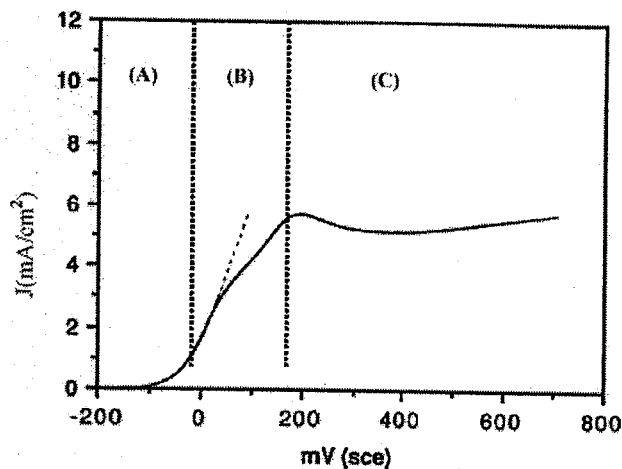


Figure II-2 : Caractéristique courant-tension d'un échantillon de silicium type P<sup>+</sup> dans HF 1% [7].



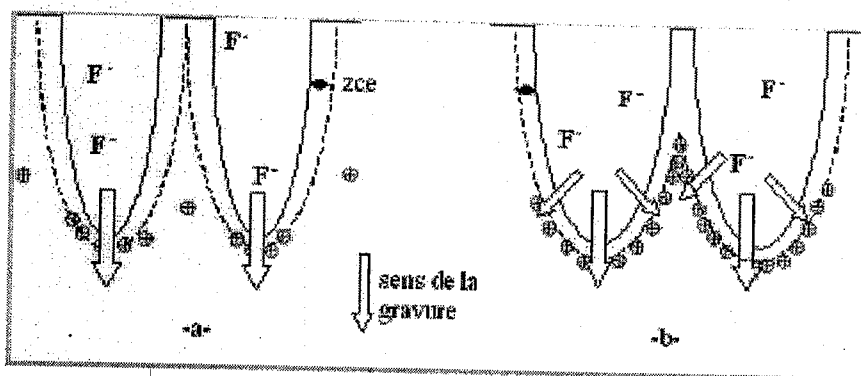
Si on se reporte à la caractéristique courant-tension du système silicium électrolyte (voir Figure II-2); il apparaît que la densité de courant s'avère être un paramètre critique pour l'obtention du silicium poreux. En effet pour une densité de courant supérieur à un niveau seuil ( $J_c$ ), on a le processus d'électropolissage.

Par ailleurs, pour une concentration donnée en acide fluorhydrique ; lorsque la densité de courant augmente, la porosité augmente.

Modélisons l'interface silicium électrolyte par un contact Schottky en série avec une résistance d'interface. Une zone de déplétion se forme autour de chaque pore ; entre l'électrolyte et le substrat silicium (voir Figure II-3). La largeur de cette zone de charge d'espace dépend de la résistivité du substrat.

Pour une faible densité de courant, les trous s'accumulent au fond des pores, là où la largeur de la zone déplétée est minimale et permet le passage du courant. La gravure s'effectue alors préférentiellement selon une seule direction.

Pour une forte densité de courant, la chute de potentiel à travers la résistance d'interface augmente, diminuant la largeur de la zone déplétée et permettant ainsi le passage du courant sur une plus grande surface. La gravure est donc favorisée, entraînant une augmentation de la porosité.



**Figure II-3 :** Influence de la densité de courant sur la taille des pores (d'après [8]) : a) Faible densité de courant : gravure au fond des pores. b) forte densité de courant : élargissement des pores

Les couches épaisses de SiP présentent une porosité plus élevée due à une dissolution chimique supplémentaire du SiP dans l'acide fluorhydrique. En effet, la

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

Des valeurs de porosité plus importantes peuvent être obtenues, mais les couches ainsi créées sont mécaniquement très instables et subissent des dommages lors du « séchage » post process.

Une meilleure connaissance de la structure du silicium peut être exploitée si la forme, la taille des pores, et une distribution topologiques sont déterminés.

Un nombre important de paramètres entraîne des variations au niveau de la forme, la taille et la distribution des pores ; ce qui fait de la porosité une des caractéristiques primordiales de ce matériau.

La formation du silicium poreux est un phénomène complexe en raison du nombre élevé de paramètres entrant en jeu. Il existe une grande variété de morphologie de la structure poreuse. Par morphologie nous entendons principalement deux caractéristiques qui sont la taille et la forme des pores. Le silicium se divise en trois familles dépendant du diamètre moyen ( $d$ ) des trous :

Le macroporeux ( $d$  supérieur à 50 nm), le mesoporeux ( $d$  compris entre 2 et 50 nm) et le nanoporeux ( $d$  inférieur à 2 nm). Cette classification porte sur la taille maximale des pores. Il est tout à fait possible d'obtenir plusieurs types de pores dans une même structure poreuse.

On a vu que la porosité est fonction des conditions de formations électrochimiques :

- De la densité de courant  $j$  (A/cm) utilisée : on a vu que la porosité  $p$  augmente lorsque la densité de courant augmente
- De la concentration en acide [HF] de la solution d'attaque. En effet la porosité diminue quand la concentration en acide HF diminue.
- La porosité dépend aussi du type, du niveau de dopage et de l'orientation cristallographique du substrat (ceci a été présenté au niveau du chapitre 1).

En effet, en résumé on a vu que le silicium poreux de type p présente une structure homogène, microporeuse appelée nanoporeuse, avec une distribution des pores

régulière, sans orientation préférentielle, présentant une uniformité sur toute la profondeur.

Les types  $p^+$  et  $n^+$  présentent une double structure nano-et mésoporeuse anisotrope.

Enfin, le type  $n$  modérément dopé se caractérise par une structure mésoporeuse fortement Anisotrope.

Le tableau suivant résume les différents types de silicium poreux et leurs caractéristiques structurales.

Type morphologie	Substrat Si	Cristallites	Pores [9]	Surface spécifique [10]
Macro-poreux	$n$ sous obscurité	0,1-1 $\mu\text{m}$	> 50 nm	10-100 $\text{m}^2/\text{cm}^3$
Nano-poreux	$n$ sous éclaircissement	1-5 nm	<2 nm	300-800 $\text{m}^2/\text{cm}^3$
Nano-poreux	$p$	1-5 nm	<2 nm	300-800 $\text{m}^2/\text{cm}^3$
Meso-poreux	$p^+$	10-100 nm	2-50 nm	100-300 $\text{m}^2/\text{cm}^3$
Meso-poreux	$n^+$	10-100 nm	2-50 nm	100-300 $\text{m}^2/\text{cm}^3$

Contrairement à son homogénéité en surface, le silicium poreux type  $p^+$  présente une inhomogénéité en profondeur, c'est à dire un gradient de la porosité. Ce gradient de la porosité provient de la nature même du procédé d'anodisation.

La plupart des échantillons de silicium poreux présentent un gradient de porosité positif, car la porosité augmente avec l'épaisseur et elle est maximale au fond de la couche [11].

Le temps d'anodisation influe sur ce gradient de porosité. En effet, on constate que le gradient de porosité de la couche poreuse est accentué avec des temps longs. L'augmentation de la porosité en profondeur peut entraîner le décollement de la couche poreuse de son substrat (électropolissage).

Pour des conditions d'anodisation données (densité de courant, concentration de HF), la porosité mesurée est plus grande pour des couches plus épaisses (voir Fig. II.4)

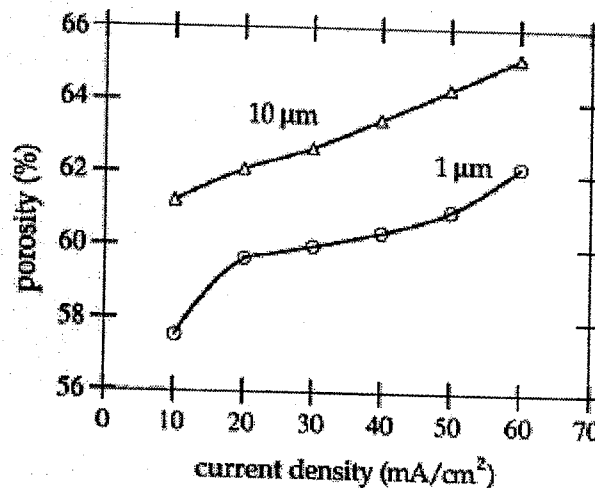


Figure II-4 : Porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes de la couche. Concentration de HF=35%. Substrat de type p ( $\Omega$  cm.).

## II.1 MESURES DE LA POROSITE

### II.1.1 Mesures de la porosité par gravimétrie

La mesure de la porosité, qui représente la fraction du vide dans le matériau, est essentiellement déterminée expérimentalement par la pesée des échantillons avant et après attaque anodique. Cette méthode est la méthode gravimétrique.

Les substrats de silicium sont pesés avant anodisation ( $m_1$ ), puis après anodisation ( $m_2$ ) et enfin après décapage de la couche poreuse par une solution molaire de KOH ( $m_3$ ).

La porosité est donc le rapport entre la masse de silicium qui a disparu après l'attaque électrochimique de la zone étudiée. La dissolution de la couche poreuse se réalise par une attaque au KOH.

$$P = \text{porosité moyenne} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (\text{Eq II-2})$$

$m_1$  : masse de l'échantillon avant l'attaque électrolyte

$m_2$  : masse de l'échantillon après formation du SiP

$m_3$  : masse de l'échantillon après dissolution du SiP dans le KOH.

On peut déterminer également l'épaisseur  $e$  du SiP par cette méthode :

$$e = \frac{m_1 - m_3}{S\rho} \quad (\text{Eq. II-3})$$

Où :

$S$  : représente la surface attaquée (surface ayant été anodisée)

$\rho$  : La masse volumique du silicium massif ( $\rho = 2,33 \text{ g/cm}^3$ )

Comme on le remarque, cette méthode bien que relativement simple, présente l'inconvénient de fournir des résultats avec une incertitude assez élevée. Outre l'incertitude liée aux différentes pesées, on suppose par exemple que l'épaisseur est constante. Or, cette hypothèse s'avère fautive au vu des observations au microscope qui révèlent une épaisseur plus grande au centre de la tache poreuse que sur les bords.

La gravimétrie est une méthode non destructive nécessitant l'utilisation de couches épaisses de SiP ( $e > 50 \text{ }\mu\text{m}$ ). L'inconvénient majeur de cette méthode réside aussi dans la difficulté majeure d'obtenir l'homogénéité en profondeur d'échantillon de SiP ; raison pour laquelle elle ne donne pas de bons résultats.

Les mesures gravimétriques permettent également de déterminer la densité apparente du Silicium poreux, densité donnée par la relation :

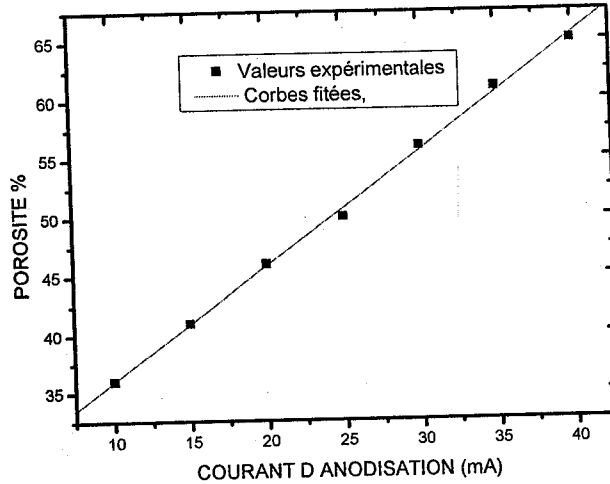
$$\rho_{\text{SiP}} = \rho \left( \frac{m_2 - m_3}{m_1 - m_3} \right)$$

Soit :

$$\rho_{\text{SiP}} = (1 - p) \cdot \rho$$

$P$  : porosité moyenne

$\rho$  : densité du silicium



**Figure II-5 :** Evolution de la Porosité en fonction de la densité de courant pour un temps d'attaque de 2mn substrat de type p [12].

### II.1.2 Mesure de porosité par réflectivité

La porosité peut être déterminée par comparaison des coefficients de réflectivité du Silicium poreux et du silicium massif selon la relation :

$$P = 1 - \frac{\left[ \frac{1 + \sqrt{R_p}}{1 - \sqrt{R_p}} \right]^2 - 1}{\left[ \frac{1 + \sqrt{R_{Si}}}{1 - \sqrt{R_{Si}}} \right]^2 - 1} \quad (\text{Eq. II-4})$$

Où :

$R_p$  : Réflectivité du Silicium poreux

$R_{Si}$  : Réflectivité du Silicium massif

Cette méthode présente l'avantage d'être non destructive, nécessite cependant l'utilisation de couches épaisses de silicium poreux ( $e > 50 \mu\text{m}$ ) dont l'homogénéité en profondeur est difficile à obtenir.

Il y a aussi d'autres techniques qui permettent d'accéder à la fois à la taille moyenne des cristallites et à la taille des pores : la diffusion inélastique de la lumière (Spectroscopie Raman) et l'étude des isothermes d'absorption des gaz à basse température (BET).

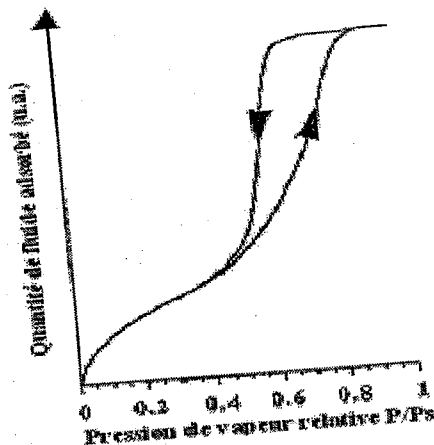
Dans les deux cas les valeurs de distribution de taille (Raman) et des pores (BET) sont obtenues grâce à la simulation des spectres expérimentaux.

### *II.1.3 Mesure de porosité, taille des pores, surface spécifique par adsorption gazeuse isotherme*

Appliquée pour la première fois en 1983, l'analyse de l'adsorption isotherme de gaz à basse température permet de déterminer la distribution en taille des pores dans le silicium mésoporeux [13, 14].

L'adsorption physique par une surface poreuse est augmentée, par rapport à une surface poreuse, du fait de la condensation capillaire dans les pores. Cette augmentation de l'adsorption débute lorsque la pression du gaz est suffisamment élevée pour remplir les petits pores.

La figure suivante représente une courbe d'adsorption isotherme d'azote à 77 K obtenue sur du silicium mésoporeux [15].



*Figure II-6 : Représentation schématique d'une courbe d'adsorption isotherme relative à du silicium mesoporeux [15].*

La première partie de la courbe, aux faibles pressions relatives, correspond à l'adsorption par la surface poreuse et permet de déterminer la surface spécifique par la méthode BET [16].

Cette méthode est basée sur la détermination de l'aire de la surface des pores à partir de l'isotherme d'adsorption physique à basse température, c'est-à-dire sur la détermination de gaz nécessaire pour garnir d'une couche monomoléculaire de la totalité de la surface poreuse.

L'augmentation aux fortes pressions relatives résulte de la condensation capillaire du gaz dans les pores.

Le plateau indique le remplissage complet des pores et la quantité de liquide correspondant au volume de gaz absorbé permet alors la détermination de la porosité. L'hystérésis est due à l'évaporation de liquide en provenance des pores lors de la diminution de la pression.

Pour obtenir la distribution en taille des pores, à partir de l'adsorption ou de la désorption, on utilise pour le silicium poreux la méthode BJH [17].

Pour avoir des résultats probants par la méthode de BET il est nécessaire de procéder à une étape de désorption conséquente (64 h à 300°C sous vide primaire).

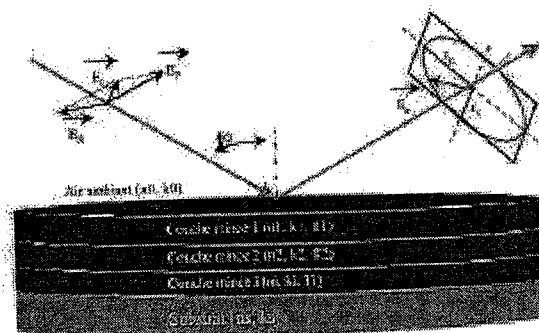


*II.1.4 Mesure de porosité par ellipsometrie*

L'ellipsometrie est une technique optique de caractérisation de surface et de couches minces, fondée sur la mesure du changement d'état de polarisation de l'onde plane arrivant sur une surface plane (ou un échantillon plan).

Cette technique de caractérisation permet d'obtenir la réponse optique du matériau en étudiant la modification de l'ellipse de polarisation du faisceau incident sur la surface de l'échantillon.

Cette variation est due à la différence entre les coefficients complexes de réflexion parallèle  $r_{//}$  et perpendiculaire  $r_{\perp}$  au plan d'incidence du faisceau sur le matériau.



$$\rho = \frac{r_{//}}{r_{\perp}} = \tan \psi \exp(j\Delta) = f(n_i, k_i, T_i)$$

paramètres mesurés :  $\tan \psi$  et  $\cos \Delta$

*Figure III-7 : Principe de l'ellipsometrie spectroscopique.*

L'ellipsometrie permet de mesurer le rapport suivant :

$$\frac{r_{//}}{r_{\perp}} = \tan \psi \exp(j\Delta) = \rho$$

Avec

$\Delta$  représentant la différence de phase introduite entre le rayon incident et le rapport des amplitudes par  $\tan \psi$ .

La connaissance de ces grandeurs complexes permet de remonter, en utilisant les spectres de référence et l'approximation du milieu effectif de Bruggeman, à différents paramètres optiques tels que l'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'absorption, et les autres paramètres qui en découlent.

En plus de l'épaisseur, on peut également déterminer certaines caractéristiques structurales telles que la porosité, le degré d'oxydation.

### **III POROSITE, INDICE DE REFRACTION D'UN FILM DE SILICIUM POREUX**

Pour déterminer la porosité, l'épaisseur et l'indice de réfraction  $n$ , ainsi que déterminer la composition du film de SiP, on utilise la caractérisation à l'aide d'une technique non destructive, l'ellipsométrie spectroscopique (SE), qui permet d'analyser les propriétés optiques et structurales des couches minces avec une bonne précision.

On va calculer l'indice de réfraction  $n$  et la porosité des films de SiP en fonction du degrés d'oxydation de Silicium massif Si en utilisant le modèle du milieu effectif (modèle de Bruggeman) à partir des mesures de l'indice de réfraction  $n$  à une longueur d'onde  $\lambda$  fixe.

Les indices de réfraction des couches composées sont inconnus et l'analyse d'un tel milieu nécessite le calcul de son indice de réfraction pour optimiser les paramètres. C'est le cas du silicium nano et mésoporeux, avec une structure d'éponge, qui est formé d'un mélange de Si cristallin et d'air.

Le calcul de l'indice est basé sur l'approximation du milieu effectif (Effectif Medium Approximation : EMA) de Bruggeman [18].

### III.1 MODELISATION DES INDICES OPTIQUES : MODELE DU MILIEU EFFECTIF

Parmi les modélisations des indices optiques, la plus utilisée est celle du milieu effectif de Bruggeman.

La relation de Bruggeman pour un milieu  $m$  recevant des particules sphériques des différents matériaux  $a$  et  $b$  etc., décrit le comportement diélectrique du milieu effectif.

Le mélange doit être de nature physique (pas de relation chimique entre les phases) et homogène et que chacune des phases  $a$  et  $b$  ait la même constante diélectrique dans le milieu effectif que celle qu'il a dans un milieu uniforme. Dans ces conditions et pour un mélange de deux constituants, la fonction diélectrique  $\tilde{\epsilon}_m$  du mélange est donnée par l'expression :

$$f_a \frac{\tilde{\epsilon}_a - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_a + 2\tilde{\epsilon}_m} + f_b \frac{\tilde{\epsilon}_b - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_b + 2\tilde{\epsilon}_m} = 0 \quad (\text{Eq. II-5})$$

$\tilde{\epsilon}_a$  et  $\tilde{\epsilon}_b$  sont les fonctions diélectriques des composés A et B.

$f_a$  et  $f_b$  la fraction en volume de la phase  $a$  ou  $b$ , dans le milieu effectif on a :  $f_a + f_b = 1$ .

L'indice du milieu effectif est contrôlé par les indices des différentes phases qui apportent leur contribution à l'indice effectif selon leur fraction en volume.

Le modèle le plus simple est un système isotopique à deux composants. On peut considérer le silicium poreux (SiP) comme un milieu à deux composantes : Silicium massif et pores (vide), avec des dimensions inférieures à la longueur d'onde  $\lambda$ .

Dans ce cas, le SiP peut être traité comme un milieu optiquement isotropique d'indice de réfraction  $n$ , avec :

$$n_{\text{air}} < n < n_{\text{Si}}$$

Soit :

$$1 < n < n_{\text{Si}}$$

L'indice de réfraction  $\tilde{n}$  du Si est complexe et peut être décrit par :

$$\tilde{n} = n + ik$$

Les parties réelles,  $n$  et imaginaires  $k$  ou coefficient d'extinction sont liées entre elles par la constante diélectrique  $\tilde{\epsilon}$  par :

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}$$

On considère le coefficient d'extinction très faible, soit  $k \approx 0$ . Dans ce cas :

$$\tilde{n}^2 = n^2 + 2nik - k^2 \Rightarrow \text{Re} \left\langle \tilde{n}^2 \right\rangle = n^2 - k^2 \approx n^2 \text{ Car } k \approx 0$$

Le modèle de Bruggeman à 2 phases résulte de l'addition de la contribution de chaque phase à l'intérieur du milieu effectif. Ainsi, l'équation de Bruggeman à deux composantes est :

$$f \cdot \frac{n_{\text{Si}}^2 - n^2}{n_{\text{Si}}^2 + 2n^2} + P \cdot \frac{1 - n^2}{1 + n^2} = 0 \quad (\text{Eq. II-6})$$

Où :

$n$  : indice effectif du SiP

$P$  : porosité : volume de la fraction des pores

$f$  : fraction du silicium, or  $P + f = 1 \Rightarrow f = (1 - P)$

Le modèle de Bruggeman à 2 composantes est connu pour être en bon accord avec les données expérimentales pour les couches de SiP de substrat p<sup>+</sup> Si de faible résistivité [19].

En réalité, le SiP apparaît comme un milieu à trois composantes ; c'est-à-dire Silicium massif (Si) + pores (vide) + oxyde (SiO<sub>2</sub>) [20].

Généralement, la composition stochiométrique de l'oxyde est inconnue ; nous postulons cependant que l'oxydation de la surface interne des pores prend place à travers l'épaisseur entière du film et résulte de la formation de SiO<sub>2</sub>, avec un indice  $n_{\text{SiO}_2} = 1,46$  et la densité de Si dans SiO<sub>2</sub> est proche de 2,3 et 2,2 g/cm<sup>3</sup>.

Au départ, on suppose que SiP est non oxydé, la fraction du volume du silicium (Si) est  $f$  et la fraction du volume des pores est appelée porosité initiale notée  $P_{\text{in}}$  avec :

$$P_{\text{in}} = 1 - f \quad (\text{eq. II-7})$$

On suppose qu'une partie  $x$  de la carcasse de Si a été oxydée et transformée en oxyde SiO<sub>2</sub> occupant un volume de  $2,27 \times x$ . La nouvelle composition du fil du SiP est :

- Le volume de la fraction du silicium (Si) est :  $f - x$
- Le volume de la fraction de l'oxyde SiO<sub>2</sub> est :  $g = 2,27 \times x$
- Le volume de la fraction des pores (vide) est :  $P$

Avec :

$$(f - x) + g + P = 1 \Rightarrow P = 1 - (f - x) - g$$

Soit :

$$P = (1 - f) - 1,27x \quad (\text{Eq. II-8})$$

$$P = P_{\text{in}} - 1,27x \quad (\text{Eq. II-9})$$

La nouvelle porosité est plus petite que la porosité initiale. Donc, la porosité du SiP oxydé est plus petite que celle du SiP supposé au départ non oxydé. Ainsi, l'oxydation qui apparaît lors de l'exposition ou lors du stockage de SiP diminue sa porosité.

L'équation de Burggeman pour le SiP oxydé, composé de 3 composantes est la suivante :

$$(f - x)F + 2,27xG + (1 - f - 1,27x)V = 0 \quad (\text{eq. II-10})$$

$$F \leftrightarrow \text{silicium, avec } F = \frac{n_{\text{Si}}^2 - n^2}{n_{\text{Si}}^2 + 2n^2}$$

$$G \leftrightarrow \text{oxyde, avec } G = \frac{n_{\text{SiO}_2}^2 - n^2}{n_{\text{SiO}_2}^2 + 2n^2}$$

$$V \leftrightarrow \text{pores ou vide, avec } V = \frac{1 - n^2}{1 + 2n^2} \text{ car } n_{\text{vide}} = 1$$

De l'équation 9, on peut trouver la fraction  $x$  de la carcasse qui a été oxydée :

$$x = \frac{fF + (1 - f)V}{F - 2,27G + 1,27V} \quad (\text{Eq. II-11})$$

Les termes  $G$  et  $V$ , contrairement à  $F$ , sont indépendants de la longueur d'onde  $\lambda$ .  $G$  et  $V$  ont un indice de réfraction pratiquement constant.

Il convient de caractériser le degré d'oxydation de la carcasse du silicium avec le rapport de la fraction oxydée sur le contenu initial du film de SiP.

$$S = \frac{x}{f} \times 100\% \quad (\text{Eq. II-12})$$

où

$S$  : degré d'oxydation et  $f$  : fraction de Si

La fraction de l'oxyde  $\text{SiO}_2$  est  $g = 2,27x \Rightarrow$  la fraction oxydée  $x$  est :

$$x = \frac{g}{2,27}$$

Or, la porosité initiale est :

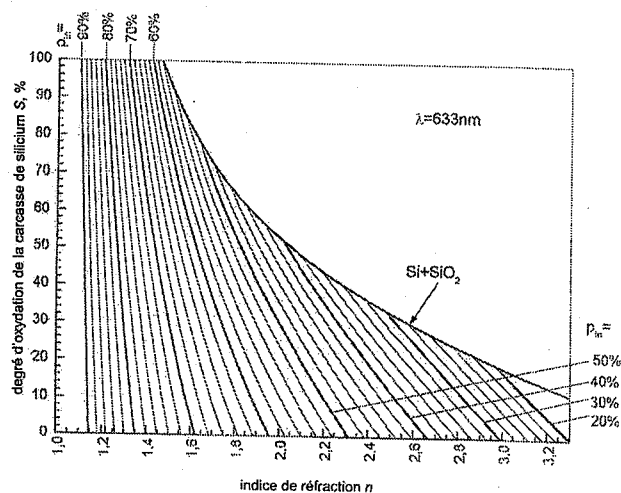
$$P_{in} = 1 - f \Rightarrow f = 1 - P_{in}$$

En remplaçant dans  $S$ , on aura :

$$S = \frac{g/2,27}{1 - P_{in}} \times 100\% \Rightarrow g/2,27 = S(1 - P_{in})$$

$$g = 2,27S(1 - P_{in}) \quad (\text{Eq. II-13})$$

Les figures II-4 et II-5 montrent le calcul de la dépendance du degré d'oxydation ( $S$ ) et la nouvelle porosité en fonction de l'indice de réfraction effectif du film de SiP avec différentes porosités initiales.



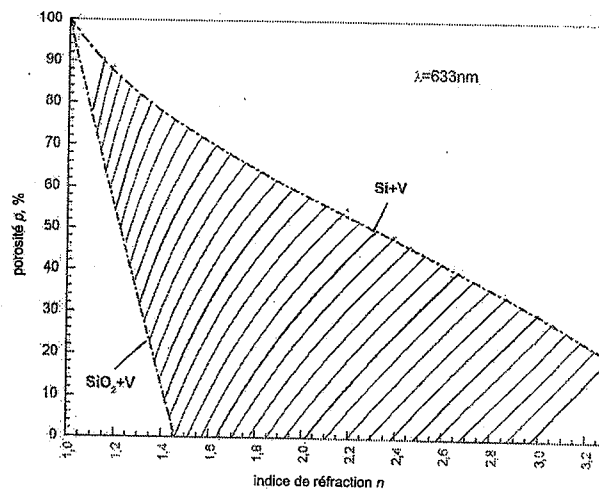
**Figure II-4 :** Relation entre le degré d'oxydation du silicium massif et l'indice de réfraction effectif du SiP pour différents films de SiP avec différentes porosités initiales  $P_{in}$ . (La courbe Si+SiO<sub>2</sub> correspond aux films sans pores résultant d'une oxydation totale) [21].

La figure II-4 montre que l'oxydation du SiP fait diminuer l'indice de réfraction  $n$ .

Ceci s'explique en effet ; une partie du Silicium massif a été oxydée, donc diminution du silicium (carcasse), qui va apparaître sous forme d'oxyde  $\text{SiO}_2$ . Or, l'oxyde a un indice  $n_{\text{SiO}_2} > 1$ , alors que l'indice du silicium  $n_{\text{Si}} = 3,86$  pour  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

A travers cette figure, on voit que pour les films de SiP ayant des faibles porosités initiales, leur indice de réfraction  $n$  change après oxydation dans un large intervalle.

Pour les films de SiP ayant les grandes porosités initiales, l'indice de réfraction  $n$  est moins sensible au degré d'oxydation du SiP superreseaux (grande porosité, on voit que l'indice de réfraction  $n$  ne varie pas).



**Figure II-5 : Relation entre l'indice de réfraction et la porosité des films de silicium poreux oxydés [21].**

La figure II-5 montre que l'axe des valeurs de l'indice de réfraction  $n$  et de la porosité  $p$  est limité par deux systèmes poreux à deux composantes.



La courbe (-----) du haut correspond au système à deux composantes silicium + vide (Si + V).

La courbe (-----) du bas correspond au système à deux composantes oxyde + vide (SiO<sub>2</sub> + V).

Les films du silicium poreux SiP avec une porosité supérieure à 56% ( $P_{in} > 56\%$ ) reste souvent poreux après une complète oxydation. Cependant, ceux d'une porosité initiale plus faible peuvent perdre la structure des pores et transformer en un matériau représenté par un système à deux composantes (Si + SiO<sub>2</sub>) (voir Fig. II-4).

Dans ce cas, leur degré d'oxydation devient indépendant de la porosité initiale.

On a trouvé la porosité par l'équation II-7 :

$$P = 1 - f - 1,27x = 0$$

Or,  $x$ , la partie oxydée a été donnée par :

$$x = \frac{fF + (1-f)V}{F - 2,27G + 1,27V} \quad (\text{Eq. II-14})$$

Si on dit que le SiP a une faible porosité initiale, il devient après oxydation totale (Si + SiO<sub>2</sub>) :

$$P_{in} \text{ faible} \Rightarrow \text{Vide} \approx 0, \text{ soit } V = 0$$

⇒ L'équation 14 devient :

$$x = \frac{fF}{F - 2,27G} \quad (\text{Eq. II-15})$$

Or,  $S = \frac{x}{f} \times 100\% \Rightarrow$  le degré d'oxydation sera :

$$S = \frac{F}{F - 2,27} \times 100\% \quad (\text{Eq. II-16})$$

Les formules précédentes et graphes peuvent nous donner à partir de l'indice de réfraction  $n$ , la fraction  $f$  en volume de Si, la fraction en volume de l'oxyde SiO<sub>2</sub> et celle des pores dans le PSi, à condition que la porosité initiale  $P_{in}$  du SiP soit connue au départ.

Cependant, ce n'est pas toujours le cas. En effet, pour les films de SiP de grande porosité sur substrat non dégénéré. Ces derniers peuvent être oxydés à une large proportion après un court temps d'exposition à l'air tout juste après leur préparation.

On constate une rapide oxydation du SiP même dans la phase préparation dans l'électrolyte [22, 23].

Ainsi, leurs indices réfractifs vont être plus faibles que ceux prédits par le système à deux composantes (Si + V).

Cependant, connaissant les valeurs empiriques de  $n$  et  $P$ , on peut trouver comment filtrer ou simuler en un modèle à deux composantes pour un film de silicium poreux oxydé ou non.

Dans le cas d'une divergence, nous pouvons trouver les degrés d'oxydation  $x$  et la fraction  $f$  du silicium avec les systèmes d'équations suivants :

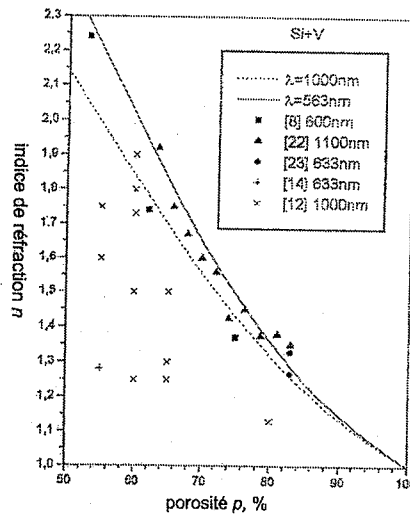
$$P = 1 - f - 1,27x$$

$$(f - x)F + 2,27xG + PV = 0$$

$$\Rightarrow x = \frac{(1 - P)F + PV}{2,27(F - G)}$$

$$P_{in} = 1 - f = P + 1,27x$$

(eq. II-17)



**Figure II-6 :** Indice de réfraction  $n$  en fonction de la porosité. Comparaison des valeurs expérimentales de l'indice de réfraction à différentes longueurs d'onde avec des valeurs calculées de  $n$  par la méthode de Bruggeman à 2 composantes (Si+V)

La figure II-6 montre que les films du SiP non oxydés sont décrits par le modèle de Bruggeman à deux composantes. Pour les films du SiP oxydé, les valeurs de  $n$  et  $P$  sont reportées à gauche et en bas des couches calculées  $n = f(P)$ .

Ces approches nous permettent de déterminer les cinq paramètres du SiP qui sont :  $P_{in}$  (porosité initiale),  $P$  (porosité après oxydation), le coefficient de réfraction avant oxydation  $n_{in}$ , et le coefficient de réfraction après oxydation  $n$ , ainsi que le degré d'oxydation  $S$  ou  $x$ , ainsi de  $g$ , fraction de l'oxyde  $SiO_2$ . En effet, si deux paramètres sont connus au départ, on en déduit les trois autres (voir tableau 1).

Indice de réfraction, porosité, degré d'oxydation et  $SiO_2$ , contenus dans le silicium poreux.

Référence	Numéro	$\lambda$ (nm)	$n$	$P$ (%)	d'oxydation initiale $n_{in}$ ,	Taux d'oxydation initiale $P_{in}$ (%)	Degré d'oxydation de Si	Fraction de $SiO_2$ $g$ (%)	Type de substrat
[24]	1	600	<b>2,24</b>	<b>53</b>	2,24	53	0	0	$p^+$
[24]	2	-«-	<b>1,74</b>	<b>62</b>	1,82	65	6,8	5,4	$p^+$
[24]	3	-«-	<b>1,37</b>	<b>75</b>	1,4	78,4	12,6	6,2	$p^+$
[19]	4	1000	<b>1,74</b>	<b>46</b>	1,88	58,5	23,6	22,3	$p^-$
[19]	5	-«-	<b>1,60</b>	<b>55</b>	1,67	64,6	21,3	17,1	$p^-$
[19]	6	-«-	<b>1,50</b>	<b>60</b>	1,58	69,0	22,8	16,1	$p^-$
[19]	7	-«-	<b>1,25</b>	<b>65</b>	1,31	80,1	60,1	2,70	$p^-$
[19]	8	-«-	<b>1,13</b>	<b>78</b>	1,17	88	65	17,8	$p^-$
[25]	9	633	1,44	<b>12</b>	1,96	<b>60</b>	95	86,3	$n^+$
[25]	10	-«-	1,42	<b>8</b>	1,96	<b>60</b>	100	90,8	$n^+$
[14]	11	-«-	<b>1,28</b>	55	1,4	76	67	<b>37,0</b>	$p^-$
[21]	12	-«-	<b>1,80</b>	43	<b>2,03</b>	58	26,8	27,2	$p^-$

Tableau 1

Dans le tableau 1, les deux paramètres connus du SiP sont indiqués en gras italique et les paramètres déduits sont indiqués à partir de ceux connus.

**EXEMPLE :**

Pour les échantillons de 1 à 8, on connaît (*n*, *P*) et en déduit (*n<sub>in</sub>*, *P<sub>in</sub>*, *S* %, *g* %).

On voit que le modèle de Bruggeman a été appliqué pour calculer l'indice de réfraction effectif du silicium poreux en fonction de sa composition. Les points obtenus dans les différentes courbes (les 2 premières : (figure II-4 et figure II-5), peuvent être utilisés pour évaluer le degré d'oxydation, la porosité et l'indice de réfraction *n* du silicium poreux à la longueur d'onde  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

Les données expérimentales obtenues par plusieurs auteurs [14, 19, 21, 24, 25] ont été analysées et les paramètres des couches ont été trouvés.

Maintenant, on va voir l'effet de l'oxydation sur ces paramètres pour des films traités à différentes étapes d'oxydation.

**III.2 OXYDATION DES FILMS POREUX : INDICE DE REFRACTION ET POROSITE**

Les détails des expériences et les mesures ellipsométriques à  $\lambda = 633 \text{ nm}$  sont décrits par la référence [20].

Après traitement technique des échantillons du silicium poreux de type  $n^+$ , on constate une certaine régularité dans les changements des paramètres de ces films.

La figure II-7 représente la variation de l'indice de réfraction pour le SiP de type  $n^+$  en fonction des différentes températures de recuit.

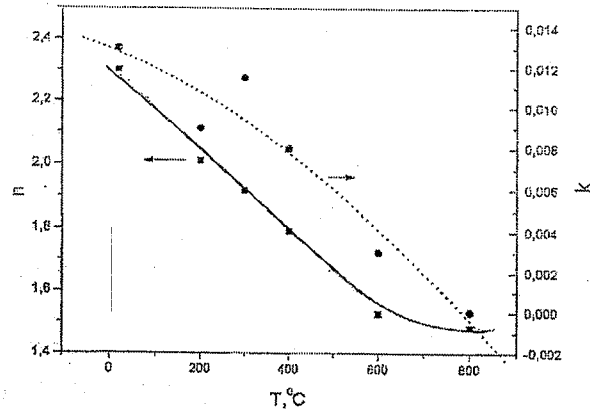


Figure II-7 : Variation de l'indice de réfraction en fonction des températures de recuit

On constate que le coefficient de réfraction diminue graduellement de  $n = 2,34$  à la valeur  $n = 1,48$ , indiquant une proche totale oxydation de la couche du silicium poreux après recuit dans l'air ambiant à 800 °C, et sa transformation en oxyde poreux  $\text{SiO}_2$  poreux avec un coefficient inférieur à 1,46 ( $n < 1,46$ ) qui correspond à un coefficient d'extinction presque nul.

A partir des valeurs du coefficient de réfraction  $n$  et pour différentes températures, on trouve le degré d'oxydation et la porosité (voir figure II-8).

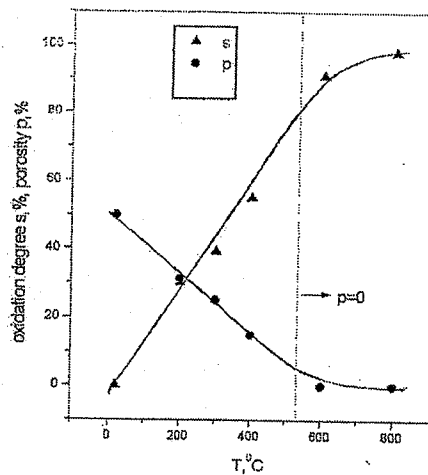
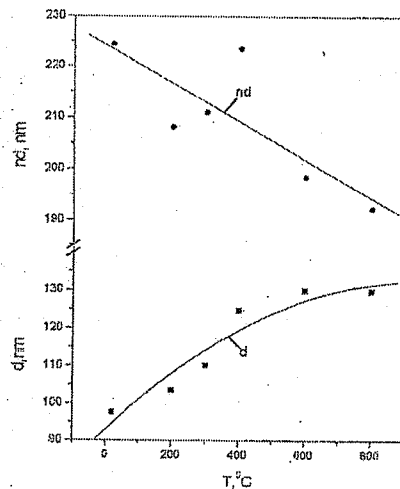


Figure II-8 : Degré d'oxydation du silicium massif (S) et la porosité du film de SiP type  $n^+$  en fonction de la température de recuit [23].

La comparaison des couches représentées par les figures II-7 et II-8 montre que ces dernières  $n(T)$  et  $s(T)$  tendent à se saturer à une température  $T > 500^\circ\text{C}$ . Cette saturation est causée par la fermeture des pores, due à la présence de  $\text{SiO}_2$ . Effet, l'expansion de l'oxydation fait que le volume de  $\text{SiO}_2$  tend à remplacer celui du silicium massif.

De même, l'épaisseur optique  $nd$  est d'un intérêt majeur dans la conception des couches de silicium poreux. La figure II-9 représente la dépendance de l'épaisseur  $d$  du Silicium poreux et de son épaisseur optique  $nd$  en fonction de la température d'oxydation du film.

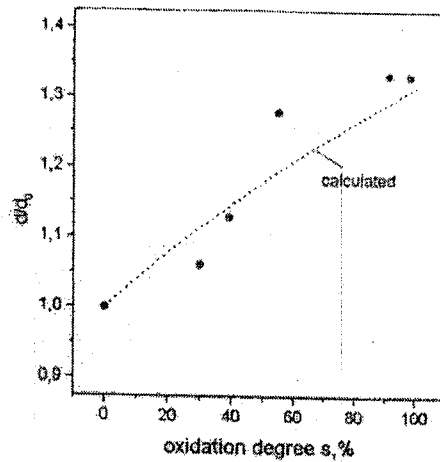
On appellera  $d_0$  l'épaisseur initiale du film de SiP préparé avant l'oxydation.



**Figure II-9 :** Variation de l'épaisseur  $d$  et de l'épaisseur optique  $nd$  des échantillon de SiP en fonction de la température d'oxydation [23].

Ces figures montrent que l'épaisseur optique  $nd$  des films de SiP diminue graduellement avec la température  $T$  d'oxydation, par contre l'épaisseur  $d$  augmente.

Si on appelle  $d/d_0$  l'épaisseur relative du silicium poreux après oxydation, la relation entre cette épaisseur relative  $d/d_0$  et le degré d'oxydation  $s$ , est illustrée par la figure II-10.



**Figure II-10 :** Variation de l'épaisseur réduite  $d/d_0$  des films de SiP en fonction du degré d'oxydation [21]

L'épaisseur relative  $d/d_0$  est comparée à une courbe calculée pour un film sans pores (bulk silicon).

Soit  $f$  la fraction de volume du silicium massif dans le silicium poreux avant oxydation.

Considérons qu'une partie  $x$  a été oxydée ; dans ce cas, le volume de la phase solide devient :  $f + 1,27x$ .

Par conséquent, le volume de la phase solide augmente, son augmentation est donnée par :

$$\frac{f + 1,27x}{f} = 1 + \frac{1,27}{f}x = 1 + 1,27s$$

En effet,  $s = \frac{x}{f}$  représente le degré d'oxydation.

Cette augmentation de volume de fonction du degré d'oxydation  $s$ , produit une épaisseur relative  $d/d_0$  donnée par l'équation :

$$d/d_0 = (1 + 1,27s)^{1/3} \quad (\text{Eq. II-17}) \quad [21]$$

Cette équation de  $d/d_0$  est donnée à partir de la courbe 7. On voit qu'un modèle simplifié, avec le rôle des pores ignoré est en concordance avec les données expérimentales et n'est pas en contradiction avec les résultats qualitatifs prévus dans l'oxydation du silicium poreux dans l'oxygène sec [26].

L'explication probable vient du fait de la grande variété de la taille des pores dans les films de silicium poreux, les plus petits sont refermés à des étapes primaires de l'oxydation et pousse les cristallites à augmenter le volume et augmenter l'épaisseur des films de silicium poreux.

L'investigation des films traités du silicium poreux à différentes étapes d'oxydation révèle que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction  $K$  et l'épaisseur optique  $nd$  diminuent avec le degré d'oxydation, tandis que l'épaisseur augmente.

La connaissance de l'épaisseur est décrite avec satisfaction par la loi valide du silicium en volume (bulk silicon).



## REFERENCES DU CHAPITRE II

- [1] N.Koshida and H.Koyama, Appl. Phys. Lett. Go 347 (1992).
- [2] V. M. Bright, E. S. Koleror and D. M. Sowders, Opt. Eng. 361088 (1997).
- [3] A. Krotkus and al, Sol. Cells 45, 267 (1997).
- [4] R. R. Bilaykov and al, Sol. Energy Matu. Sol. Cells Go, 391 (2000).
- [5] M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew and A. G. Cullis, An Experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon, J. Cryst. Growth, Vol. 75, 622-626 (1995).
- [6] A. Halimaoui , Porous silicon science and technology, lecture 3, 33-50, Les Editions de Physique-Springer, 1994.
- [7] S. Fellah, Thèse de magister, Etude de l'initiation de la formation des pores. Effet de la constante diélectrique du solvant sur la photoluminescence du silicium poreux. USTHB Alger 1998.
- [8] S. Perichon, Technologie et propriés de transport dans les couches paisses du silicium poreux: Applications aux microsystème thermiques, Thèse Lyon: INSA de Lyon, 195p, (2001).
- [9] L. Canham, Pore Type, Shape, Size, Volume and surface area in porous silicon. In: Properties of Porous silicon, Ed Canham, Inspect Publication, pp. 85-88, (1997).
- [10] J. Von Behren, P. M. Fauchet, K. D. Hirschman. Porous silicon Physics and device applications, A status Report. Phys. Stat. Sol (a), Vol. 165, pp. 3-13.
- [11] A. Ould Abbas, N-E. Chabane-Sari, Technologies avancées, n°6, (1996).
- [12] L. I. Karaouzene, Etude de couches antireflet par dépôt chimique et par élaboration d'une fine couche de silicium poreux: application aux cellules photovoltaïques. Thèse de magister, Univ. Tlemcen. (2002).
- [13] R. Hérino, G. Bomchil, K. Barla, and al, Porosity and pore size distributions of porous silicon study by absorption isotherms, J. Electrochem. Soc. Vol. 130, n°7, pp. 1611-1614, (1983).
- [14] R. Hérino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand and J.L. Ginoux, Porosity and pore size distributions of porous silicon layers, J. Electrochem. Soc. 134, n°8, pp. 1994-2000, (1987).

- [15] R. Hérino, Porosity and pore size distributions in porous silicon In: Properties of porous silicon, Ed Canham, Inspect Publication, pp. 89-96, (1997).
- [16] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 60, pp. 309-319, (1936)
- [17] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 73, pp. 373-380, (1951).
- [18] D. A. G. Bruggeman, *Annalen der physic*, 5 (1935) 636.
- [19] C. Pickering, M.J. Beale, D.J. Robinson, P.J. Pearson and R. Greef, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 17, 6535, (1984).
- [20] L. V. Belaykov, T. L. Makarova, V. I. Sakharov, Serenkov, O. M. Sreseli, *Fizika: tekhnika poluprovodnikov* 32, 1122 (1998). (in Russian).
- [21] E. V. Astrova, V. A. Tolmochev, *Materials science and engineering*, B 69-70, pp. 142-148, (2000).
- [22] A. Venkateswara, F. Ozanam and J. N. Chazalviel, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 153.
- [23] E. V. Astrova, Y. V. Ratnikov, R. F. Vitman, A. A. Lebedev, A. D. Remenyuk, Yu. V. Rud, *Fizika: tekhnika poluprovodnikov* 31, 1261 (1997). (in Russian)
- [24] C. Mazzoleni and L. Pavesi, Application to optical components of dielectric porous multilayers, *Appl. Phys. Lett.* 67 (20), 2983 (1995).
- [25] L. Stalmans, J. Poortmans, H. Bender, S. Jin, T. Canard, J. Nijs, L. Debauge, S. A. Slaoui. In porous semiconductors. *Sci. and Techn. Mat. Int. Conf. Majorca*, abst 0-14, March (1998).
- [26] E. V. Astrova, V. B. Voronkov, A. D. Remenyuk, V. A. Tolmochev, V. B. Shuman, *Fizika: tekhnika poluprovodnikov* 33, (1999). (to be published).

# Chapitre 3

*Réalisation et caractérisation du  
silicium poreux*

## **INTRODUCTION**

Comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre 1 ; la formation du silicium poreux est obtenue par attaque électrochimique du silicium massif monocristallin. Lors de cette réaction quatre paramètres jouent un rôle important en ce qui concerne la porosité, l'épaisseur et la morphologie de la couche poreuse.

- le dopage du silicium
- la concentration de l'acide fluorhydrique HF, électrolyte utilisé
- le temps d'anodisation
- la densité de courant

## **I PREPARATION DU SILICIUM POREUX**

### **I.1 PREPARATION DE L'ELECTRODE**

#### *I.1.1 Nature du substrat*

La qualité et la reproductibilité des mesures effectuées sur une électrode de silicium dépendent fortement de l'état de surface. Il est donc fondamental de disposer d'une surface chimiquement propre. Les propriétés électriques et la stabilité des matériaux semi conducteurs sont considérablement affectées par les contaminants introduits lors des multiples étapes intervenant dans le processus de fabrication des substrats. Les couches de silicium poreux ont été réalisées à partir de plaquettes de silicium monocristallin de type p, dopées au bore d'orientations (1,0,0) ; découpées dans les lingots obtenues par tirage CZOCHALSKI et polis mécaniquement sur la face en contact avec l'électrolyte. Les plaquettes ont une épaisseur voisine de 400  $\mu\text{m}$ .

La résistivité directement liée au niveau de dopage a été mesurée par la méthode des quatre pointes pour chaque plaquette utilisée. Elle est d'environ 1 $\Omega\text{cm}$ .

### *1.1.2 Préparation des échantillons*

#### **A) Nettoyage des échantillons**

Les échantillons de silicium utilisés sont sous forme carrée de  $0.4 \times 0.4 \text{ cm}^2$ .

Avant l'utilisation de ces échantillons, nous avons procédé à des opérations de nettoyage afin d'éliminer certaines couches d'oxydes et d'impuretés. Cette étape consiste en un dégraissage dont le processus est décrit ci-dessous et l'ordre dans lequel sont énumérés les solvants est très important :

- Trichloréthylène chauffé thermiquement pendant 15 minutes
- Acétone chauffé thermiquement pendant 5 minutes
- Méthanol chauffé thermiquement pendant 5 minutes
- Rinçage abondant à l'eau désionisée (DI)
- Séchage à l'air comprimé

#### **B) Montages des électrodes**

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

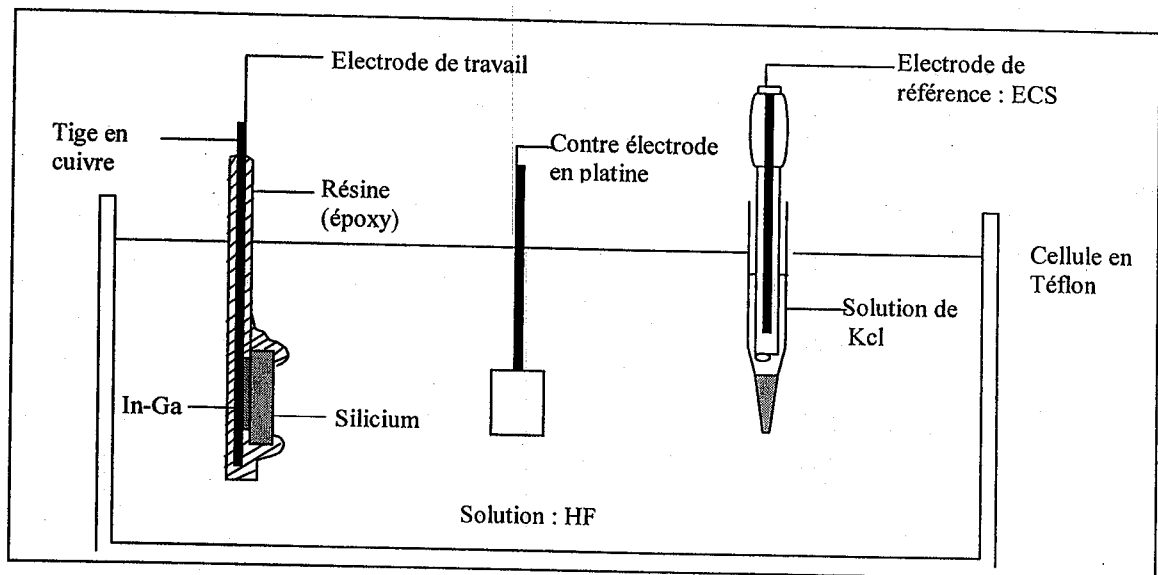
Enfin, juste avant chaque expérience, l'électrode est plongée dans une solution HF, 10 à 20 % pendant une minute, afin d'éliminer l'oxyde natif en surface.

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

## I.2 CELLULE D'ELECTROLYSE

### I.2.1 Description de la cellule électrochimique

La cellule d'électrolyse est une cuve rectangulaire en téflon représentée schématiquement sur la figure suivante :



*Figure III-1 : Schéma du montage à trois électrodes.*

- **L'électrode de travail (w)**

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

- **L'électrode de référence (réf)**

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

- **La contre électrode**

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

- **L'électrolyte**

L'électrolyte est constitué en proportions égales d'acide fluorhydrique et d'éthanol, donc travail avec une solution de HF de 25 %.

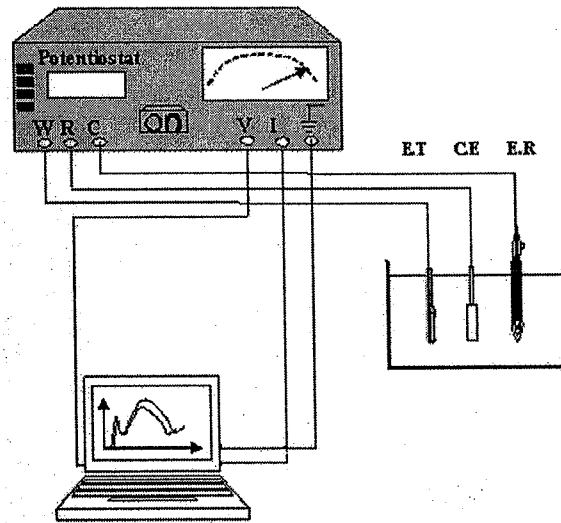
- **Système de mesure**

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

### **I.3 ANODISATION**

Pour avoir la dissolution chimique du Silicium, on impose une tension  $V$  au moyen d'un potentiostat, placé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (Figure III-2).

A l'aide du potentiostat on peut faire varier la tension aux bornes de l'électrode de travail pour mesurer le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode.



*Figure III-2 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la dissolution chimique.*

Dans notre travail nous avons utilisé une solution de HF de 25 % et on a fait varier le courant d'anodisation et le temps d'anodisation afin d'avoir différentes porosités et épaisseurs.

On a travaillé avec trois densités de courant  $J = 20, 50$  et  $75 \text{ mA/cm}^2$ ; et pour chaque densité de courant nous avons réalisé trois échantillons de silicium poreux d'épaisseurs différentes correspondants aux temps suivants :  $t = 2 \text{ min}$ ,  $t = 5 \text{ min}$  et  $t = 10 \text{ min}$  (voir annexe).

### I.4 CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION ( $I(V)$ )

Le système de mesure de la caractéristique courant - tension (voir figure.III- 2), est constitué d'un potentiostat qui permet :

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



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

### I.5 REALISATION DU DISPOSITIF Al/SiP/ p-Si

#### I.5.1 Réalisation des contacts ohmiques

Plusieurs techniques de dépôts de couches minces existent pour déposer des films conducteurs et transparents. On a utilisé la métallisation sous vide pour la réalisation des contacts ohmiques. L'évaporation est une technique souvent utilisée dans le dépôt des couches minces (l'aluminium dans notre cas).

Nous avons utilisé pour nos dépôts un bâti de métallisation (figures III-3 et III-4) avec lequel nous déposons une couche d'aluminium sur le pourtour de la face avant de notre échantillon de SiP.

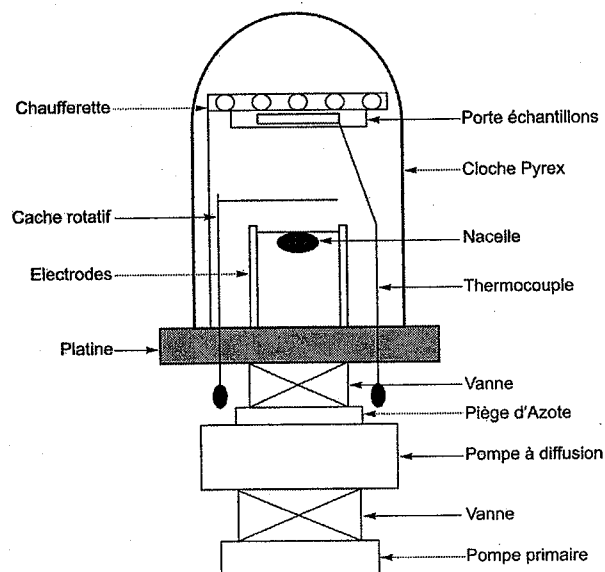


Figure III-3 : Schéma descriptif d'un évaporateur sous vide.

Cette technique consiste à provoquer l'évaporation d'un métal sous vide en le chauffant par un fort courant de l'ordre de dizaines d'ampère jusqu'à sa température d'ébullition dans un creuset. Les atomes métalliques se propagent alors en ligne droite et se fixent sur la surface froide de l'objet à traiter. Le vide doit être suffisamment poussé pour que les atomes ne rencontrent pas de particules pendant leur trajet. Pour cela il faut que le libre parcours moyen soit bien supérieur à la distance qui sépare le filament de l'échantillon.

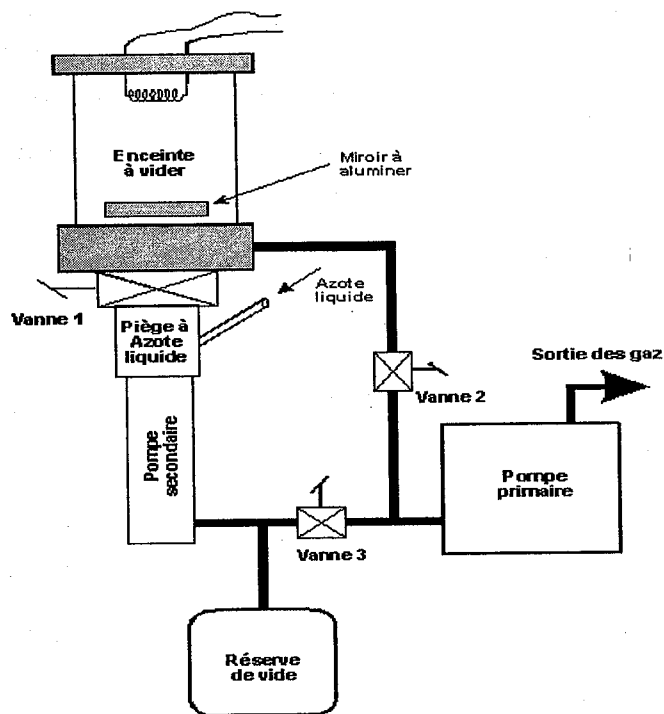


Figure III-4 : Coupe longitudinale du bâti de l'évaporateur

## II TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser la surface du silicium après l'attaque par l'acide fluorhydrique. On peut classer ces techniques en trois catégories.

## **II.1 CARACTERISATION PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)**

### ***II.1.1.principe***

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

Les électrons de faible énergie peuvent être utilisés pour former une image servant à visualiser la surface de l'échantillon.

Ce sont ces électrons que l'on utilise pour l'observation en microscope à balayage de la surface de notre échantillon.

Les informations détectées lors de l'interaction se présentent sous forme d'émission électronique, elles apportent une connaissance sur la topographie de la surface de l'échantillon.

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

Il permet aussi d'analyser des échantillons en nous donnant une image représentative de la répartition des éléments chimiques des échantillons.

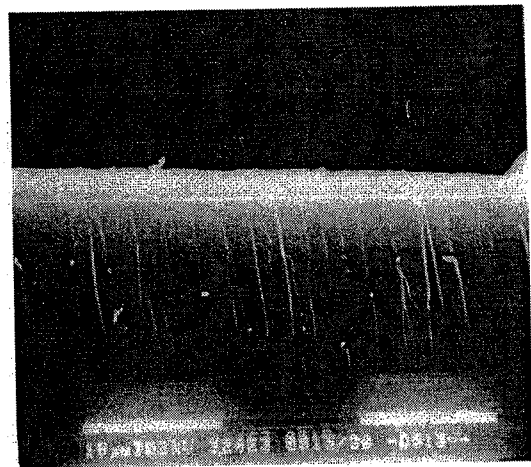
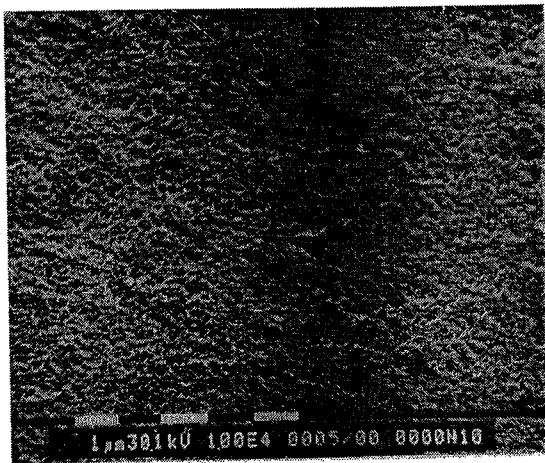
### ***II.1.2 appareillage***

Dans notre travail nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de marque Philips XL30 ESEM au CRNA.

*II.1.3 étude morphologique*

Les observations au microscope électronique à balayage montrent que l'attaque du silicium type P de faible résistivité égal à  $1 \Omega\text{cm}$  par solution contenant un mélange HF et d'éthanol en proportions égales conduit à la formation du silicium nanoporeux.

L'étude microscopique nous montre l'aspect de la couche poreuse (voir figure III-5)



*a) vue de face*

*b) vue en section transversale*

**Figure III-5** : observations au microscope (MEB) de la surface poreuse SiP (1,0,0), conditions de formations : HF/Ethanol (50/50),  $J = 10\text{mA/cm}^2$ ,  $t = 10 \text{ min}$

Les vues de plan montrent que la morphologie des couches poreuses peut être représentée par un réseau de pores de section polygonale ou circulaire séparée par des parois de silicium.

La coupe transversale montre que les pores se propagent selon la direction préférentielle (1,0,0) qui est celle de l'orientation du substrat. Cette vue d'ensemble de la couche poreuse montre que l'interface silicium poreux /silicium compact est très franche.

## **II.2 CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE**

Afin de suivre l'évolution de la surface de silicium avant et durant les différentes phases de l'attaque chimique, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR).

### ***II.2.1 Spectroscopie par la transformée de Fourier.***

La spectroscopie par la transformée de Fourier est une technique initiée par Michelson à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. Elle ne s'est développée que depuis une trentaine d'années, parallèlement au développement des calculateurs. L'idée de base de la technique repose sur l'initiation optimale de toute énergie délivrée par la source lumineuse pendant le temps d'une mesure. De plus, il existe qu'une partie mécanique en mouvement et le spectre peut être obtenu en quelques secondes contre quelques minutes en spectroscopie dispersive ou les différents éléments spectraux sont analysés séquentiellement.

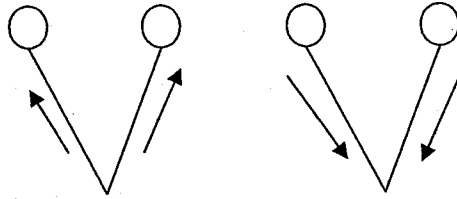
#### **A) Principe de la mesure**

Il existe de nombreuses interactions entre un rayonnement infrarouge (IR) incident et une molécule. Un phénomène de résonance peut intervenir lorsque le IR traverse la molécule ou s'y réfléchit. Si la fréquence de résonance du rayonnement est différente de celle des vibrations moléculaires rencontrées ; la radiation n'est pas absorbée. Dans le cas contraire, la radiation perd une partie de son énergie : la molécule (ou une partie de la molécule) dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence identique, absorbe cette énergie. Les mouvements moléculaires sont classés en différentes catégories.

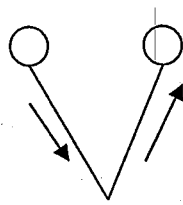
Dans une molécule on peut avoir différents modes de vibration de liaison et une liaison peut avoir différents modes de vibration. Ces modes sont :

- Les modes d'élongation.
- Les modes de déformation.

▪ Modes d'élongation

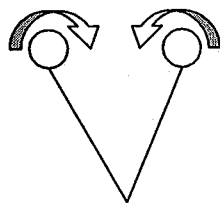


*Le mode d'élongation symétrique*

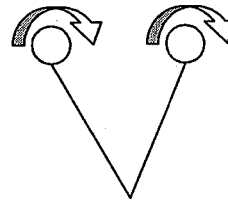


*Le mode d'élongation antisymétrique*

▪ Modes de déformation

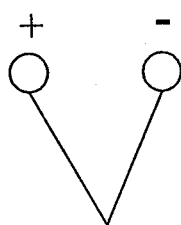


Cisaillement

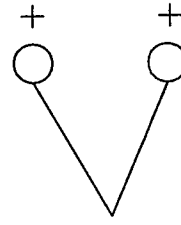


Rotation

*Déformations dans le plan*



Torsion



Balancement

*Déformations hors plan*

- + Signifie que le groupe se déplace vers l'avant.
- Signifie que le groupe se déplace vers l'arrière.

Les fréquences d'apparition des bandes d'absorption dépendent entièrement des atomes et de leurs liaisons. Ainsi le spectre I.R d'un échantillon apparaît comme un moyen d'identification du matériau.

## **B) Fonctionnement du spectromètre FT-IR**

### ▪ Principe de fonctionnement

Le principe de l'étude repose sur les changements d'énergie d'un système par absorption d'une onde électromagnétique (source infrarouge).

Les phénomènes vibratoires résultant sont accompagnés d'un transfert d'énergie lorsque la fréquence de l'onde est égale à la fréquence propre de la liaison atomique (condition de résonance).

Dans le cas de vibrations moléculaires, les fréquences propres sont situées dans l'infrarouge (2-10  $\mu\text{m}$ ) (2,5-25  $\mu\text{m}$ ).

On a donc uniquement absorption du rayonnement infrarouge lorsque la condition de résonance est vérifiée, caractérisant ainsi les molécules présentes dans l'échantillon.

Les échantillons sont étudiés en transmission. Le spectromètre fournit l'interférogramme : intensité lumineuse en fonction du déplacement du miroir mobile. L'appareillage est utilisé en interférométrie type Michelson.

Le spectromètre FT-IR fonctionne sous les mêmes principes qu'une simple spectrométrie.

Ses mécanismes sont logés dans deux compartiments : Banc optique et le compartiment de l'Ordinateur. Dans le compartiment banc optique on mesure l'intensité du faisceau infrarouge (codé) après son passage à travers l'échantillon.

Le résultat est appelé INTERFEROGRAMME" qui contient des informations sur toutes les fréquences présentes dans le faisceau. Par suite, l'ordinateur lit l'interferogramme et utilise la transformée de Fourier pour décoder l'intensité de chaque fréquence récoltée et présente le spectre.

Dans le compartiment optique on a :

- La source qui émet une radiation infrarouge.
- L'interféromètre appelé interféromètre de « Michelson » du nom de l'homme qui a construit le premier modèle en 1881.

Le rayon infrarouge produit par la source est donc dirigé vers un miroir fixe qui envoie le faisceau vers l'interféromètre. A l'intérieur de ce dernier, le faisceau est immédiatement divisé en deux moitiés par une plaque qui fait fonction de séparateur de faisceau appelé séparatrice.

Une moitié de la lumière est délivrée sur un miroir fixe et l'autre sur un miroir mobile qui constitue le cœur de la technique FT-IR et dont la distance à la séparatrice peut varier, c'est à dire qu'il est animé par un mouvement de va et vient selon une trajectoire contrôlée et précise. A cause de ce mouvement de ce miroir mobile, le faisceau revient sur la séparatrice (réfléchi) avec un décalage de phase par rapport au faisceau venant du miroir fixe.

Les rayonnements qui ont été réfléchis par les deux miroirs se recombinaient au niveau de la séparatrice où se produit l'interférence.

**Le détecteur :** Le faisceau infrarouge quitte l'interféromètre et il est dévié par un couple de miroirs avant d'atteindre le détecteur. Ce dernier produit un signal électrique comme réponse à la radiation codée.

Le détecteur mesure l'intensité totale de la radiation infrarouge qui l'atteint à travers toutes les fréquences. Ces mesures sont lues plusieurs fois par secondes pour générer l'interférogramme.

**L'échantillon :** L'échantillon est placé en travers de la trajectoire du faisceau infrarouge. Par suite, les fréquences de la radiation infrarouge absorbées et l'intensité de l'absorption sont déterminées par la composition chimique de l'échantillon. Donc, le faisceau infrarouge (combiné) interagit avec l'échantillon. Certaines fréquences peuvent être absorbées ou partiellement absorbées et comme résultat le faisceau qui sort de l'échantillon est différent du faisceau incident.



**L'interférogramme :** L'interférogramme enregistre l'intensité totale de la radiation IR qui atteint le détecteur à chaque position du miroir mobile. L'intensité de la radiation détectée à une position donnée du miroir le long de l'axe X est indiquée par la hauteur de la courbe à ce point.

Un nouvel interférogramme est produit à chaque fois que le miroir mobile traverse la longueur totale de son trajet, (un aller-retour) c'est à dire un « scan ». Si on récolte plus d'un scan, le micro additionne tous les interférogramme individuels et présente la moyenne de toutes ces données.

**Le laser :** il produit une mono fréquence de la lumière rouge qui suit la même trajectoire que la radiation IR. Il effectue un calibrage interne de l'instrument.

Le laser est un faisceau de lumière intense qui a une fréquence spécifique dans le domaine du visible du spectre électromagnétique. Ce laser est créé en faisant passer un faisceau d'énergie lumineuse à travers des molécules excitées artificiellement. Le faisceau capte son énergie à partir des molécules chargées qui font augmenter son intensité. Dans le cas du FT-IR, l'intensité du laser est faible comparé à d'autres lasers.

Le laser assure la synchronisation de la lecture pendant les multiples scans, ce qui maintient la précision de l'instrument, car le faisceau laser est visible et traverse le foyer du faisceau IR, donc il est très utile pour aligner les accessoires et les petits échantillons.

A chaque moment, l'intensité est mesurée et la différence du parcours de deux faisceaux est précisément calculée. Une formule mathématique complexe appelée Transformée de Fourier est utilisée pour déterminer l'intensité de chaque fréquence qui atteint le détecteur durant le scan.

**Calcul du spectre :** Les informations sont présentées sous forme de courbe énergétique. L'intensité mesurée en unité arbitraire est tracée le long de l'axe des Y et les fréquences mesurées en nombre d'onde sont tracées le long de l'axe des X.». La figure si dessous représente un récapitulatif du fonctionnement du FT-IR :

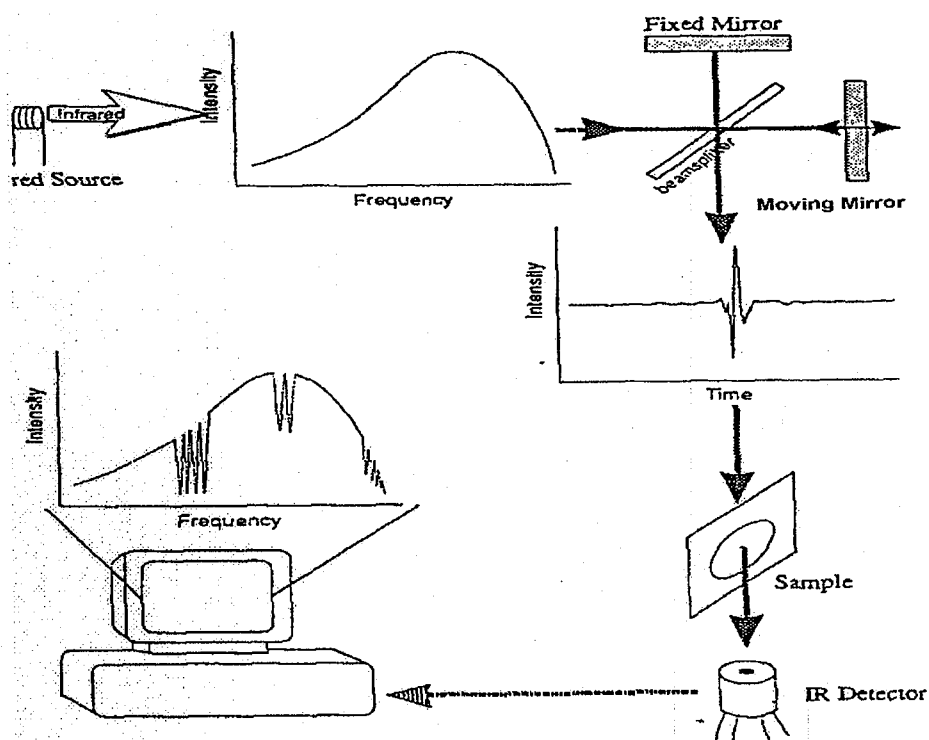
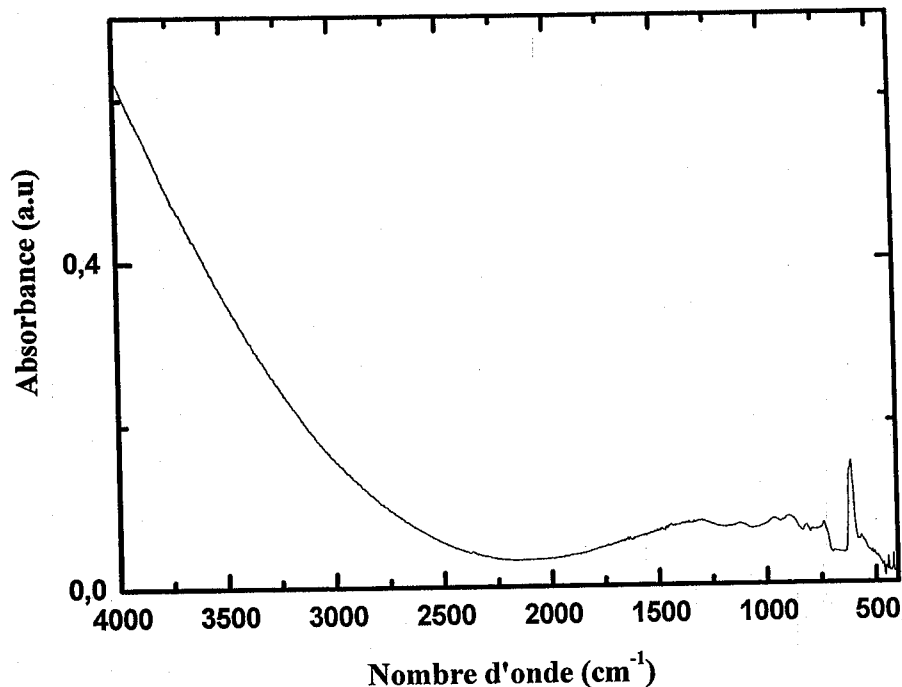


Figure III-6 : Principe de fonctionnement du FTIR

**II.2.2. Analyse de la surface du silicium poreux par spectroscopie infrarouge a transformée de fourier :**

Des mesures spectroscopiques ont été collectées par le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier « Thermo-Nicolet », équipé d'un détecteur DTGM KBr. Tous les spectres ont été collectés en mode de transmission dans la région du moyen infrarouge  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , à une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Les capteurs réalisés sont de  $4 \times 4\text{ mm}^2$  (Figure III-7), un contact métallique à été réalisé par un dépôt d'aluminium pur 99.99% d'Al sur les bordures de l'échantillon d'une largeur de  $250\text{ }\mu\text{m}$ .

Les mesures de spectroscopie Infrarouge a transformé de Fourier faites avant (Figure III-8) est après la formation du SiP (Figure III-9) montrent ainsi, que la surface est recouverte d'hydrogène.



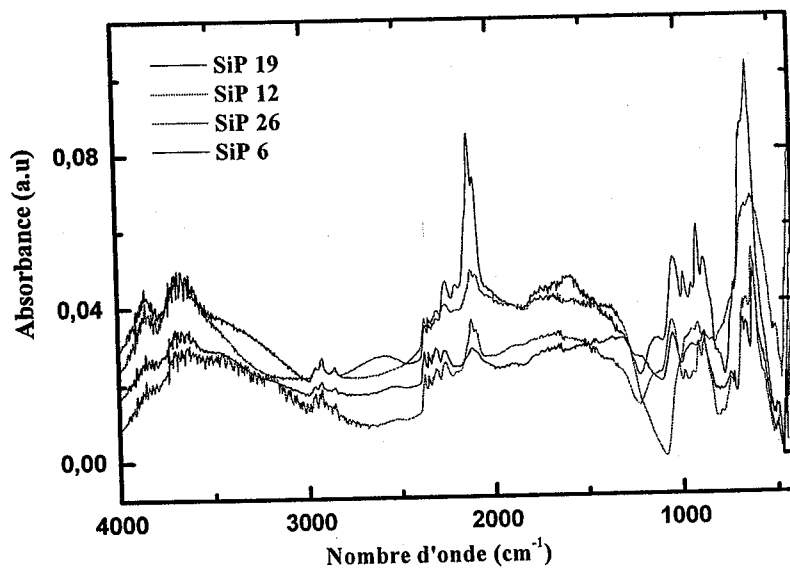
**Figure III-8** : Spectre FTIR du silicium monocristallin non traité (Si type P 1  $\Omega$ cm).

Le silicium poreux est mis en évidence par les vibrations d'élongation des liaisons Si-H, Si-H<sub>2</sub>, Si-H<sub>3</sub> à 2083, 2107 et 2137  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans la région 990- 1270  $\text{cm}^{-1}$  une bande intense est attribuée aux vibrations d'élongations des liaisons Si-O-Si confirmant ainsi la formation d'un oxyde sur la surface.

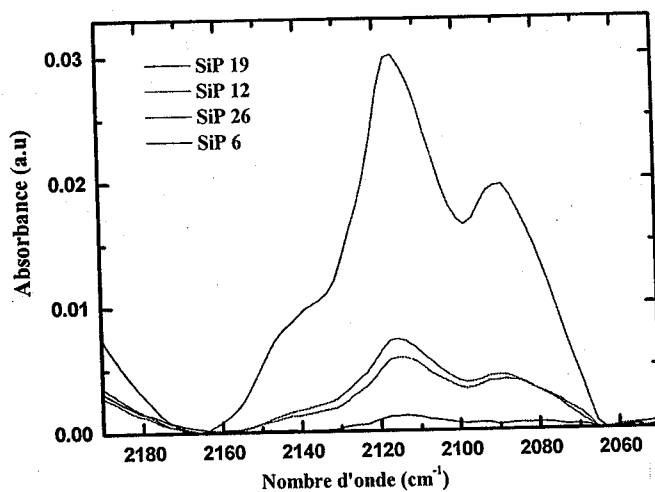
Par ailleurs, nous observons les vibrations d'élongations des liaisons C-H dans la région 2976-2856  $\text{cm}^{-1}$ .

Les vibrations de déformations de la liaison Si-H est caractérisée par une bande située à 770  $\text{cm}^{-1}$ , une bande située dans la région 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux liaisons O-H du à la présence de H<sub>2</sub>O Les vibrations d'élongations des liaisons Si-OH sont caractérisées par le pic situé à 832  $\text{cm}^{-1}$ .



*Figure III-9 (a) : spectres des différents échantillons de silicium poreux HF/Ethanol 50/50%  
 $t = 2 \text{ min.}$*

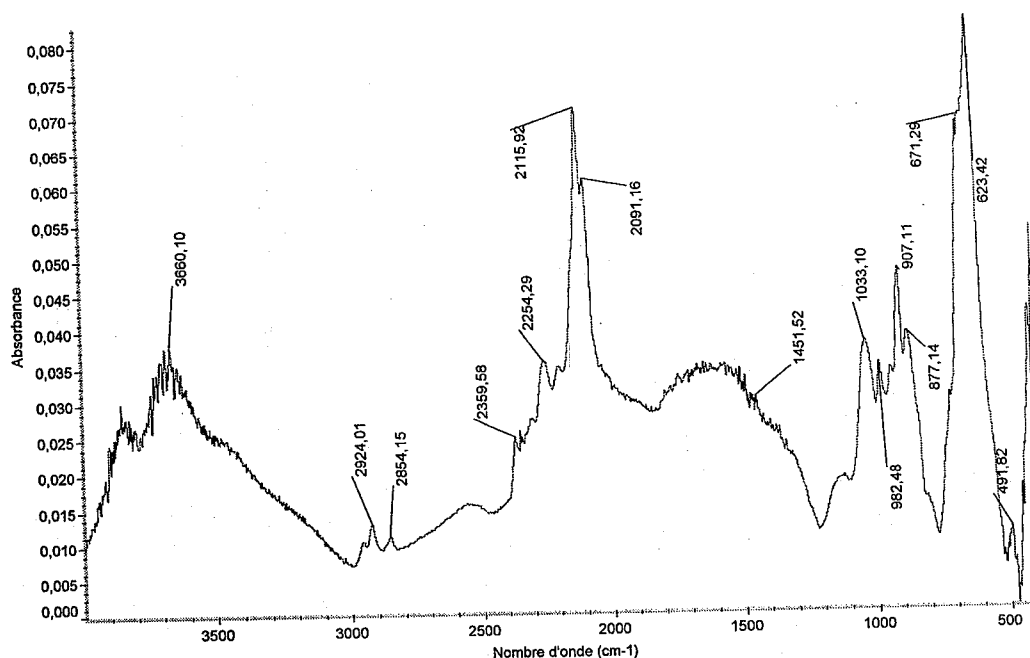
Nous constatons que l'allure des spectres reste pratiquement la même pour les différentes densités de courant ; seuls leurs intensités changent (voir Figure III-9 (b) représente un agrandissement de la zone Si - H .



**Figure III.9 (b) :** spectres des différents échantillons de silicium poreux HF/Ethanol 50/50%,  $t = 2$  min, agrandissement de la zone des liaisons Si-H.

La figure III-9 (b) montre que l'intensité des bandes correspondantes aux liaisons  $\text{Si-H}_1$ ,  $\text{Si-H}_2$ ,  $\text{Si-H}_3$ , augmentent avec la densité du courant d'anodisation.

Afin de visualiser les différents type de vibrations et de spécifier leur nature, élancement ou déformation des différentes liaisons existantes, nous exploiterons le spectre FTIR d'un seul échantillon réalisé toujours a un temps d'attaque  $t = 2$  min (voir Figure III-10).



**Figure III 10 :** Spectre FTIR de l'échantillon (SiP<sub>6</sub>) de silicium poreux HF/Ethanol 50/50%. Conditions de formation du SiP<sub>6</sub> :  $I = 75 \text{ mA/cm}^2$  et  $t = 6 \text{ min}$ .

Nous remarquons une large bande située aux environs de  $3400\text{-}3660 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de type élongation O-H. Cette liaison provient essentiellement de la molécule H<sub>2</sub>O en grande quantité provenant du milieu, car les mesures sont réalisées à température ambiante, ce qui induit un certain taux d'humidité.

L'autre quantité, plus faible par rapport à celle qu'on vient de citer provient de l'oxydation du silicium poreux en donnant la liaison SiO-H.

D'autre part, nous remarquons une bande intense située aux environs de  $2967\text{-}2856 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de la liaison C-H ; le mode de vibration de cette liaison est décrit comme suit:

- Le mode asymétrique d'élongation de la liaison C-H<sub>3</sub> qui vibre autour de  $2967\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$ , en revanche la liaison C-H<sub>2</sub> vibre aux environs de  $2930 \text{ cm}^{-1}$ .
- Le mode symétrique d'élongation de la liaison C-H<sub>3</sub> qui vibre autour de  $2885$  à  $2865$ .

On détecte un pic de faible intensité à  $2359\text{ cm}^{-1}$ , dû à la vibration type élongation de la liaison C-O provenant des traces de gaz carbonique  $\text{CO}_2$  présent dans l'environnement même après la correction automatique effectuée par l'appareil.

Par contre toute la bande située entre  $2193$  et  $2091\text{ cm}^{-1}$  est propre à la vibration type élongation de la liaison Si-H. En effet, à  $2193.6\text{ cm}^{-1}$  cette vibration d'élongation est propre à la liaison de  $\text{OSi-H}_2$ . Alors qu'à  $2254\text{ cm}^{-1}$  cette dernière provient de  $\text{O}_3\text{ Si-H}$ .

On a diverses vibrations type élongation de la liaison Si - H provenant de  $\text{Si Si-H}_3$  à  $2139\text{ cm}^{-1}$  et celle provenant de  $\text{SiH}$  se situe à  $2115\text{ cm}^{-1}$ , par contre celle qui provient de  $\text{Si-H}_2$  se situe à  $2091\text{ cm}^{-1}$ .

Par contre l'oxyde de silicium se situe entre  $1100$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , en effet à  $1033\text{ cm}^{-1}$  apparaît la vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si et Si-O.

On peut constater un pic à  $907\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de la liaison  $\text{Si-H}_2$  type déformation : cisaillement.

Un autre pic à  $877\text{ cm}^{-1}$  illustre la vibration de type déformation de la liaison Si-O-Si.

Une déformation de type rotation apparaît lors de la vibration de  $\text{Si-H}_3$  aux environs de  $720\text{ cm}^{-1}$ , celle de la liaison  $\text{Si-H}_2$  se situe au niveau de  $671\text{ cm}^{-1}$ .

Un autre genre de déformation type balancement apparaît lors de la vibration de la liaison Si-H à  $623\text{ cm}^{-1}$ . Le même type de déformation apparaît lors de la vibration de la liaison Si-C et Si-Si au niveau de  $609\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres des différents échantillons réalisés à la même densité de courant  $20\text{mA/cm}^2$  sont présentés par les figures suivantes (Figures III.11 (a) et III.11(b)).

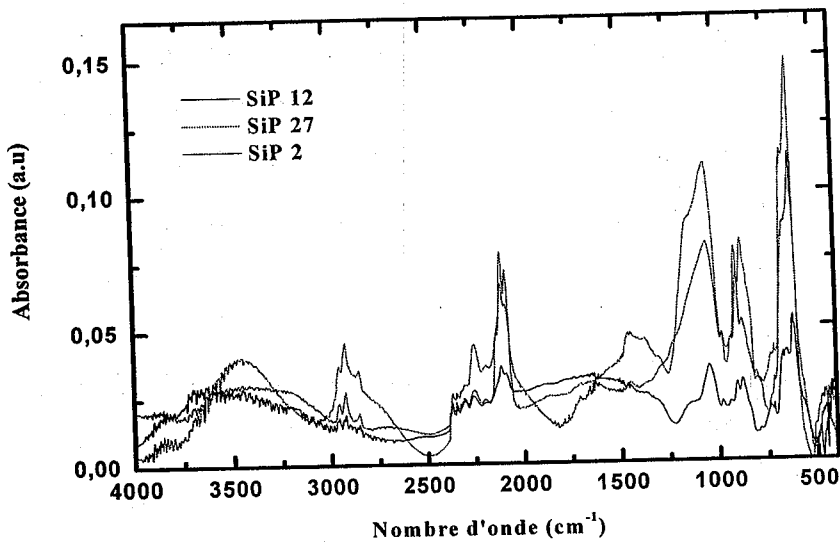


Figure III-11 (a) : Spectres des différents échantillons de silicium poreux à la même densité de courant  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  pour différents temps d'attaque.

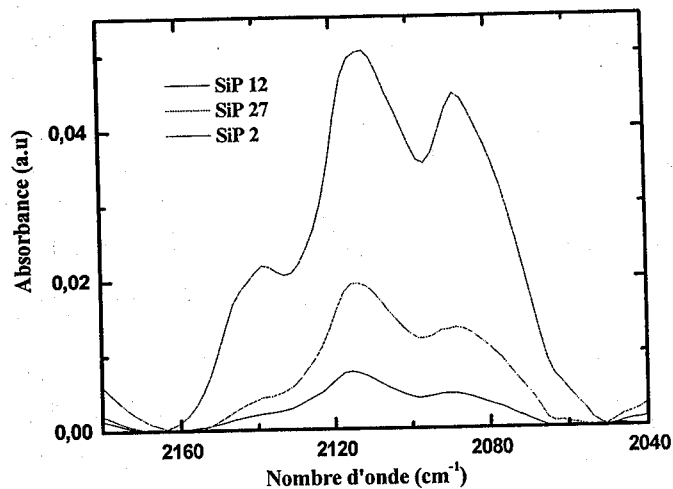


Figure III-11 (b) : Agrandissement de la zone illustrant les liaisons Si-H des différents échantillons de SiP à  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  pour différents temps d'attaque.

La figure III.11 (a) illustre bien qu'on a la même allure des différents spectres pour une même densité de courant.

La figure III.11 (b) montre par contre que l'intensité des pics de la bande caractérisant les liaisons Si-H<sub>1</sub>, Si-H<sub>2</sub>, Si-H<sub>3</sub> augmente avec le temps



d'anodisation ; ce qui confirme que la dissolution du silicium dans HF progresse au cours du temps.

En effet, en augmentant le temps d'attaque ; on augmente l'épaisseur de la couche poreuse.

### III.3 CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE

#### III.3.1 PRESENTATION DE LA METHODE

##### A) Principe général

Un spectrophotomètre est constitué de 4 parties essentielles à savoir :

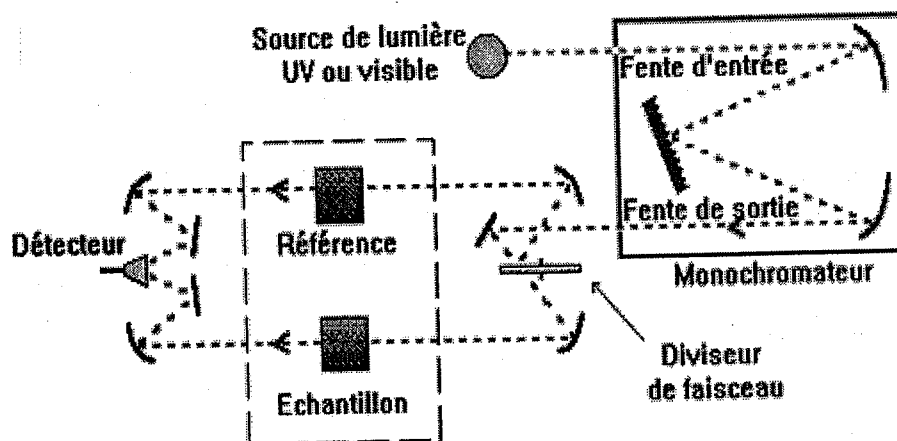


Figure III-12 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

La source lumineuse constituée de :

- Une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine UV (190 à 400 nm avec un maximum d'émission à 300 nm).
- Une lampe à filament de tungstène pour la région allant de 350 à 800 nm (Visible).
- Une lampe à décharge au xénon utilisée dans le domaine UV et visible. Ce type de lampe est très énergétique. Elle fonctionne sous forme de flash, juste au moment de faire une mesure.

**Monochromateur :** L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

**Compartiment échantillon :** Contient l'échantillon, la référence et les accessoires.

**Détecteur Photodiode (semi-conducteur) :** Lorsqu'un photon rencontre un semi-conducteur, il peut transférer un électron de la bande de valence (niveau énergétique bas) vers la bande de conduction (niveau énergétique haut) en créant une paire électron - trou. Le nombre de paires électrons - trous est fonction de la quantité de lumière reçue par le semi-conducteur qui peut donc être utilisé en tant que détecteur optique.

**Photomultiplicateur :** Une radiation incidente arrache un électron de la cathode par effet photoélectrique. Cet électron est alors accéléré vers une seconde électrode appelée dynode portée à un potentiel supérieur. L'énergie de l'électron incident est suffisante pour arracher plusieurs autres électrons et ainsi de suite, d'où l'effet multiplicatif. Pour un électron arraché sur la cathode on peut récupérer jusqu'à 10<sup>6</sup> électrons sur l'anode.

Le faisceau issu de la source est envoyé vers un monochromateur puis vers un rupteur qui envoie alternativement le faisceau vers la référence puis vers l'échantillon.

Le signal du capteur est alors traité par un microprocesseur qui permet d'afficher la transmittance, l'absorbance et la réflectance.

## **B) Appareillage**

Pour accéder à la réflexion totale, nous avons utilisé le spectromètre CARY 500 VARIAN, UV-VIS proche IR de modèle U-4001. Le Cary 500 est doté d'un double monochromateur en double faisceau dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm.

Le spectrophotomètre Cary 500 est doté de deux détecteurs ; l'un est un photomultiplicateur R298 et l'autre est au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm<sup>2</sup> de surface. Il est équipé de deux sources lumineuses; une lampe à arc au deutérium pour les UV et une lampe halogène de tungstène (Visible – PIR).

Le spectrophotomètre est porté par un châssis flottant en aluminium coulé qui isole tous les éléments optiques des vibrations externes.

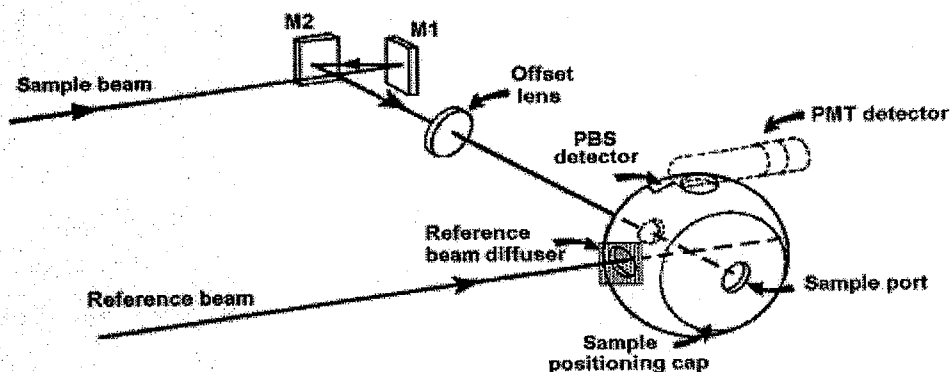
Le compartiment échantillon de dimension 160 x 433 x 215 mm peut recevoir de grands échantillons notamment des plaquettes de silicium 100 x 100 mm. Il y a une purge de l'azote dans toutes les enceintes optiques, ce balayage permet d'éliminer le bruit dans les faibles longueurs d'ondes (< 190 nm)

L'appareil est piloté par un ordinateur équipé du logiciel Cary winUV.

Les mesures peuvent être effectués en mode balayage (spectre) ou mono longueur d'onde. Les fonctions principales sont la transmission, l'absorption et la réflexion.

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

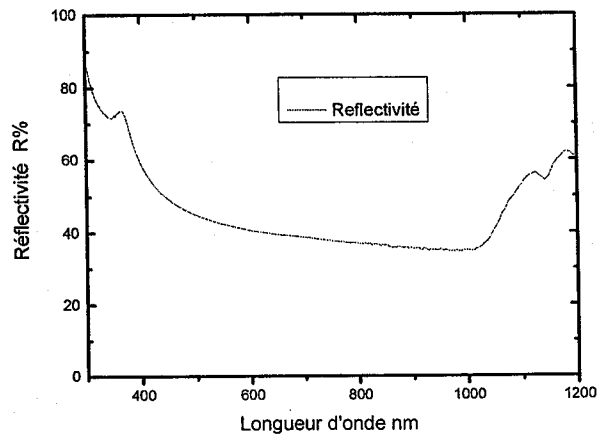
Cet accessoire se place au niveau du compartiment échantillon ; Il est constitué de deux demi sphères jointes (115 mm de diamètre) recouvertes intérieurement d'une couche très réfléchissante. Les détecteurs sont positionnés à l'intérieur de la sphère.



*Figure III-13 : Accessoires utilisés pour les mesures de réflexion.*

### III.3.2 MESURE DE LA REFLEXION TOTALE

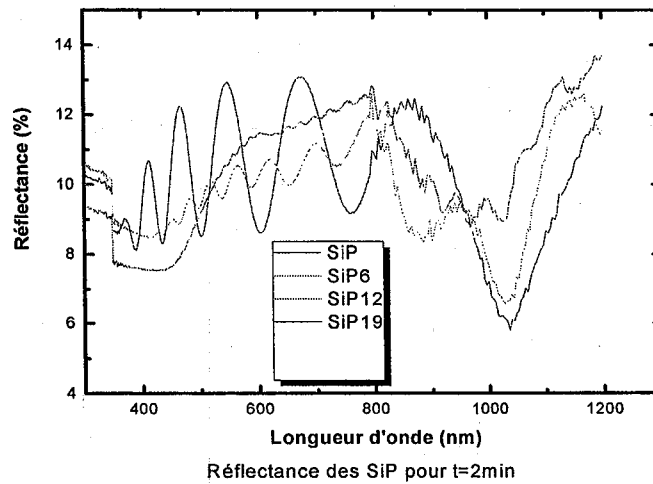
Les mesures ont été effectuées sur nos différents échantillons de silicium poreux, ensuite comparées à la réflectivité du silicium de type p de résistivité  $1 \Omega\text{cm}$  (voir Figure III.14).



**Figure III.14 :** Réflexion totale du silicium type p (1, 0, 0) de résistivité  $1 \Omega\text{cm}$ .

On constate que la réflexion totale du silicium massif est de l'ordre de 47% dans le spectre visible.

Les spectres de réflectivité du silicium poreux apparaissent sous forme d'interférence dans toute la région de la longueur d'onde analysée. (Voir Figure suivante).



**Figure III.15 :** Spectres de réflectance des échantillons de SiP pour le temps d'attaque  $t = 2 \text{ mn}$

La comparaison avec le spectre de référence du silicium montre une nette diminution de l'intensité de la réflectivité. La réduction de la réflectivité est due à un piégeage de la lumière par les pores de la couche poreuse du silicium poreux.

Ces franges d'interférences sont dues essentiellement à la présence des pores et à la rugosité de la surface de la couche poreuse.

L'épaisseur de la couche poreuse influe sur l'amplitude des franges de réflexion.

### III.4 CARACTERISATION PAR ELLIPSOMETRIE

#### III.4.1 Présentation de la méthode

L'ellipsométrie est une technique optique précise, consistant à mesurer la modification de la polarisation d'un faisceau à la réflexion sur une surface ou un échantillon. Cette technique d'analyse et de caractérisation, non destructive est précise et très sensible. En effet, la modification est très sensible aux indices de réfraction et aux épaisseurs des couches des échantillons. Cette technique repose sur l'analyse du

changement d'état de polarisation d'un faisceau de lumière polarisée, après réflexion sur, ou transmission à travers, l'interface.

III.4.2 Présentation de l'ellipsomètre.

L'ellipsomètre ELX-02C est représenté par le schéma suivant :

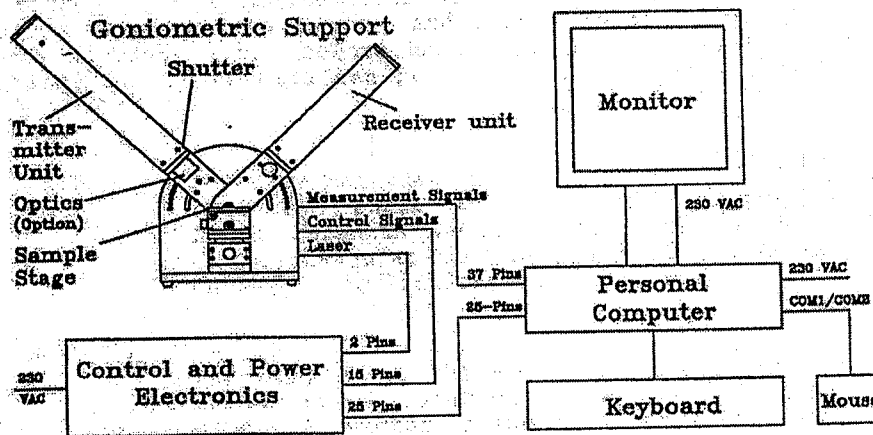


Figure III-16 : Schéma de l'ellipsomètre ELX-02C

L'ellipsomètre ELX-1/02C est un instrument de mesure contrôlé par ordinateur d'une très grande précision, qui permet de mesurer des films minces ayant 0.1 et 600nm avec une tolérance de 0.1nm.

Lors de la réalisation de nos échantillons poreux, nous avons obtenues des couches nanoporeuses dont l'épaisseur varie de 1  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ .

Vue l'épaisseur de nos échantillons, on n'a pas pu utilisé notre ellipsomètre mono longueur d'onde, mais on a utilisé un programme de simulation propre au silicium poreux.

Le calcul de l'indice est basé sur l'approximation du milieu effectif (Effective Medium Approximation: EMA) de Bruggeman [1].

Le modèle de Bruggeman à 2 phases résulte de l'addition de la contribution de chaque phase à l'intérieur du milieu effectif, ainsi l'équation de Bruggeman à deux composantes appliquée à un mélange air- silicium nous donne la relation suivante :

$$f \cdot \frac{n_{\text{Si}}^2 - n^2}{n_{\text{Si}}^2 + 2n^2} + p \cdot \frac{1 - n^2}{1 + n^2} = 0 \quad (\text{Eq. III-1})$$

Où :

$n$  : indice effectif du SiP

$p$  : porosité : volume de la fraction des pores

$f$  : fraction du silicium, or  $p + f = 1 \Rightarrow f = (1 - p)$

Pour notre échantillon SiP10, conditions de formation:  $J=10\text{mA/cm}^2$ ,  $t= 5 \text{ min}$ .

La porosité initiale de notre échantillon est égale à 65% [2], le programme de simulation nous donne : Les parties réelles,  $n$  et imaginaires  $k$  du coefficient de réfraction, soit

$n = 1.626070$  et  $k = 0.003037$ .

En se basant sur les données fournies par ce programme de simulation on a voulu voir la relation entre la porosité initiale et la partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction  $n$  du silicium poreux (Figures III-17 (a) et (b)).

On constate d'après les résultats obtenus que la partie réelle du coefficient de réfraction diminue avec la porosité.

Le modèle de Bruggeman à 2 composantes est connu à être en bon accord avec les données expérimentales pour les couches de SiP de substrat  $p^+$  Si de faible résistivité [2].

En réalité, le SiP apparaît comme un milieu à trois composantes; c'est-à-dire : Silicium massif (Si) + pores (vide) + oxyde ( $\text{SiO}_2$ ) [3].

Généralement, la composition stochiométrique de l'oxyde est inconnue; nous postulons cependant que l'oxydation de la surface interne des pores prend place à travers l'épaisseur entière du film et résulte de la formation de  $\text{SiO}_2$ , avec un indice  $n_{\text{SiO}_2} = 1,46$  et la densité de Si dans  $\text{SiO}_2$  est proche de 2,3 et 2,2  $\text{g/cm}^3$  [4]

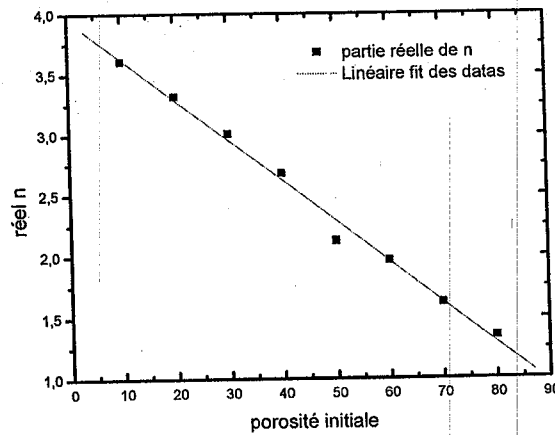


Fig.III-17 (a) : Partie réelle du coefficient de réfraction en fonction de la porosité.

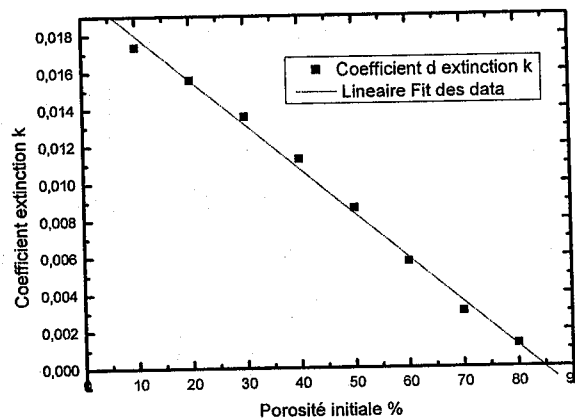


Fig.III-17 (b): Coefficient d'extinction en fonction de la porosité.

La nouvelle porosité est plus petite que la porosité initiale. Donc, la porosité du SiP oxydé est plus petite que celle du SiP supposé au départ non oxydé. Ainsi, l'oxydation qui apparaît lors de l'exposition ou lors du stockage de SiP diminue sa porosité.

Les films du silicium poreux SiP avec une porosité supérieure à 56% ( $p_{in} > 56\%$ ) restent souvent poreux après une complète oxydation. Cependant, ceux d'une porosité initiale plus faible peuvent perdre la structure des pores et transformer en un matériau représenté par un système à deux composants ( $Si + SiO_2$ ) [5].

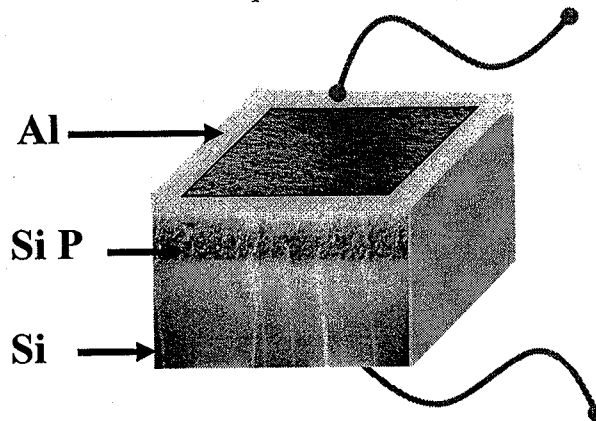


## II.5 CARACTERISATION ELECTRIQUE DE LA STRUCTURE AL/SiP/p-Si

### II.5.1 Caractéristique courant-tension

Pour la réalisation de la structure Al/SiP/Si, nous avons après formation des différents échantillons de silicium poreux formée dans la cellule électrochimique décrite précédemment dans une solution HF/éthanol (50/50) avec du silicium du type p de résistivité de  $1 \Omega\text{cm}$  et d'épaisseur de  $400 \mu\text{m}$ , sous différentes densité de courant et à des durées variables.

Les contacts ohmiques sont réalisés par évaporation sous vide de l'aluminium pur (99.99 %) et sous forme de bande sur le pourtour de la face avant, d'environ  $400 \text{ \AA}$  d'épaisseur et de  $250 \mu\text{m}$  de largeur. Le reste de la surface poreuse est laissé sans contact. Deux fils en cuivre sont fixés pour le contact (voir figure suivante).



*Figure III-18: Schéma représentatif du dispositif Al/SiP/p-Si.*

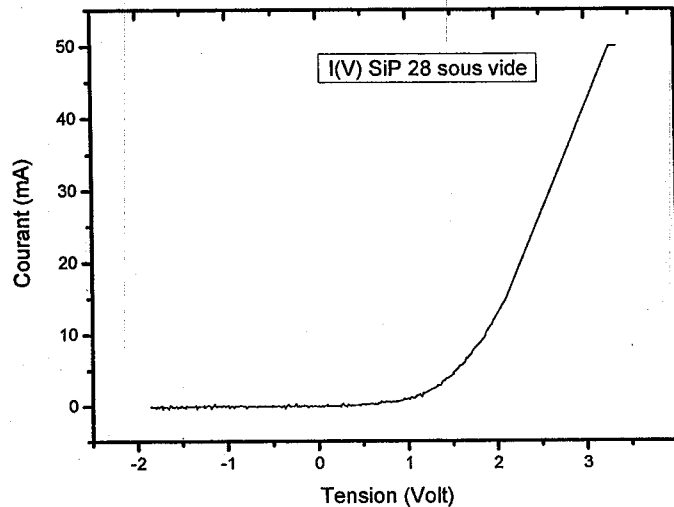
Sachant que la couche poreuse est une couche semi isolante [7, 8], la structure réalisée « Al/SiP/p-Si » est une structure du genre métal/isolant/semi-conducteur MIS.

### II.5.2 Caractéristiques I-V du dispositif

La caractéristique I-V de ce dispositif peut être affectée par la nature de la couche poreuse formée sous différentes conditions de réalisation. Le silicium étant

caractérisé par sa porosité et son épaisseur ; Nous étudions leur influence sur la caractéristique I-V en direct.

L'allure d'une courbe de caractérisation  $I(V)$  du dispositif est donnée par la courbe suivante :



**Figure III.19:** caractéristique courant-tension d'une structure Al/SiP/p-Si

L'allure de la courbe ressemble à celle d'une diode de Schottky et obéit à l'équation [6].

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (\text{Eq. III-2})$$

Où

$I_0$  : le courant de saturation

$R_s$  : la résistance série

$n$  : le facteur d'idéalité

$k$  : Constante de Boltzman ( $\frac{kT}{q} = 25,85 \text{ mV}$ ,  $q$  étant la charge de l'électron).

On prend la température ambiante du laboratoire  $T = 293 \text{ K}$  ( $24^\circ\text{C}$ ).

Pour trouver  $I_0, R_s, n$  on trace la courbe  $V(I)$  en échelle logarithmique sous vide. En utilisant le fit avec le logiciel Origin on aura les valeurs de  $n$ . Pour notre diode Sip(28) on trouve  $n = 2.3$

La valeur de ( $n$ ) pour une diode idéale de Schottky vaut 1, pour notre cas  $n = 2.3$ . Le coefficient d'idéalité de nos structures est proche de 2.3. Pour cela, nos structures sont assimilées à celles d'une diode de Schottky [9, 10, 11]

Nos valeurs trouvées sont supérieures au cas idéal en raison de la couche poreuse des impuretés et de la présence de couche d'oxyde. En effet, la couche nanoporeuse s'oxyde rapidement au contact de l'air.

### II.5.2 Caractéristique capacité-tension $C(V)$ : capacité de la jonction

#### ▪ a) Principe de la mesure:

L'exploitation de la relation de Mott-Schottky pour une jonction de type métal/semiconducteur, permet de déterminer le potentiel de diffusion  $V_{bi}$  et la concentration des porteurs des échantillons de silicium.

Il nous a paru intéressant de suivre l'évolution de ces deux valeurs lorsque l'échantillon subit différents traitements car cela nous apporte des renseignements sur la situation des bandes d'énergie (bande de valence, bande de conduction).

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

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

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

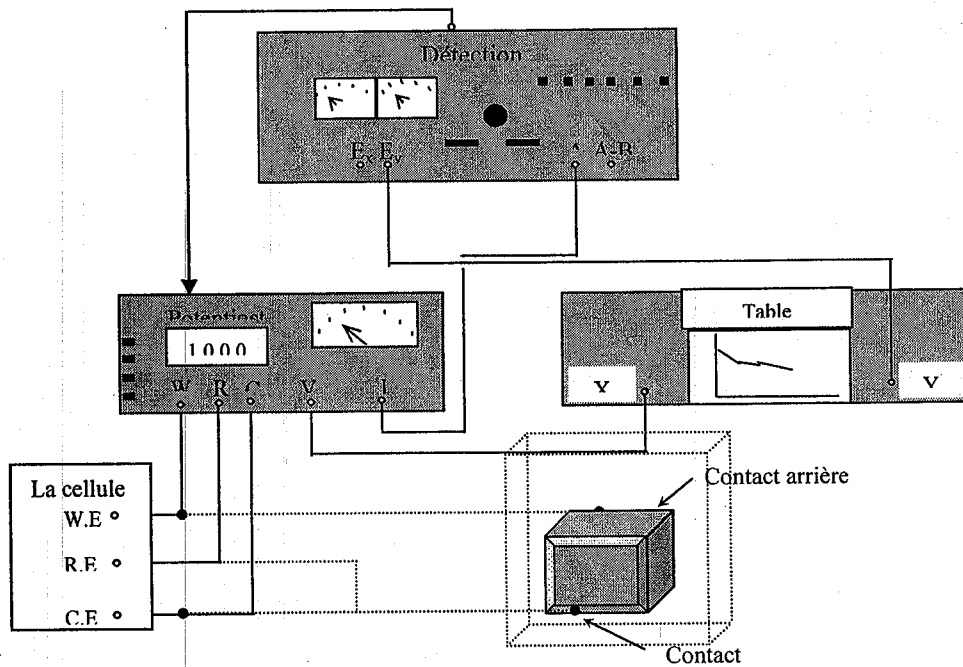
$$\tilde{V} = \frac{\tilde{I}}{C\omega} \quad (\text{Eq. III-3})$$

Des caractérisations capacité-tension  $C(V)$  des capteurs ont été mesurées pour le calcul du potentiel de diffusion  $V_{bi}$  obtenu par extrapolation de la droite  $C^{-2} = f(V)$  à  $C^{-2} = 0$  et  $N_A$  la concentration d'impuretés du semi-conducteur,  $N_A$  qui est déterminée par la pente de la droite  $C^{-2} = f(V)$  (Figure III-21), selon la relation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_s e N_A} \left[ V + V_{bi} - \left( \frac{KT}{e} \right) \right] \quad (\text{Eq. III-4})$$

**b) Appareillage :**

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



**Figure III.20:** Schéma du montage utilisé pour les mesures de la capacité d'une structure Al/SiP/p-Si

Les mesures de capacité permettent de déterminer la valeur du potentiel de diffusion appelé potentiel des bandes plates et la densité des porteurs du matériau. On définit alors la capacité différentielle par :

$$C = \frac{\partial Q}{\partial V} \text{ (F.cm}^{-2}\text{)}. \quad \text{(Eq. III-5)}$$

La variation de  $C^{-2}(V)$  sont des droites (jonction abrupte) à partir desquelles on déduit la nature et la concentration des impuretés dopantes à partir du coefficient directeur de la droite  $\left(\frac{1}{C^2} \propto -\frac{1}{N}V\right)$  et le potentiel de bande plate  $V_{bi}$  (à partir de  $\frac{1}{C^2} = 0$ ).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_{sc} e N_a} \cdot (V_{bi} - V) \text{ (F}^{-2}\text{.cm}^4\text{)} \quad \text{(Eq. III-6)}$$

Si on se place à des fréquences d'environ 50 KHz on peut extraire directement la valeur de la capacité et ainsi représenter la courbe  $\frac{1}{C^2} = f(V)$  en fonction de chaque polarisation inverse appliquée (fig.III-21)

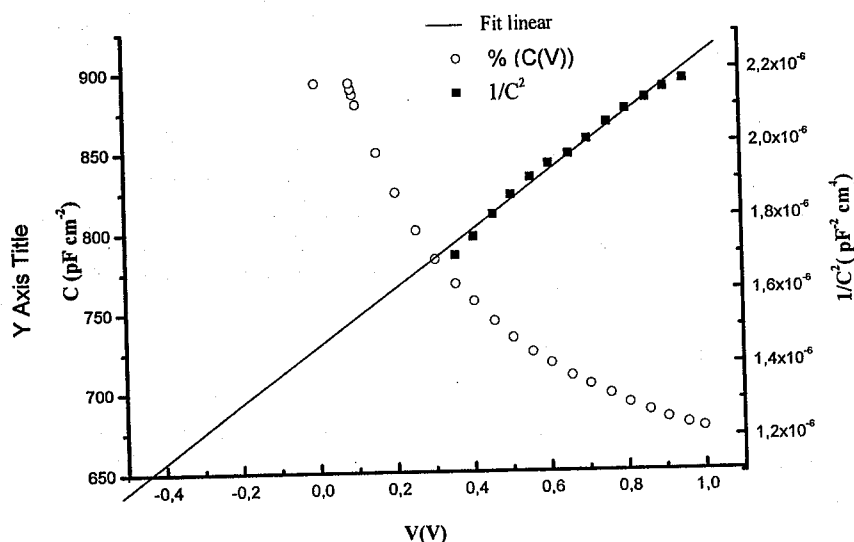


Figure III.21: Courbes  $C(V)$  et  $C^{-2}(V)$  à 50KHz de la structure Al/SiP/p-Si

Le potentiel de diffusion ou des bandes plates est déterminé par l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses. On trouve :  $V_{bi} = 0.445 \approx 0.5$  Volts.

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

Le coefficient directeur s'écrit :  $\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_{sc} e N_a}$  ; la valeur de ce dernier vaut dans notre cas

$$B = 1.48 \cdot 10^{12} \text{ F}^{-2} \text{ cm}^4 \text{ V}^{-1}.$$

On peut en déduire la concentration en impuretés

$$N_a = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_{sc} e} \cdot \frac{1}{B} \quad (\text{Eq. III-7})$$

avec :

- $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F.Cm}^{-1}$
- $\epsilon_{sc} = 11.8$

La valeur trouvée est:  $N_a = 1.45 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Cette valeur de  $N_a$  calculée est légèrement supérieure à celle donnée par le fournisseur, qui vaut  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , la différence de dopage observée est attribuée aux liaisons Si-H en surface et en profondeur du silicium poreux (ceci est visible dans le spectre FT-IR )

### REFERENCES DU CHAPITRE 3

- [1] D. A. G. Bruggeman, *Annalen der physic*, 5 (1935) 636.
- [2] L. V. Belaykov, T. L. Makarova, V. I. Sakharov, Serenkov, O. M. Sreseli, *Fizika: tekhnika poluprovodnikov* 32, 1122 (1998). (in Russian).
- [3] R. Hérino, Porosity and pore size distributions in porous silicon In: *Properties of porous silicon*, Ed Canham, Inspect Publication, pp. 89-96, (1997).
- [4] L. V. Belaykov, T. L. Makarova, V. I. Sakharov, Serenkov, O. M. Sreseli, *Fizika: tekhnika poluprovodnikov* 32, 1122 (1998). (in Russian).
- [5] E. V. Astrova, V. A. Tolmochev, *Materiels science and engineering*, B 69-70, pp. 142-148, (2000).
- [6] A. Kaminski et al, I-V methods to extract junction parameters with special emphasis on low series resistance, *Solid-State Electronics* 43, 741-745 (1999).
- [7] A.Givant, J. Siappir, A. Sàar, Prous Silicon on insulator. Anew approach to fabricate porous silicon based optoelectronic devices, *Phys. Stat. Sol (a)* 182,419 (2000)
- [8] V. Yakovtseva, L. Dolgyi, N. VN. Kazuchits, V. Bondarenko, Oxidized Porous Silicon: From Dielectric Isolation to Integrated Optical Waveguides *Journal of Porous Materiels* 7, 215-222 (2000).
- [9] D. Deresmes, V. Marissael, D. Stievenard, C. Ortega, Electrical bahaviour of aluminium junctions, *Thin Solid Films* 255, 258-261(1995).
- [10] M.Ke. C.C. Matthai, A. Pavlov, R. Laiho, Schottky barrier height at Au/porous silicon interface, *Applied Surface Science* 123/124, 454-457 (1998).
- [11] S. K. Dutta, S.M. Hossain, S. Chakraborty, and H. Saha, Conductivity Modulation of Pourous Silicon by Formation Parameters, *Phys. Stat. SOL(a)* 191.No.2, 535-547 (2002).

# Chapitre IV

*Applications du silicium poreux*

*Applications du silicium poreux  
comme capteur de gaz.*



## INTRODUCTION

Le silicium poreux (SiP), quel que soit son type se caractérise par trois grandes propriétés :

- Sa grande surface spécifique : entre 200 et 800 m<sup>2</sup>cm<sup>-3</sup>
- La taille des cristallites le constituant : de quelques nanomètres à quelques micromètres.
- Sa porosité entre 15 et 90%.

Suivant la propriété considérée, le silicium trouve des applications dans de nombreux domaines.

Ce chapitre comporte les différentes applications du SiP.

La grande surface spécifique assure au silicium poreux une forte activité physico-chimique. Son oxydation est donc aisée et beaucoup plus rapide que pour le silicium massif.

Tout naturellement, les premières utilisations du silicium poreux ont été faites dans le domaine microélectronique comme isolant.

La découverte de la photoluminescence à température ambiante du silicium poreux va permettre à ce matériau à base de silicium des applications à des systèmes optoélectroniques. En effet, le silicium n'émet pas de lumière visible, toutefois une couche poreuse de silicium peut émettre des photons dans le visible, si elle est excitée optiquement ou électriquement.

Le silicium poreux trouve des applications dans le domaine photovoltaïque par la réalisation des couches anti-reflet [1] ou comme couches sacrificielles comme le proposent Bergmann [2] ou Tayanaka [3].

Enfin, récemment le silicium trouve également un vaste champ d'application dans le domaine des micro-capteurs, soit comme couche sensible au sein des capteurs chimiques ou biochimiques [4,5], ou encore comme élément constitutif de capteurs de température [6].

## **I APPLICATION DU SILICIUM POREUX COMME ISOLANT DANS LES DISPOSITIFS MICROELECTRONIQUES**

Les premiers travaux par Uhlir [7] sur la polarisation anodique du silicium poreux de type p (dopé au bore) dans l'acide fluorhydrique datent de 1956. La motivation primaire de trouver une méthode d'électropolissage a été vite oubliée lorsque Uhlir a découvert que la corrosion du silicium s'effectuait de manière localisée à la surface du silicium. Par la suite Turner [8] a constaté en 1958 que le seul composant solide de la couche était le silicium.

Pendant une vingtaine d'années l'intérêt pour ce nouveau matériau, nommé silicium poreux (SiP), a été focalisé sur la facilité de l'oxyde et dans son utilisation dans les circuits électroniques. Le silicium poreux est donc utilisé comme isolant dans les circuits électroniques. Sa constante diélectrique,  $\epsilon$  est comprise entre 6 et 11.

En effet les premières utilisations ont été faites dans le domaine de la technologie SOI (pour silicium ou Insulator) jusqu'au début des années 1980 [9-10]. La technologie FIPOS (pour Full Isolation by Porous Oxidized Silicon) [9] ou le procédé Eltran [10] développé par la société Canon.

## **II APPLICATION DU SILICIUM POREUX DANS LE DOMAINE OPTOELECTRONIQUE**

Parce qu'il est le constituant de base de la microélectronique, le silicium est certainement aujourd'hui l'un des matériaux les plus étudiés et les mieux maîtrisés.

Ce semi conducteur n'a plus de secret pour les scientifiques que ce soit pour son obtention ou pour ces propriétés en volume.

Ce matériau idéal a pourtant un inconvénient majeur si nous voulons qu'il émette de la lumière de façon efficace.

Du fait de sa structure, ce semi conducteur possède un gaz indirect de 1,1 eV, ce qui a priori, exclut toute possibilité d'obtenir une émission notable de la lumière dans le spectre visible et interdit toute application dans le domaine de l'optoélectronique.

Il a fallu faire appel à d'autres matériaux semi conducteurs, plus rares et dont la mise en œuvre est beaucoup plus onéreuse, pour la réalisation de dispositifs émetteurs de lumière tels que les diodes luminescentes (diodes LED).

Réussir à stimuler l'émission d'un rayonnement à partir du silicium constitue donc un enjeu économique très important et l'on a essayé dans ce but différentes formes de silicium, telles le silicium amorphe hydrogéné, le silicium microcristallin, les alliages silicium-germanium ou encore des micro précipités de silicium noyé dans la silice.

Toutefois, malgré des résultats très intéressants sur le plan scientifique, ces différentes tentatives n'ont pas conduit à des rendements d'émission suffisamment élevés.

De nouveaux espoirs d'utiliser le silicium comme matériau luminescent sont apparus avec la découverte de la luminescence du silicium poreux. En effet un intérêt énorme dans un sens général a été généré dans les années quatre-vingts dix par la découverte de Canham [11] en 1990 de la photoluminescence du silicium poreux à température ambiante dans le domaine spectral du visible, suivi en 1991 de celle de Halimaoui et al. [12] de l'électroluminescence.

Ceci fait du SiP un matériau d'un très grand intérêt par toute application optoélectronique, car il est obtenu à base de silicium, qui est l'élément le plus utilisé de la microélectronique.

Dans le domaine des applications technologiques, des diodes électroluminescent ont déjà été réalisées avec du silicium poreux [13, 14, 15].

Steiner et al. [14,15] ont élaboré de tels dispositifs, utilisés par la figure IV-1, d'après le processus de fabrication schématisé sur la figure IV-2.

L'application d'une différence de potentiel aux bornes de la diode de silicium poreux a entraîné l'émission d'une lumière à l'œil nu.

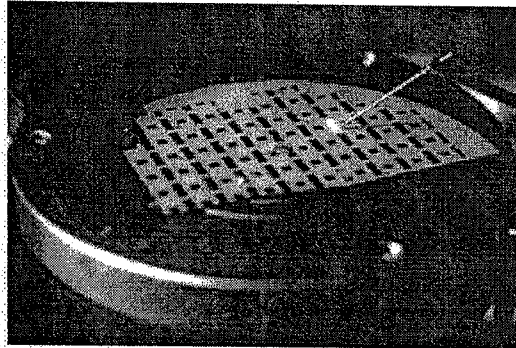
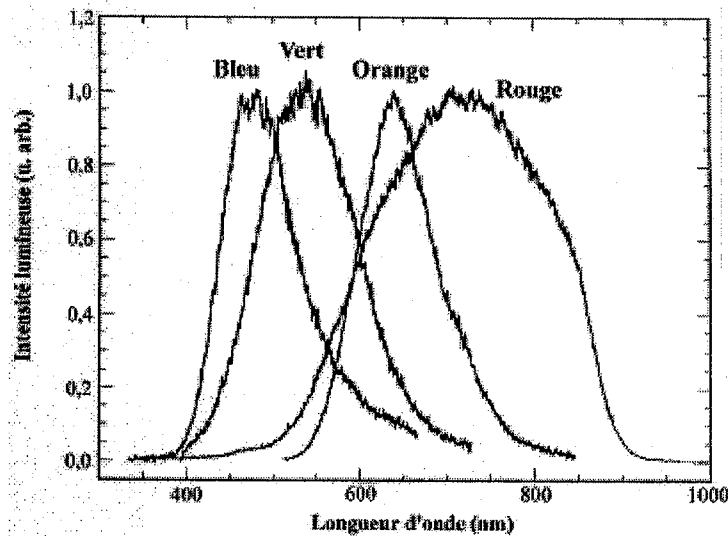


Figure IV-1 : Plaquette de silicium poreux sur laquelle des diodes électroluminescentes ont été fabriquées [14].

Structure après étape(s) du processus	Etape(s) du processus
<p>Implantation ions Bore 150 keV couche p+ silicium dopé n massif 1-2 Ω.cm contact ohmique n+ implantation ions Phosphore 100 keV</p>	<p>Implantation ionique face arrière Phosphore E = 100 keV Dose : 5e15/cm2</p> <p>Implantation ionique face avant Bore E = 150 keV Dose : 5e15/cm2</p> <p>Recuit 1000°C, 60 min.</p>
<p>illumination couche p+ mēso-poreuse couche n active nano-poreuse couche n macro-poreuse</p>	<p>Anodisation Concentration HF : 25 % Densité de courant : 50mA/cm2 Durée d'anodisation : 10 min. Illumination : lampe halogène</p> <p>Rinçage dans eau distillée : 7 min.</p> <p>Séchage à l'azote</p>
<p>contact en épingle couche d'or 15 nm semi-transparente</p>	<p>Evaporation 15 nm d'or Structure : masque composé de carrés vides de 3x3 cm</p>

Figure IV-2 : Processus d'élaboration d'une diode électroluminescente à non de silicium poreux.

Par ailleurs, la figure IV-3 montre qu'il est possible, en suivant les processus appropriés tels que la modélisation de la longueur d'onde d'éclairement des échantillons soumis à une anodisation, de déplacer la fonction du pic d'électroluminescence entre le bleu et le rouge. Le contrôle de l'intensité et de la longueur d'onde d'émission sont des éléments prometteurs pour l'emploi du silicium poreux dans le domaine de l'optoélectronique.



*Figure IV-3 : Signal d'électroluminescence de quatre diodes à partir de silicium poreux [15].*

Chaque pic est dû à des conditions particulières d'illumination au cours de l'anodisation :

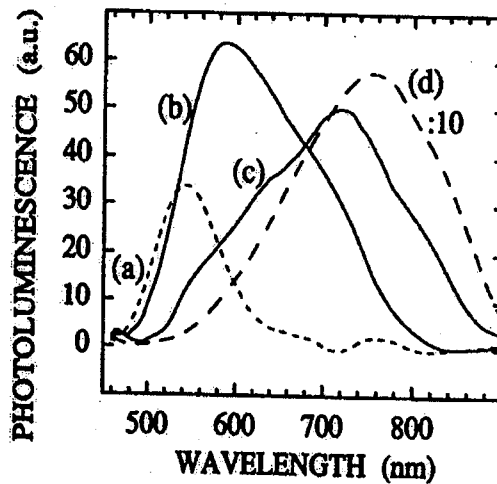
- Pics bleu et vert : illumination avec une lampe ultraviolette.
- Pic orange : illumination avec une lampe visible.
- Pic rouge : illumination avec une lampe infrarouge.

L'application du silicium poreux aux dispositifs affichage de grande surface est possible grâce aux changements de couleurs de luminescence dans des milieux de constante diélectrique variable.

En effet des échantillons de silicium poreux laissés dans l'électrolyte après leur formation, font apparaître une faible couleur verte.

Chazaviel et col [16] expliquent ce changement de la luminescence du rouge au vert par la variation de la constante diélectrique  $\epsilon$  des milieux dans lesquels baigne la microstructure.

Le spectre de photoluminescence PL d'un même échantillon de silicium poreux gardé dans l'électrolyte HP après son anodisation puis immergé dans différents solvants de divers constantes dielectiques après avoir été rincé dans l'eau désionisée est représenté par la figure IV-4.



*Figure IV-4 : Spectre PL d'un échantillon SiP gardé dans des solvants de différentes constantes diélectriques.*

(a) HF ( $\epsilon > 80$ ), (b) dioxolane ( $\epsilon = 6$ ), (c) dioxane ( $\epsilon = 2,26$ ),

(d) air ( $\epsilon = 1$ ) [16].

On remarque un décalage du pic de luminescence verte du silicium poreux immergé dans HF vers le rouge quand la constante dielectique du milieu d'immersion diminue.

L'émission la plus intense est celle qui se décale vers le bleu quand la constante diélectrique du milieu avec lequel la microstructure est mise en contact augmente ce qui favorise le silicium poreux dans les dispositifs d'affichage.

### **III APPLICATION DU SILICIUM POREUX DANS LE DOMAINE PHOTOVOLTAÏQUE**

Depuis la découverte de la photoluminescence du silicium poreux en 1990, l'étude des différentes propriétés ainsi que le mécanisme de formation du SiP ont fait l'objet de travaux de nombreux groupes de recherche.

Même si actuellement le mécanisme réactionnel de la formation du silicium poreux n'est toujours pas parfaitement compris, de nombreuses possibilités d'applications de ce matériau ont jusqu'à présent été étudiées, concernant d'autres propriétés du SiP.

L'application dans le domaine photovoltaïque, utilise les propriétés optiques, notamment une réflectivité réduite et une transmission plus élevée du SiP comparé au silicium cristallin.

Prasad et coll [17] ont les premiers publié en 1982 la possibilité d'utiliser le SiP dans le photovoltaïque comme couche antireflet (CAR). Ils ont été les premiers à rendre partiellement poreux l'émetteur  $p^+/n$ . depuis, Levy Clement et coll [18] en 1991 et Tsuo et coll [19] en 1993 ont étudié les capacités du SiP pour améliorer les performances des systèmes photovoltaïques.

Les premiers pas sérieux vers une application du SiP poreux aux cellules photovoltaïques ont été entrepris en 1994 par Bastide et coll [20] et 1995 et en 1997 par Strehlke et coll [21] et Bilyalov et coll [22].

La capacité du SiP d'agir comme CAR réside dans le fait que son indice est intermédiaire entre celui du si massif et celui de l'air selon la théorie du milieu effectif (EMA).

Plus le SiP est poreux, plus l'indice de réfraction décroît. En faisant varier la porosité du SiP, il est possible d'ajuster avec précision les propriétés optiques du SiP pour obtenir à une CAR optimisé pour une application photovoltaïque. Puisque la porosité et l'épaisseur dépendent des conditions de formation (densité de courant ; concentration de HF ; densité de charge et propriétés du substrat), l'ajustement du SiP comme CAR peut être obtenu en contrôlant les paramètres de formation.

#### **IV APPLICATION DU SILICIUM POREUX AUX CAPTEURS CHIMIQUES ET BIOCHIMIQUES**

Les instruments classiques d'analyses pour la détection (bio) chimique sont généralement complexes, coûteux, volumineux et souvent difficiles à mettre en œuvre. En plus, les phases de préparation des échantillons, d'incubation et l'exploitation des résultats augmentent souvent très fortement la durée totale d'analyse.

Depuis quelques années, ces instruments classiques font face à l'avènement des capteurs (bio) chimiques. Ceux-ci sont des dispositifs souvent simples et compacts transportant le signal (bio) chimique en un signal électrique facilement mesurable. Ils sont en général seulement constitué d'une partie biosélective (ou couche sensible), et d'un système transducteur transformant un signal électrique les modifications physicochimiques induites par la reconnaissance dans la couche sensible.

Ces dernières années, le domaine des capteurs a connu un développement remarquable sous la pression de trois facteurs principaux :

- Le besoin en capteurs fiable qu'entraîne la croissante sévérité des normes dans le domaine biochimique (pharmacie, monitoring médical), et environnemental.
- La généralisation de l'automatisation dans le génie des procédés.
- La recherche du moindre coût dans le domaine de l'analyse biomédical ou environnemental.



La miniaturisation et l'intégration du contrôle des fluides, de l'électronique et de la photonique sont en voie de produire un changement de paradigme dans l'analyse et la synthèse chimique. Le domaine d'application des senseurs chimiques et biosenseurs est en pleine effervescence.

En effet, les méthodes traditionnelles utilisées pour déterminer la présence et la concentration d'une molécule chimique ou d'un agent biologique sont relativement lourdes, lentes et coûteuses.

Or, les chercheurs, les médecins, les responsables de la surveillance de la qualité de l'air, de l'eau et des produits alimentaires, etc. aimeraient bien pouvoir disposer le plus rapidement de résultats de tests, idéalement en quelques minutes plutôt que d'attendre une journée ou deux. Cela leur permettrait de réagir rapidement ou d'accélérer le processus de la recherche.

En particulier, les responsables du secteur de la défense chargés de lutte contre une attaque bactériologique éventuelle, pour cela ils sont très intéressés par des méthodes rapides de détection d'agents chimiques ou bactériologique, l'anthrax par exemple.

La morphologie du silicium poreux, sa grande surface surfacique et sa forte réactivité chimique font de lui un matériau propice pour l'analyse de gaz ou liquide in situ.

Durant ces dernières décennies, des chercheurs ont travaillé sur les détecteurs de gaz afin de répondre aux problèmes liés à l'environnement (présentation de la pollution en particulier) et aux accidents industriels causés par l'échappement de différents gaz.

Le SiP présente comme un capteur attractif dans la détection de plusieurs gaz [23]. Le silicium poreux est un matériau constitué d'un mélange de silicium et de vide. Le diamètre des pores et l'épaisseur peuvent varier de quelque dizaine d'angströms à quelques microns. L'introduction d'un gaz dans une structure de silicium poreux provoque un changement et ses propriétés électriques et optiques (la conductance, la capacitance, la photoluminescence, etc.). Un équipement simple peut être réalisé pour mesurer ces variations [24].

L'intérêt croissant pour l'environnement dans la prévention de la pollution en particulier, est devenu ces dernières années un facteur clé dans le développement de l'industrie.

Due à la grande particularité de la surface de silicium, ce dernier est le candidat potentiel pour détecter les gaz et l'humidité [23]. Les détecteurs de gaz à base de SiP offrent une plate forme technologique portative et à faible coût permettant des mesures rapides de gaz.

Le silicium poreux peut être préparé par voie électrochimique « etching » de p-Si ou n-Si dans l'acide fluorhydrique.

La difficulté et en même temps la clé de l'application du SiP est la modification et le contrôle chimique de la surface de ce matériau.

Plusieurs articles parus dans la littérature traitant des propriétés de détection du silicium poreux, quelques uns proposent de contrôler les variations des propriétés du SiP causées par quelques substances chimiques gazeuses.

#### IV.1 DETECTION DE GAZ

Depuis une dizaine d'années, les capteurs de gaz toxiques ont connu des améliorations de Sensibilité telles qu'elles permettent d'envisager l'emploi de ces technologies pour la mesure de certains polluants atmosphériques. En effet, plusieurs techniques ont montré en laboratoire des seuils de détection des gaz très inférieurs à la ppm. Il est donc intéressant de suivre ces développements, qui pourraient fournir la base d'appareils complémentaires aux analyseurs en continu utilisés par les réseaux, voire des capteurs portatifs.

Les avantages apportés par les techniques « capteurs » sont dus à la miniaturisation de l'élément sensible, qui permet de limiter la taille et le poids de l'appareil intégrant le capteur, son besoin en énergie et son coût.

Ceci permet d'envisager différentes applications non ou mal couvertes par les analyseurs :

- Localiser rapidement une source ponctuelle de pollution.
- Chercher le meilleur emplacement pour une station fixe.
- Effectuer une surveillance limitée dans le temps.
- Mesurer l'exposition des personnes.

L'utilisation de plusieurs appareils, multiplier les points de mesure, par exemple pour réaliser des cartographies de polluants.

La sensibilité aux gaz mesurés est très variable selon la technique, ainsi que la durée de vie, la stabilité dans le temps et la sensibilité aux interférents, qu'il s'agisse des paramètres d'ambiance ou de gaz présents dans le milieu à surveiller. On voit que la sélection d'une technique devra faire appel à plusieurs critères. De plus, les différentes techniques ne donnent pas accès aux mêmes espèces chimiques. Les applications environnementales des capteurs chimiques ne sont étudiées que depuis peu de temps, et par peu d'équipes.

La mesure d'un gaz ou d'une vapeur présent dans l'air peut se faire à l'aide de différentes techniques, dont le choix est fonction de l'espèce à détecter, de sa concentration et de l'éventuelle présence d'autres composés. Les techniques ne sont pas toutes miniaturisées à l'heure actuelle.

La motivation pour l'amélioration des capacités de détection de gaz est guidée principalement par le risque que peuvent engendrer ces derniers pour les entres humains.

Le domaine des détecteurs de gaz est en croissance continue, d'année en année pour une meilleure surveillance de la pollution atmosphérique, vu que le taux de cette dernière ne cesse d'augmenter.

De nos jours une variété d'air polluants sont connus pour être nocifs ou avoir des effets nocifs sur la santé de l'être humain et l'environnement. En observant le tableau IV-1 [25] on peut voir que les polluants n'ont pas seulement un effet immédiat, mais aussi à long terme, des réactions chimiques se produisant dans l'atmosphère en donnant d'autres polluants.

Polluant	Origine principale	Effet sur l'environnement	Effet sur l'humain
SO <sub>2</sub>	Centrales des fossiles combustibles.	H <sub>2</sub> O+SO <sub>2</sub> → Pluies acides	Asthme Bronchites chroniques
CO	Gaz d'échappement des véhicules.		Réduction de la capacité de transport d'oxygène dans le sang.
CO <sub>2</sub>	Centrales des fossiles combustibles.	Effet chauffant (effet de serre).	
NOx (NO + NO <sub>2</sub> )	Gaz d'échappement Les centrales	NO <sub>2</sub> +HC+rayon solaire → Polluants photochimiques (O <sub>3</sub> )	Difficultés respiratoires.
CH <sub>4</sub>	Décharge publique. Fermes d'animaux. Dégagement des mines de charbon.	Effet chauffant (effet de serre).	
HC	Gaz d'échappement. Combustion de pétrole. Evaporation des solvants aérosols.	Formation d'ozone.	Cancer (Benzène ...)
N <sub>2</sub> O		Pluies acides	
O <sub>3</sub>	Rayons secondaires + HC + NO <sub>2</sub>		Difficultés respiratoires.

*Tableau IV-1 : Principaux polluants [25].*

La motivation pour l'amélioration des capacités de détection de gaz est guidée principalement par le risque de ces gaz et leurs conséquences sur les être humains.

Prenant le cas du monoxyde de carbone (CO) et de l'oxyde d'azote (NOx).

En milieu urbain le CO et le NOx prend son origine dans les émissions des véhicules de transport. En milieu rural ou inter-urbain, l'utilisation des engrais et

l'élevage ovins et ovins en représentant les sources majeures. Le danger engendré par une exposition au CO est très important. En effet une exposition à des concentrations autour de 30 part/million (ppm) peut engendrer un affaiblissement des contractions du cœur, une réduction de la capacité musculaire et une somnolence [26]. Pour des individus qui ont des problèmes cardiaques, une exposition à des concentrations inférieures à 10ppm peut engendrer des effets similaires sur le corps.

A des concentrations plus grandes que 35ppm, et à des durées prolongées (> 24 heures), l'exposition au monoxyde de carbone peut donner maux de tête, irritation, trouble de la vision, manque de coordination, des nausées, vertige et la mort [27]. Selon les réglementations et les directives de l'organisation mondiale de la santé (OMS), le seuil admissible du niveau de CO est de 50ppm pour 8heures d'exposition [27].

A une concentration de 1 à 5ppm, l'oxyde d'azote (NOx) irrite le système respiratoire et les yeux. Une exposition prolongée donne des nausées et une fatigue. Des expositions à des concentrations plus élevées cause une réduction d'oxygénation dans le sang et peut entraîner la mort [28].

Ces conséquences font qu'une attention particulière est donnée au développement d'une instrumentation performante permettant la détection et le contrôle de ces gaz.

#### *IV.1.1 Classification des détecteurs de gaz*

Selon « **Sensor Business Digest** », le marché des détecteurs de gaz chimique au USA était de 750\$ millions en 2002 [29]. Le marché européen pour les détecteurs de gaz chimiques augmenté à 154millions de Dollars en 1997 et il est prévu qu'il excèdera avec la dimension du marché, un vaste panoplie de dispositifs de détection a émergé.

Il est primordial de définir les critères importants pour un détecteur de gaz. Ces critères incluent les attributs des performances spécifiques, les applications fonctionnelles pour le dispositif et une brève analyse de marché.

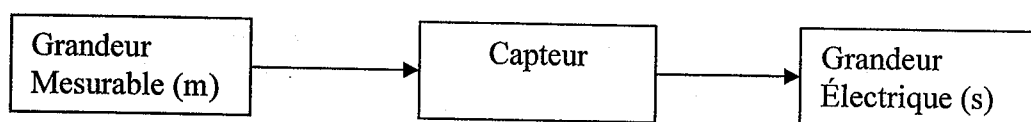
Les caractéristiques d'un détecteur de gaz sont intimement liées à l'application du dispositif proposé.

Dans la littérature, la terminologie pour l'ensemble des mécanismes des capteurs de gaz est quelque part inconsistante.

Il existe une grande variété de capteurs de gaz. Certains universels sont pratiquement sensibles à tous les composés, d'autres sont plus sensibles à certaines molécules, et d'autres qui ne fonctionnent que sous des conditions bien déterminées (température, pression, % d'humidité ...).

Dans toute cette variété de capteurs, le principe de détection reste le même, c'est à dire, une variation dans les propriétés électriques de l'élément sensible.

En effet on peut définir tout capteur comme le dispositif, qui soumis à l'action d'une grandeur mesurable non électrique, présente une caractéristique de nature électrique qui est fonction de la mesure :



Dans la détection des gaz, ces variations peuvent être directement corrélées à l'évolution de la composition de l'atmosphère gazeuse et, en mesurant il est possible de déterminer avec plus ou moins de précision la concentration des gaz présents.

Pour détecter un gaz, on doit s'intéresser à ses propriétés physiques et chimiques et l'on choisit l'une d'elles particulièrement sensible à la présence et la variation de ce gaz spécifique de ce dernier.

Les principales propriétés utilisées dans les capteurs sont :

#### a. Des propriétés physiques :

- Conductivité thermique
- Absorption du rayonnement lumineux.

- Variation de l'indice de réfraction.

**b. Des relations chimiques conduisant à la variation d'une grandeur physique :**

- Une réaction d'oxydoréduction en phase liquide induisant un passage de courant.
- Une réaction chimique induisant un changement de couleur.
- Une réaction d'oxydation catalytique engendrant une variation de température.

Dans certains cas, une combinaison de propriétés est utilisée : absorption et combustion ou conductivité thermique du gaz pour les matériaux semi-conducteurs.

Toutes ces variations sont ensuite traduites en grandeurs électriques pour actionner une alarme lumineuse, auditive ou un afficheur.

Les détecteurs de gaz à semi conducteur, il en existe une large variété avec des caractéristiques satisfaisantes.

Les plus importants sont représentés dans le tableau suivant où les principes de chaque détecteur sont brièvement mentionnés.

Type de détecteur	Les variables contrôlées *	Principe *	
Détecteur à conductance. Détecteur de gaz semi conducteur. Détecteur de conduction à polymère.	$\Delta\sigma, \Delta i, \Delta v$	$\sigma = f(P_i)$	Changement de la concentration des charges libres dans la conduction du matériel.
Détecteur capacitif		$C = F(P_i)$ $ Y  =  G + i\omega C $ $= f(P_i)$	Changement de la polarisation des charges fixées dans un matériau isolant.
FET détecteur MOSFET	$\Delta\phi, \Delta\sigma, \Delta i, \Delta v$	$\Delta v = f(P_i)$ $I_D = f(P_i)$ $\Delta\phi = f(P_i)$	Contrôle de la distribution des charges à l'interface isolant/S.C $V_T$ contrôlé.
Les détecteurs à sensibilité massique. Microbalance en quartz. Onde Acoustique de surface	$\Delta m, \Delta f$	$\Delta f = f_0(\Delta m/m)$ $= f(P_i)$	Changement de la fréquence de résonance du détecteur de quartz à résonance pour l'obtention des molécules volatiles.
Détecteur calorifique. Détecteur catalytique. Détecteur pyroélectriques Détecteur à effet seebeck. Détecteur à conductivité thermique.	$\Delta T, \Delta q, \Delta i, \Delta v$	$\Delta P = f(\Delta T)$ $\Delta V = f(\Delta T)$	Mesure de chaleur de combustion des gaz inflammables qui sont détectés par le changement de quelques propriétés électriques du détecteur.
Détecteur chimique à fibre optique.	$\Delta n, \Delta\phi, \Delta i, \Delta v$	$\Delta n = f(P_i)$ $\Delta\phi = f(P_i)$	Modulation de la lumière de fibre guide produisant une des propriétés optiques (phase, intensité, longueur d'onde, polarisation) par la présence du gaz.
Détecteur électrochimique.	$\Delta i, \Delta v$	$E = E_0 + (RT/nF)\ln(a_i)$	Changement du potentiel électrochimique induit par les échanges de charges sous réaction d'oxydation ou de réduction aux électrodes.

(\*) :V = voltage, I = courant, P = puissance,  $\sigma$  = conductivité,  $\phi$  = fonction de travail,  $f_v$  = fréquence, n indice de réfraction,  $\phi$  = phase, m = masse,  $P_i$  = pression partielle du composé(i),  $f_0$  = fréquence de résonance du quartz oscillation, E potentiel électrochimique, F constante de Faraday, R constante de gaz,  $a_i$  activité de l'ion i, n nombre d'électron mise en jeu pour déterminer le potentiel redox.

Tableau IV- 2 : Les différents types de détecteurs de gaz existants [25]



#### *IV.1.2 Caractéristiques d'un détecteur de gaz*

Un détecteur de gaz idéal, doit présenter :

- Une grande reproductibilité et réhabilité.
- Courte réaction et temps de retour à l'initial.
- Robuste et durable.
- Calibrage facile.
- De petite dimension (mobilité)
- Bas coût.

Après la détermination de la classe du détecteur, les paramètres spécifiques du gaz, les paramètres telle que la sélectivité, la sensibilité, la limite de détection, le temps de réponse et le début de la détection (L.I.D) doivent être définies.

En définissant correctement ces paramètres, on peut déterminer la condition de fonctionnement la plus adaptée au dispositif.

#### **A) Sensibilité**

Le premier paramètre, la sensibilité est la capacité de détecter les petites concentrations d'une substance chimique à analyser.

Typiquement la sensibilité est mesurée comme étant la pente de la courbe de réponse (également connue sous le nom de courbe d'étalonnage). La courbe de réponse est le tracé de la réponse du dispositif en fonction de la concentration du gaz (voir figure IV-5). Les linéarités du dispositif peuvent être déterminées à partir de la courbe réponse. Si le dispositif est non linéaire, des techniques avancées du traitement de signal sont requises pour l'interprétation de la sortie du capteur.

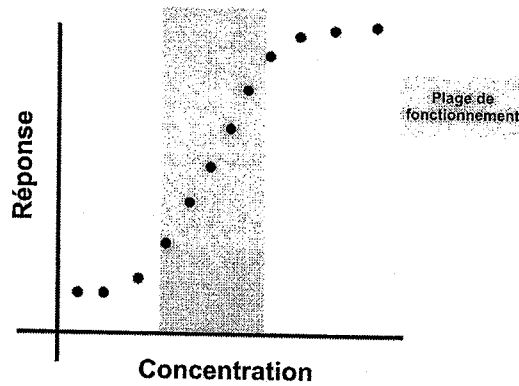


Figure IV-5 : Illustration de la plage de fonctionnement

Occasionnellement la sensibilité d'un capteur de gaz est rapportée comme étant un rapport normalisé de la réponse du signal sur sa valeur de base.

La sensibilité est définie comme la pente de la courbe réponse (voir figure IV-6). Elle va être exprimée comme la variation relative au courant.

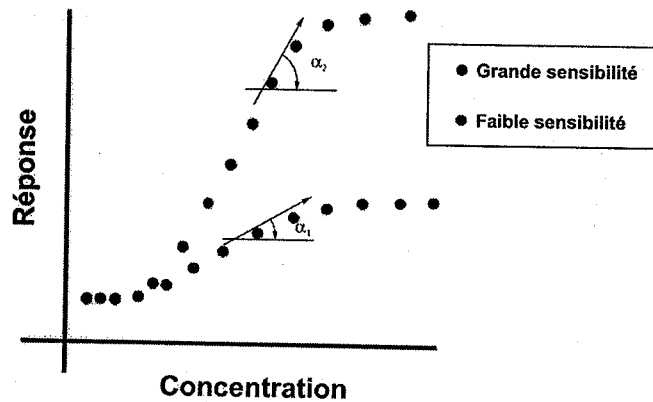


Figure IV-6 : Illustration de la sensibilité.

$\alpha_1 > \alpha_2 \Rightarrow$  Grande sensibilité de la courbe (2) par rapport à la courbe (1)

A de petites variations de concentration on a une grande variation du signal mesuré (résistance, voltage, courant ou effet optique).

Généralement, on exprime la sensibilité comme la variation relative au courant.

[61, 62, 63].

$$\begin{cases} S = \frac{\Delta I}{I_0} \\ \Delta I = I_0 - I \end{cases} \text{ Avec } I \text{ et } I_0 \text{ les courants avant et après contact avec le gaz respectivement.}$$

**B) Sélectivité :**

La sélectivité ou bien l'habilité de distinguer entre les différents gaz est un deuxième paramètre qui définit et caractérise un capteur. En général, la sélectivité n'est pas uniformément présentée dans la littérature. Qualitativement, la sélectivité implique la capacité de distinguer entre deux gaz donnés. Dans la littérature, la définition exacte dépend fortement du mode de traitement des signaux.

En général, un métrique quantifiable associé à la sélectivité est la possibilité d'un faux positif (ou la probabilité d'une fausse identification). Dans les applications médicales, ce métrique est généralement désigné sous le nom de spécificité mesurée pour laquelle le capteur combiné et le système de traitement des signaux indiquera d'une manière incorrecte la présence d'un gaz à analyser.

La minimalisation de la probabilité du faux positif est d'un intérêt considérable pour les secteurs comme le contrôle des processus intégrés et le diagnostic médical où les coûts substantiels sont inconnus pour une simple erreur (voir tableau IV-3).

	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>NO</b>	<b>CO</b>
<b>Capteur1</b>	Réponse	X	X
<b>Capteur 2</b>	X	Réponse	X
<b>Capteur 3</b>	X	X	Réponse

a)

	NH <sub>3</sub>	NO	CO
<b>Capteur1</b>	Réponse	Réponse	X
<b>Capteur 2</b>	Réponse	X	X
<b>Capteur 3</b>	X	Réponse	X

b)

*Tableau IV-3 : Exemples a) excellente sélectivité et b) sélectivité faible.*

### C) Limite de détection

La limite de détection est simplement définie comme un spectre sur lequel le capteur fonctionne.

Tandis que le terme « fonctionne » est indésirable, la gamme est souvent restreinte davantage selon une gamme linéaire d'opération ou de réversibilité. Ce paramètre est utile pour définir des applications spécifiques du dispositif.

Souvent la limite de détection est désignée comme étant une région linéaire de la courbe de réponse (voir figure IV-5).

Les effets de saturation dictent souvent le seuil supérieur d'absorption pour un capteur de gaz. Puisque beaucoup de réponses de gaz apparaissent comme une forme sigmoïde, la limite de détection est à la fois la limite inférieure et supérieure.

### D) Temps de réponse

Le paramètre d'intérêt est le temps de réponse. Pour des applications de sécurité nationale et de détection d'incendie, ce paramètre est d'une importance capitale. Le temps de réponse est une mesure de la période d'exposition d'un gaz pour atteindre un pourcentage spécifique de la valeur d'état d'équilibre.

Souvent la constante de temps d'un capteur est défini comme étant le temps nécessaire pour atteindre 90% de la réponse d'état d'équilibre.

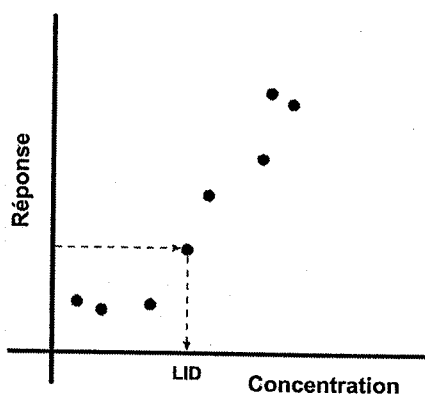
Comme précédemment mentionné, le signal réponse d'un capteur gaz est souvent une forme sigmoïde avec une valeur différente de zéro à basse concentration.

Ce facteur, en combinaison avec la variabilité de la courbe réponse, suggère que la limite inférieure de détection ne soit pas le point où on observe un signal « zéro » du dispositif.

Au lieu de cela la limite inférieure de la détection est un point statistiquement significatif où on peut dire avec certitude que la réponse observée du dispositif est véritable.

La quantification de ce paramètre est connue comme un début inférieur de détection (LID) (limite inférieure de détection).

. La figure IV-7 illustre comment le LID est déterminé.



*Figure IV-7 : Illustration du début de la détection basée sur une dérivation connue de la réponse du signal (sigma).*

En déterminant le LID, il est critique de tester un dispositif à ce seuil de coupure.

### E) La stabilité

La stabilité dans le temps conditionne tout le traitement de l'information, elle permet de ne pas avoir réétalonner avant chaque mesure. Dans le cas de certains capteurs de type « chimique » le signal dérive dans le temps ; c'est un exemple d'instabilité.

## **IV.2 APPLICATIONS DES CAPTEURS DE GAZ**

Avec la large gamme et les possibilités des capteurs de gaz, aussi bien que la prolifération d'une électronique peu coûteuse, les demandes de capteurs de gaz ont rapidement augmentés.

L'application est étroitement corrélée avec la performance des paramètres électriques et environnementaux.

Les capteurs de gaz sont utilisés dans beaucoup de domaines. Pour des applications mobiles, le capteur doit avec une consommation d'énergie minimale, un léger poids et un fonctionnement simple.

Les exigences sur la sensibilité sont pour des applications spéciales. En même temps, la nature portative du dispositif implique que ce dernier sera exposé à une grande variété de substances chimiques. Par conséquent la sélectivité est un facteur de conduite dans la conception de la plupart des systèmes portatifs. Les exemples des applications portatives incluent les systèmes militaires, qui sont des dispositifs intégrés (laboratoire sur substrats unifié), les « nez électroniques » sur les moniteurs d'échappement des véhicules.

Pour des applications de surveillance, les conditions sont peu différentes, pour ce type d'application, la puissance n'est pas un grand souci parce que beaucoup de dispositif sont actionnés avec une batterie de 9V ou sont reliés aux bornes de 220V. Dans le cas de surveillance, la sélectivité et la sensibilité sont d'une importance primordiale.

Quelques exemples sur des applications de surveillance incluent des stations d'inspection d'émissions, les stations de surveillance de la qualité d'air en milieu urbain, des signaux d'incendie, des détecteurs de CO, des applications de laboratoire et des systèmes de commande des processus industriels.

Plusieurs secteurs industriels ont demandé le plus grand intérêt pour le développement des capteurs chimiques, spécialement l'industrie des appareils électroniques, l'industrie automobiles, l'agro-alimentaire et les secteurs médicaux. Dans l'industrie d'appareils électroménagers, il y a une demande considérable de détecteurs de l'oxyde de carbone et de l'ammoniaque.

Watson et Davies décrivent le besoin de senseurs d'oxyde de gaz de carbone pour les chauffages à gaz incorrectement ajusté. Dans la dimension environnementale, il existe deux applications potentielles, la première étant le diagnostic à bord, pour s'assurer de la qualité d'air dans la cabine.

Pour les systèmes de bord, les contraintes sont le prix, la fiabilité et la facilité d'intégration dans les systèmes existants.

La deuxième application est l'inspection de l'émission. Le danger direct des gaz nocifs envers la vie humaine, végétale et environnementale, justifie donc la nécessité de réduire les émissions des voitures à un niveau le plus bas possible. Ainsi des normes « antipollution » ont été élaborées et adoptées par de nombreux pays; au Japon et au USA et au Canada dès 1975.

Dans ce domaine l'exigence sur la largeur de la sélectivité est réduite sur un test de sous produits connus pour la combustion des automobiles. En même temps, les exigences sur la sensibilité sont considérablement augmentées. En juin 1985, les ministres de l'environnement de la communauté européenne ont conclu un premier accord sur les niveaux d'émission admissibles des voitures à essence, les textes concernant les voitures Diesel datent de 1992. Depuis, les normes sont devenues de plus en plus sévères comme le montre le tableau suivant.

Type de moteur	Type de pollution	Normes européennes (g/Km)				
		1989	1992	1996	2000	2005
Essence	CO	4,6	2,72	2,2	2,2	1,0
	HC + NO <sub>x</sub>	1,23	0,97	0,5	0,35	0,18
Diesel	CO	3,7	2,72	1,0	0,64	0,53
	HC + NO <sub>x</sub>	1,23	0,97	0,7	0,6	0,39

*Tableau IV-3 : Evolution de réglementations de la communauté européenne des émissions de polluants.*

Actuellement dans l'état « GEORGIE », les capteurs des stations d'émissions doivent être à un niveau bas « ppm : particules par million », sensibles et sélectives au CO, NI et aux hydrocarbures [33].

Selon une étude, le marché mondial pour les capteurs chimiques de gaz dans le secteur automobile est passé de 115.00 unités en 1999 à 7,1 millions capteurs en 2003 [34].

Dans l'industrie agroalimentaire, l'ammoniaque est un produit d'épuration commun pour les lignes nourritures. Dans cette application, la surveillance d'ammoniaque est nécessaire afin de s'assurer que la nourriture est consommable. Selon Bernhard [35], la gamme de détection pour cette application est autour de 1ppm.

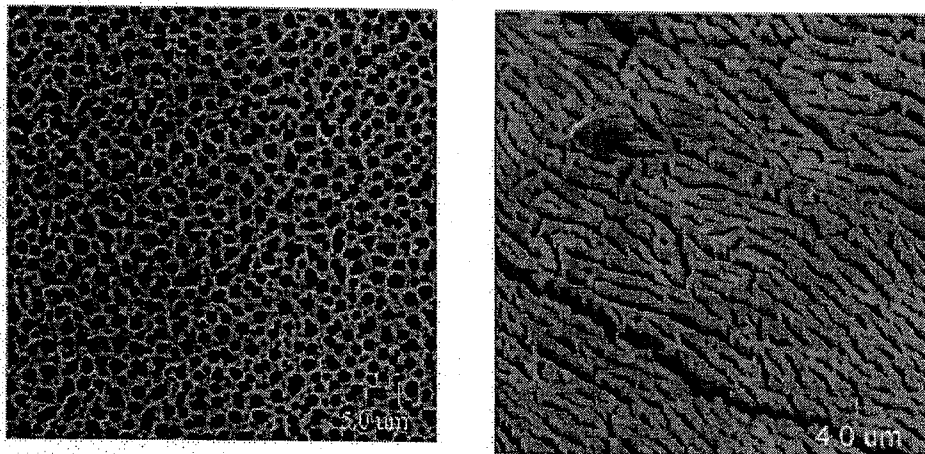
Pour l'industrie agricole, la sensibilité de la mesure de l'ammoniaque est nécessaire dans la gamme 5 à 20ppm. Enfin, au sein de la communauté médicale, il y a une large gamme d'applications potentielles. En général, les capteurs de gaz sont utilisés dans le but d'améliorer le processus de diagnostic pour les médecins.

Sous l'actuel système, beaucoup de praticiens sont forcé de utiliser des bactéries pendant plusieurs jours afin de diagnostiquer une maladie. L'objet des systèmes de détection des produits chimiques est de réduire le temps du diagnostic.

Le silicium poreux est également une plate forme efficace pour la détection de  $\text{NH}_3$ , CO et le NO. En fait, le rapport élevé de volume/surface du silicium poreux de gaz fait de dernier un candidat idéal pour la détection de gaz. Un éventail de techniques de fabrication développé pour la réalisation du silicium poreux sensible à la détection de gaz.

Dans chaque cas, les paramètres de détection dépendraient fortement des conditions de formation du SiP. La variation de ces conditions permet d'obtenir différentes morphologies du silicium poreux (exemple voir figure IV-8).





*Figure IV-8 : Images de deux structures poreuses de silicium avec différents paramètres d'anodisation.*

L'exemple le plus applicable de la formation du silicium poreux pour la détection du produit chimique est le capteur de gaz à deux contacts rapidement réversible.

Cet attribut est permis par des contacts chimiques de basse résonance, formé sur la surface du dispositif. En outre la réduction de la barrière de Schottky entre le métal et le silicium a eu comme conséquence la détection améliorée de HCl, NH<sub>3</sub> et NO. Les limites évaluées de la conception originale étaient de 100ppm à température ambiante.

Plusieurs autres dispositifs de détection de gaz à base de SiP ont été fabriqués. S.Green [33] a démontré les effets de l'oxygène sur la conductibilité du silicium poreux. Le gaz a été fourni sur la surface aux pressions partielles de 1 à 100 barr. Le dispositif a exigé un potentiel d'au moins 10 volts pour la détection minimale de l'oxygène.

L. Pancheri [34] a fabriqué un capteur à base de silicium mésoporeux sensible au  $\text{NO}_2$ , la résistivité du substrat pour ce dispositif était de 0,006 à 0,015  $\Omega\text{m}$ . les conditions de la solution d'attaque sont fixés à 30% HF avec une densité de courant de 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Le dispositif de silicium poreux obtenu par ce processus, a une gamme dynamique de 12 à 240ppm de  $\text{NO}_2$ . Les inconvénients du dispositif obtenu sont sa détérioration sous atmosphère humide, et le décalage progressif mais prononcé de sa ligne de base.

S. Zangoie [35] a démontré la sensibilité d'un détecteur de gaz à base de silicium poreux type P (1, 1, 1) qui détecte l'éthanol à concentration de 1000ppm et l'acétone entre 12 – 1500 ppm.

Ting Gao [36] présente un capteur de gaz à base de silicium mesoporeux  $\text{p}^{++}$ , (1,0,0) sensible à l'éthanol, l'acétone, l'éthyle, méthyle et au n-hexane.

Comme on peut voir, il y a beaucoup de possibilités pour la formation du silicium poreux pour accomplir une sensibilité à un gaz donné.

La détection de gaz à base de silicium nanoporeux a reçu énormément d'attention, donnant de très bons résultats pour une large gamme de gaz (voir tableau IV-4).

Structure	Gaz détecté	Référence
PS / p-Si	NO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	[37]
	Méthanol	[38]
	Ethanol, NO <sub>2</sub>	[39]
	Hydrocarbures	[40]
	HCl, NH <sub>3</sub> , NO	[41]
	Méthanol, Ethanol, Propanol	[42]
	Ethanol, Heptane	[43]
	Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Penthanol- Hexanol	[44]
	O <sub>2</sub>	[45]
AL / PS / p -Si	Méthanol	[46]
	Acétone, Ammoniac, Propane	[47]
	Acétone, Ethanol	[48]
	O <sub>2</sub>	[49]
	NO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Benzène	[50]
SnO <sub>2</sub> -V / SiO <sub>2</sub> / PS	NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , CO / O <sub>3</sub>	[51]
Pd / PS / PSi	H <sub>2</sub>	[52]
SnO <sub>2</sub> / PS / p-Si	NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , CO / O <sub>3</sub> / C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	[53]
Pt / SnO <sub>2</sub> / PS / p-Si	CO	[54]
Ar / PS / p-Si	Méthanol, Ethanol, CO	[55]
Pd-Pt / PS / p-Si / Al	NO, NO <sub>2</sub>	[56]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / PS / p-Si	NO <sub>2</sub>	[57]
Cu-PS / p-Si	Ethanol	[58]
Pt / PS / n-Si	Méthane, Propane, Butane	[59]
Cu-Pd / Ps / p-Si	H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[60]

Tableau récapitulatif des capteurs à base de silicium nanoporeux.

## REFERENCES DU CHAPITRE 4

- [1] S. Strehlke, D. Sarti, A. Krotkus et al. The porous silicon concept applied to multicrystalline solar cells. *Thin Solid Films*, 1997, vol.297, pp.291-295.
- [2] R.B. Bergmann, T.J. Rinke, T.A. Wagner et al. Thin film solar cells on glass based on the transfer of monocrystalline Si films. *Solar Energy Materiel and solar cells*, 2001, vol. 65, pp.355-361.
- [3] H. Tayanaka, K. Yamauchi, T. Matsushita, Thin film crystalline silicon solar cells obtained by separation of a porous silicon sacrificial layer, Proc. of 2<sup>nd</sup> world conference and exhibition on photovoltaic solar energy conclusion, Vienna, Australia, pp. 1272-1277, (1998).
- [4] R.L. Smith, D.C. Scott. An integrated sensor for electrochemical measurements. *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, 1986, vol.BME-33, n° 2, pp.83-90.
- [5] M.J. Schoning, A. Kiurowski, M. Thust et al. Capacitive microsensors for biomedical sensing based on porous silicon technology. *Sensors and Actuators B*, 2000, vol.64, pp.59-64.
- [6] S. Perichon, Technologie et propriétés de transport dans les couches épaisses de silicium poreux: applications aux microsystèmes thermiques. Thèse. Lyon, INSA, 1995p, 2001.
- [7] A. Uhlir, Electronics shopping of germanium and silicon, *Bell Syst.Tech.J.*35, 333 ,1956
- [8] D. R. Turner, Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions, *J. Electrochem Soc.* 105, 402 ,(1958).
- [9] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, Stress in oxidized porous silicon layers, *J. Appl. Phys.*, vol 59, 439-441, (1986).
- [10] N.J. Thomas, J. R. Davis, J. M. Keen, J. G. Castledine, D. Brumhead, I. M. Sturland and J. M. Cole, High performance thin film silicon on-insulator CMOS transistors in porous anodized silicon, *IEEE Electron device lett.*, vol 10, 129-131, (1989).
- [11] L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett.* Vol 57, 1046-1048, (1990).
- [12] A. Halimaoui et al. Electroluminescence in the visible range of porous silicon films during the anodic oxidation, *Appl. Phys. Lett.*59, 304 (1991).
- [13] N. Koshida, H. Koyama, *Appl. Phys. Lett.*-60, 347(1992).
- [14] P.Steiner, F.Kolowski, H.Sandmaier and W.Lang, *Mater.Res. Soc. Symp.Proc.*vol.283,343 (1993).
- [15] W.Lang, P.Steiner, F.Kozlowshi, *J. Luminesc.*57, 341 (1993).

- [16] J.N.Chazialviel, F. Ozanam, V. M. Dubin, J. Phys. I France 4, (1994) 1325.
- [17] A. Prasard, S. Balakrishnan, S.K. Jain, G.C. Jain, J.Electrochem.soc.129 (1982) 596.
- [18] C.Lévy-Clément, A. Lagoubi, M. Newmann-Spallart, M. Rodot, R. Tenne, J.Electrochem. Soc.138 (1991) L69.
- [19] Y.S.Tsuoo, M.J.Heben, X. Wu, Y.Xiaco, C.A.Moore, P.Verlinden, S.K. Deb. Proc.MRS Symp. 238 (1993) 405.
- [20] S.Bastide, M.Cuniot, P. Williams, Q.N.Le, D.Sarti, C.Lévy-Clément, Proc.12<sup>th</sup> European photovoltaic and solar energy Conf.(EPSEC), Amsterdam, Netherlands, H.S, Stephen and Associates Publishers, Bedford U.K, (1994) 780.
- [21] S. Strehlke, D. Sarti, A. Krotkus et al. The porous silicon concept applied to multicrystalline silicon solar cells. Thin solid Film, pp. 291-297, (1997).
- [22] R.R.Bilayov, H.Lautenshlager, C.Schetter, F. Schomann, U.Shubert, R.Schindler, Proc.14<sup>th</sup> EPSEC Conf,Barcelona, Spain, H.S.Stephens and Ass Publishers, Belford, U.K (1997) 788.
- [23] G. He, T. Narushima, Y. Iguchi, T.Goto and T. Hirai. 11<sup>th</sup> international conference on Solid State Ionics, Waikiki Beach, Honolulu, Hawaii, USA (1997).
- [24] M. Holzinger, J. Maier and w. Sitte, Solid State Ionics , 74, 217 (1997).
- [25] A.D. Barrientos. Structural analysis for the improvement of SnO<sub>2</sub> based gas sensors, Barcelona, July 1999.
- [26] Health Facts: Carbon monoxide, Wisconsin Department of Natural Resources, March 203, <http://www.dnr.stata.wi.us.org/aw/air/HEALTH/carbon.htm>.
- [27] J. Watson, G. Davies. A low level carbon monoxide monitor, Sensors and Actuators B 2 (1999) 219-222.
- [28] J.B. McCammon, W.D. Wagner, D. Groth, G. Hatfield, L. Reed, Current Intelligence. Bulletin 50: carcinogenic Effects of exposure to Diesel Exhaust, CDC. Publication, August 1988, <http://www.cdc.org/>
- [29] P. Andrian, Nanosensors targeted at right markets couldgenerate big dusiness opportunities, Sensors Business Digest, 12 (July 2003).
- [30] Repairs and Passing, Georgia's clean Air Force; Georgia Environmental Protection Division (2004), <http://www.ccleanairforce.com/passing2.htm>

- [31] Ward's Auto World, Primedia Business Magazines, 35 (January 1999) 21.
- [32] L. Seals, J. Gole, A.Tse, P. Hesketh, Rapid, reversible, sensitive porous silicon sensor, *Journal of Applied Physics*, 91 (February 2002) 2519-2523.
- [33] S. Green, P. Kathirgamanathan, Effects of oxygen on the surface conductance of porous Silicon towards room temperature sensor applications, *Materials Letters* 52 (2002) 106-113.
- [34] L. Pancheri, C.Oton, Z. Gaburro, G. Soncini, L. Pavesi, Very sensitive porous silicon NO<sub>2</sub> Sensors, *Sensors and Actuators B*, 6974 (2003) 1-3.
- [35] S. Zangoie, R. Bjorklund, H. Arwin, Vapor sensitivity of thin porous silicon layers, *Sensors and Actuators B* 43 (1997) 168-174.
- [36] Ting Gao, Jun Gao, Tuning the response and stability of thin meso-porous silicon vapour sensor by modification, University California San Diego (2003).
- [37] L. Quercia, F. Cerullo, V. La Ferrara, G. Di Francia, C. Baratto, G. Faglia, Fabrication and characterization of a sensing device based on porous silicon, *Phys. Stat. Sol (a)* 182, 473-477(2000).
- [38] V. Mulloni, Z. Gaburro, L. Pavesi, Porous silicon microcavities as optical and chemical sensors, *Phys.stat.sol.(a)* 182, 497- 484(2000).
- [39] Z. Gaburro, G. Faglia, C. Baratto, G. Sberveglieri, L. Pavesi, Multiparametric sensor for air pollutants based on a porous silicon optical microcavity, *Mat.Res.Symp.Proc*, 638 (2001).
- [40] A.N. Parbukov, V.I. Beklemyshev, V.M. Gontar, I.I. Makhonin, S.A. Gavrilov, S.C. Bayliss, The production of a novel stain-etched porous silicon, metallization of the porous surface and application in hydrocarbon sensors, *Materials Science and Engineering C* 15, 121-123(2001).
- [41] L. Seals, J.L. Gole, Rapid, reversible, sensitive porous silicon gas sensor, *Journal of Applied physics* 91, 2519-2523 (2001).
- [42] T. Holec, T. Chvojka, I. Jelýnek, J. Jindrich, Nemeč, I. Pelant, J. Valenta, J. Dian, Determination of sensoric parameters of porous silicon in sensing of organic vapors, *Materials Science and Engineering C* 19, 251- 254(2002).

- [43] R. Liu, T.A. Schmedake, Y.Y. Li, M.J. Sailor, Y. Fainman, Novel porous silicon vapor sensor based on polarization interferometry, *Sensors and Actuators B* 87, 58–62(2002).
- [44] T. Chvojka, V. Vrkoslav, I. Jelýnek, J. Jindrich, M. Lorenc, J. Dian, Mechanisms of photoluminescence sensor response of porous silicon for organic species in gas and liquid phases, *Sensors and Actuators B*100, 246-249(2004).
- [45] S. Green, P. Kathirgamanathan, The quenching of porous silicon photoluminescence by gaseous oxygen, *Thin Solid Films* 374, 98- 102 (2000).
- [46] M. B. Chorin, A.Kux, Adsorbate effects on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon, *Appl.Phys.Lett.*64 (4), 481- 483(1994).
- [47] D. Stievenard, D. Deresmes, Are electrical properties of an aluminiumporous silicon junction governed by dangling bonds, *Appl. Phys. Lett.* 67(11), 1570-1572 (1995).
- [48] A.Foucaran, F. Pascal-Delannoy, A. Giani, A. Sackada, P. Combette, A. Boyer, Porous silicon layers used for gas sensor applications, *Thin Solid Films* 297, 317-320 (1997).
- [49] S. Green, P. Kathirgamanathan, Effect of oxygen on the surface conductance of porous silicon: towards room temperature sensor applications, *Materials Letters* 52, 106-113(2002).
- [50] F. J. Ramirez-Fernandez, W. J. Salcedo, E. Galeazzo, H. E. M. Peres, P.Hidalgo, N. Peixoto, J. C. Rubim, Integrated sensors and Microsystems for biological and environmental applications, *phys. stat. sol. (c)* 1, S125– S132 (2004).
- [51] R. Angelucci, A. Poggi, L. Dori , G.C. Cardinali, A. Parinisini, G. Pizzochero, F. Trifiro, F. Cavani, C. Critelli, L. Boarino, Porous silicon layer permeated with Sn-V mixed oxides for hydrocarbon sensor fabrication, *Thin Solid Films* 297, 43-47 (1997).
- [52] V. Polishchuk, E. Souteyrand, J.R. Martin, V.I. Strikha, V.A. Skryshevsky, A study of hydrogen detection with palladium modified porous silicon, *Analytica Chemica Acta* 375, 205-210(1998).
- [53] R. Angelucci, A. Poggi, L. Dori, G.C. Cardinali, A. Parinisini, A. Tagliani, M. Mariasaldi, F. Cavani, Permeated porous silicon for hydrocarbon sensor fabrication, *Sensors and Actuators* 74, 95-99(1999).

- [54] A.V. Tadeev, G. Delabouglise, M. Labeau, Sensor properties of Pt doped SnO<sub>2</sub> thin films for detecting CO, *Thin Solid Films* 337, 163-165(1999).
- [55] C. Baratto, E. Cominia, G. Faglia, G. Sberveglia, G. Di Franciab, F. De Filippob, V. La Ferrarab, L. Querciab, L. Lancellottic, Gas detection with a porous silicon based sensor, *Sensors and Actuators B* 65, 257– 259(2000).
- [56] W. Zhang, E.A. deVasconcelos, H.Uchida, T.Katsube, A study of silicon Schottky diode structures for NO<sub>x</sub> gas detection, *Sensors and Actuators B* 65, 154-156(2000).
- [57] C. Baratto, G. Faglia, E. Comini, G. Sberveglia, A. Taroni, V. La Ferrara, L. Quercia, G. Di. Francia, A novel porous silicon sensor for detection of sub-ppm NO<sub>2</sub> concentrations, *Sensors and Actuators B* 77, 62-66(2001).
- [58] H. Arwin, G. Wang, R. Jansson, Gas sensing based on ellipsometric measurement on porous silicon, *Phys. Stat. Sol. (a)* 197, 518–522 (2003).
- [59] C. Dücso, M. Adam, P. Fürjes, M. Hirschfelder, S. Kulinyi, I. Bársony, Explosion-proof monitoring of hydrocarbons by mechanically stabilised, integrable calorimetric microsensors, *Sensors and Actuators B* 95, 189- 194(2003).
- [60] V.G. Litovchenko, T.I. Gorbanyuk, V.S. Solntsev, A.A. Evtukh, Mechanism of hydrogen, oxygen and humidity sensing by Cu/Pd-porous silicon–silicon structures, *Applied Surface Science* 234, 262–267(2004).



# CHAPITRE 5

*Etude et réalisation de capteurs  
de gaz*

## INTRODUCTION

Le silicium poreux a suscité une grande attention comme matériau appliqué aux détecteurs.

Par définition, le silicium poreux est un matériau constitué d'un mélange de silicium et de vide. Le diamètre des pores et l'épaisseur du silicium entre les pores peuvent varier de quelques dizaines d'angströms à quelques microns. De sa nature, le silicium poreux présente une grande surface spécifique, ce qui le rend plus réactif que le silicium massif.

L'intérêt croissant pour l'environnement dans la prévention de la pollution en particulier, est devenu ces dernières années un facteur clé dans le développement de l'industrie.

Due à la grande particularité de la surface du silicium poreux, ce dernier est le candidat potentiel pour détecter les gaz et l'humidité.

Le silicium poreux peut être préparé par voie électrochimique «etching» de p-Si ou n-Si dans l'acide fluorhydrique.

La difficulté et en même temps la clé de l'application est la modification et le contrôle chimique de la surface de ce matériau.

Plusieurs articles parus dans la littérature traitant des propriétés de détection du silicium poreux ; quelques uns proposent de contrôler les variations des propriétés électriques du silicium poreux causées par quelques substances chimiques gazeuses.

Les principaux paramètres pour l'application d'un capteur de gaz sont la sensibilité, la sélectivité et la stabilité.

La stabilité du silicium poreux est le paramètre le plus difficile à contrôler et pour les deux autres paramètres ils peuvent être relativement bien contrôlés en utilisant des dépôts, ou des couches d'oxydes.

Des résultats très intéressants ont été observés avec  $\text{NO}_2$  à la température ambiante [1,2], et d'autres tel que  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}$  qui répondent à une certaine sensibilité d'une couche de Sn-V oxydée « Sn-O-V » déposée sur du silicium poreux et bien d'autres couches d'oxydes sont proposés afin d'étudier leurs sensibilités vis à vis de certains gaz (tableau1).

Type d'oxyde	Gaz détecté	References
SnO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> S, CH <sub>4</sub>	4-5
TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, O <sub>2</sub>	6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO	17
Cr <sub>1.8</sub> Ti <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	8-9
WO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	10
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>	11-12
Pt-SnO <sub>2</sub>	CO -CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub>	12-13
Pd-SnO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S- NO <sub>2</sub>	14-15-16

*Tableau 1 : Liste partiel de type d'oxyde utilisé pour cibler des gaz bien spécifique pour un environnement de qualité.*

Le silicium poreux permet de nombreuses applications dans des domaines très différents. Nous exposerons dans cette partie les dispositifs réalisés à base de silicium poreux en se basant sur les propriétés électriques de ce dernier, ces propriétés qui dépendent principalement de l'environnement. Nous expliquerons les expériences effectuées et les techniques utilisées et nous donnerons les interprétations des résultats obtenus

Dans notre travail nous avons en premier lieu réalisé un capteur de structure MPS (Métal -silicium poreux -silicium) : soit la structure « Al/SiP/Si-p », qui a confirmée la grande sensibilité de la couche poreuse et nous avons étudié leurs réponses au gaz propane. La stabilité du silicium poreux étant le paramètre le plus difficile à contrôler, en effet le silicium poreux s'oxyde au contact de l'air.

Pour stabiliser le SiP, Gabouze a opté pour une nouvelle approche de détecteur de gaz qui consiste, non pas à déposer une couche d'oxyde sur les pores mais à déposer une couche hydrocarbonée (CH<sub>x</sub>) à la surface de ce dernier [17]. Ce capteur de structure « Al/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » a répondu à plusieurs gaz [18].

Nous avons réalisé des capteurs de gaz de structure « Al/CHx/SiP/p-Si », et nous nous sommes intéressées à la détection du gaz propane, qui a une grande importance dans l'industrie.

Plusieurs caractérisations électriques de notre structure ont été étudiées afin de vérifier la règle connue des six « S » des détecteurs : Sensibilité (Sensitivity), Sélectivité (Selectivity), réponse rapide (Speed of response), Stabilité (Stability), la taille/ la forme (Size/Shape) et le coût (\$/cost).

Les résultats montrent que les caractéristiques courant-tension et capacité tension sont modifiées par la réactivité du gaz sur la surface CHx/Silicium Poreux

Il est important de signaler que le capteur donne une variation de courant sous une tension de 10-1000 mV et peut détecter des quantités de 100 ppm à 1700 ppm de gaz (volume de la cellule =  $1,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) ce qui démontre sa grande sensibilité. Les résultats obtenus montrent que le capteur de structure « Al/CHx/SiP/p-Si » donne une réponse électrique en présence du gaz propane. Ce comportement est semblable aux résultats observés pour les gaz éthylène, éthane et [19, 20, 21]. De plus, le capteur peut fonctionner à de faibles tensions de 10-1000 mV, ce qui démontre sa grande sensibilité. Cependant, on n'observe aucune variation pour l'oxygène.

Afin de pouvoir détecter l'oxygène, nous avons réalisé un nouveau capteur en déposant une fine couche de palladium sur la couche CHx. Plusieurs caractérisations électriques et autres de notre structure « Al/Pd/ CHx /SiP/p-Si » ont été étudiées afin de vérifier la règle connue des six « S » des détecteurs et nous avons exposé notre nouveau capteur à d'autres environnement gazeux (hydrogène et propane).

## I DETECTION DE GAZ PAR LE SIP : CAPTEUR « Al/SiP/p-Si »

### I.1 PREPARATION DES CAPTEURS

Le silicium poreux a été élaboré par voie électrochimique de p-Si de résistivité  $1 \Omega\text{cm}$ , l'électrolyte a été préparé en additionnant 50% volume d'éthanol à 50% volume d'acide fluorhydrique HF aqueux. La densité de courant et le temps d'anodisation ont été variés de façon à obtenir une porosité de 40 à 85% et une épaisseur de la couche poreuse variante de 1 à  $15 \mu\text{m}$ .

Les capteurs réalisés sont de  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  (figure V-1), un contact métallique a été réalisé par un dépôt d'aluminium pur 99.99% d'Al par évaporation thermique sous vide sur les bordures de l'échantillon d'une largeur de  $250 \mu\text{m}$ .

Les caractérisations électriques courant-tension  $I(V)$ , capacité-tension  $C(V)$ , ont été mesurées dans un environnement de propane, contrôlées par un potentiostat et une détection synchrone et également par un EG&G model 410 C-V Plotter impedance meter pour la mesures de capacités

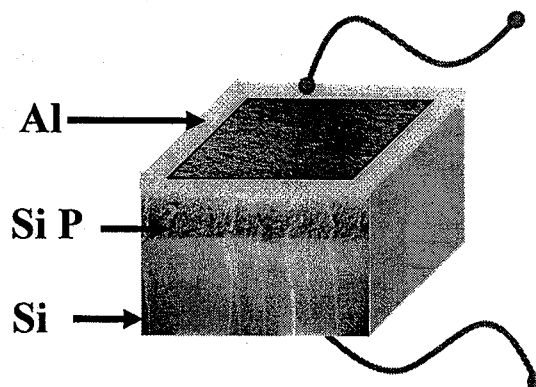


Figure V-1 : Schéma de la structure du capteur « Al/SiP/p-Si »

Dans nos travaux nous avons utilisé trois gaz, le propane, l'hydrogène et l'oxygène.

On a opté pour des gaz réducteurs (l'hydrogène, propane) et un gaz oxydant (l'oxygène).

- **Le propane : C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>**

Gaz inflammable, le risque majeur sur le plan santé est l'attaque du système nerveux et la difficulté de respiration. Une courte ou longue exposition à ce gaz peut causer : des nausées, vomissement, battements du cœur irréguliers, maux de tête, des symptômes d'ivresse, désorientation, suffocation, convulsion, coma.

- **L'hydrogène : H<sub>2</sub>**

Extrêmement inflammable. Beaucoup de réactions peuvent causer l'incendie ou l'explosion. L'hydrogène peut être absorbé dans le corps par inhalation. Les concentrations élevées de ce gaz peuvent causer un environnement en oxygène déficient, donnant des maux de tête, des sifflements dans des oreilles, des vertiges, des somnolences, des pertes de connaissance, des nausées, des vomissements.

- **L'oxygène : O<sub>2</sub>**

Il est d'un grand intérêt parcequ'il est l'élément essentiel dans les processus respiratoires de la plupart des cellules vivantes et dans les processus de combustion. C'est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Presque un cinquième d'air (en volume) est de l'oxygène.

Chaque être d'humain a besoin d'oxygène pour respirer, mais si l'homme est exposé pendant longtemps à de grandes quantités d'oxygène, des dommages aux poumons peuvent se produire. La respiration de l'oxygène 50-100% à pression normale par périodes prolongées endommage le poumon.

**I.2 CARACTERISATION ELECTRIQUES DU DISPOSITIF « Al/SiP/p-SI »**

Le silicium poreux (SiP) présente un élément capteur attractif dans la détection de plusieurs gaz. Les variations électriques et optiques causées par quelques substances chimiques gazeuses sont dues à sa grande particularité de surface [20, 21, 22], qui fait de lui un candidat potentiel pour la détection de gaz et de l'humidité [23, 24, 25, 26].

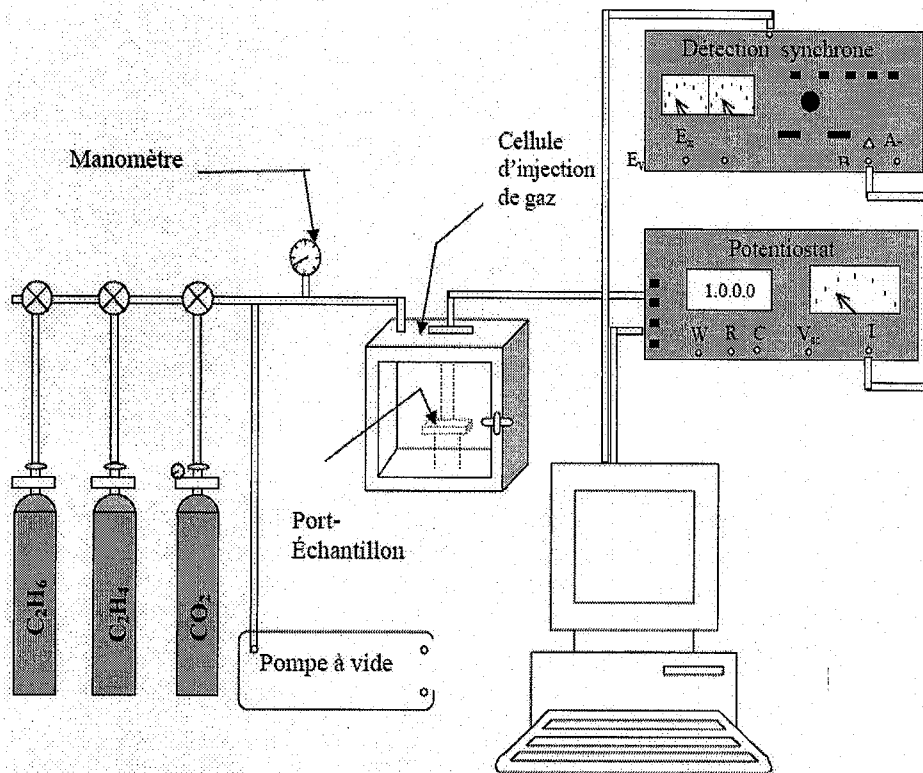
Il s'agit d'un matériau constitué d'un mélange de silicium et de vide. Le diamètre des pores et l'épaisseur du silicium entre les pores peuvent varier de quelques dizaines d'angströms à quelques microns. L'introduction de gaz dans une structure SiP provoque un changement de ses propriétés électriques et optiques (la conductance, la capacitance, la photoluminescence, etc...). Un équipement électronique simple peut être réalisé pour mesurer ces variations [23].

***I.2.1 Dispositifs de la caractérisation électriques*****▪ Caractéristiques courant-tension :**

Pour obtenir la caractéristique courant-tension on impose une gamme de tension à l'aide d'un potentiostat. Les caractéristiques  $I(V)$  sont tracées directement grâce à un logiciel (Lab-View) Installé sur un ordinateur.

**▪ Caractéristiques capacité-tension :**

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



*Figure V-2 : Dispositif de la manipulation de capteur de gaz.*

Nous avons utilisé le dispositif de manipulation et de détection de gaz réalisé au sein de l'UDTS « équipe de N Gabouze ». Ce dispositif permet plus de souplesse dans l'acquisition, le traitement et l'analyse des données (voir figure 2). Dans ce dispositif, des détecteurs à une pression et à une température données permettent à l'utilisateur d'étudier l'influence de l'environnement sur le comportement des capteurs.

Dans notre travail on s'intéresse au changement des propriétés électriques du SiP lors de l'introduction d'un gaz.

Les résultats obtenus, nous ont révélés que chaque détecteur réagit de manière différente, il est en fonction du gaz auquel il est exposé et fonction de la nature de la couche poreuse formée sous différentes conditions de tension et de temps d'anodisation.

Les différentes conditions de formation des échantillons de silicium poreux sont reportées en « annexe ».

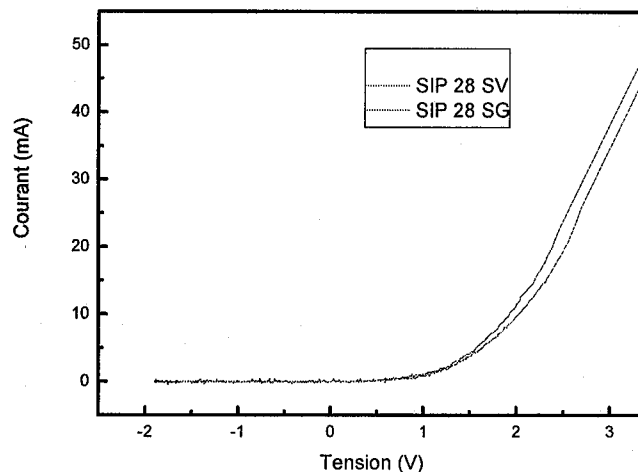


**I.3 CARACTERISATION I (V) : COURANT-TENSION**

Plusieurs caractérisations  $I(V)$  ont été mesurées, dans l'environnement gazeux pour évaluer la réponse et la sensibilité de notre structure « Al/SiP/p-Si ». La mesure du courant a été prise de -2V à +5V.

Le changement de l'allure de la courbe  $I(V)$  de nos diodes sous vide par rapport à celles obtenues dans une atmosphère d'un gaz connu nous permet de déduire qu'il y a réellement détection de ce gaz.

Parmi les courbes obtenues lors de la caractérisation  $I(V)$  de nos différentes diodes, nous avons pris à titre d'exemple la diode de structure « Al/SiP(28)/p-Si » pour mettre en évidence la variation du courant sous vide et sous l'effet du gaz propane.



*Figure V-3 : Caractéristique courant-tension d'une structure Al/SiP28/p-Si Pour le gaz propane à 500 ppm*

L'allure d'une courbe de L'allure des courbes de caractérisation  $I(V)$  de nos détecteurs ressemble à celle d'une diode Schottky et obéit à l'équation :

$$J = J_0 \left[ \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] \tag{Eq. V-1}$$

Où :  $J_0$  est la densité de courant de saturation

$q$  : charge de l'électron et  $k$  : constante de Boltzmann.

Il est à noter que l'allure de la courbe  $I(V)$  sous gaz n'a pas été changée, le comportement redresseur a été remarqué dans les deux cas.

Nous avons calculé la variation de courant relative  $\Delta I(I_{\text{vide}} - I_{\text{gaz}})$  en fonction de la polarisation pour les gaz étudiés.

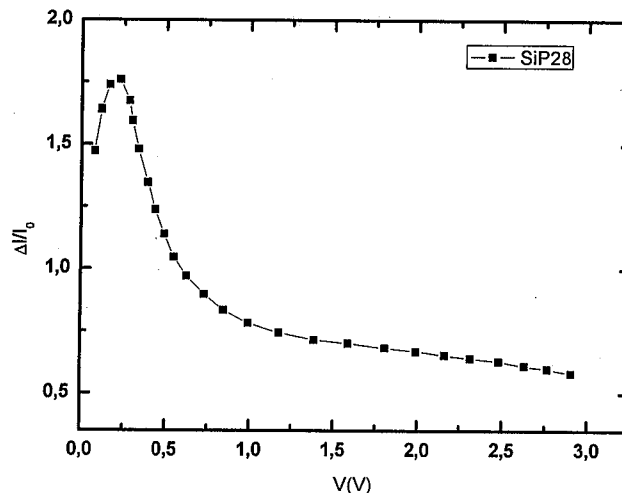
Pour une tension de 2,0 V, en polarisation directe nous avons une variation de courant :  $|\Delta I| = 1,75 \text{ mA}$ .

La variation obtenue est importante de l'ordre du mA si on la compare aux variations obtenues dans la littérature [24, 25] qui sont de l'ordre du micro ou du nanoampère.

L'exposition de la structure aux gaz n'a pas changée l'allure de la caractéristique  $I(V)$  mais seulement la magnitude du courant à une tension fixe.

Ce qui est important, c'est qu'une fois que le gaz est dégagé de la cellule, le courant récupère rapidement sa valeur initiale.

La figure suivante, montre la sensibilité du capteur  $\frac{|\Delta I|}{I_0}$  en fonction de la tension  $V$ , pour le gaz propane à une pression de 500 ppm. On observe que pour de faible tension de polarisation, on a une grande sensibilité.

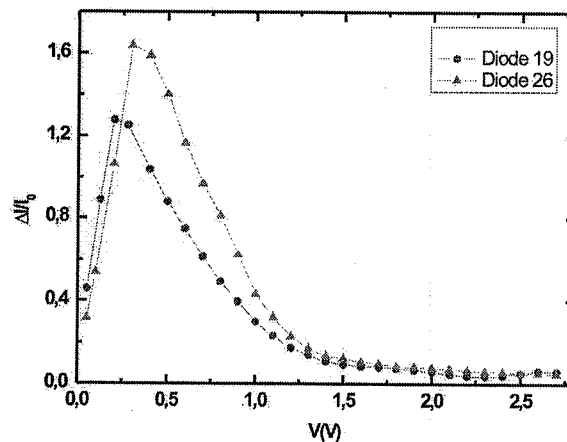


**Figure V-4 :** Sensibilité du capteur de structure Al/SiP28/p-Si pour le gaz propane à 500ppm

La sensibilité maximale est notée à la tension de 0,23 V. Ces résultats indiquent que le capteur peut fonctionner à de faibles tensions de polarisation.

### Influence de la porosité sur la sensibilité des capteurs

Afin de visualiser l'influence de la porosité sur la sensibilité de nos capteurs, nous avons tracé la sensibilité de deux capteurs : diodes SiP 19 et SiP 26 ayant respectivement des porosités de 72% et 62% (voir figure V-5).



*Figure V-5 : Sensibilité des diodes SiP19, SiP26 en fonction de la tension et de la porosité, à une pression de gaz de 500 ppm.*

Nous constatons que la porosité de notre couche nanoporeuse influe sur l'intensité de la sensibilité, ainsi que sur la tension correspondante au maximum de la sensibilité.

Dans tous les cas la sensibilité est maximale pour les basses tensions.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

DIODE	V max (V)	( $ \Delta I  / I_0$ )
Diode SiP 19	0.20	1.27
Diode SiP 26	0.30	1.63

*Tableau 1 : Influence de la porosité sur la variation du courant relatif pour 500ppm de propane.*

Des résultats obtenus, on déduit que les conditions optimales de l'élaboration du silicium poreux pour avoir le maximum de sensibilité sont les conditions de la diode SiP 26, qui sont :

Densité du courant d'anodisation :  $J = 50 \text{ mA/cm}^2$  pendant un temps d'attaque  $t = 2 \text{ min}$ .

Ces conditions seront prises en considération pour toutes les structures de capteurs réalisés à base de silicium poreux.

Les variations des propriétés électriques causées par quelques substances chimiques gazeuses sont dues à la grande surface spécifique du SiP [26, 27, 28], qui fait de lui un candidat potentiel pour la détection des gaz et de l'humidité.

L'utilisation de couches poreuses dans la détection de gaz nécessite aujourd'hui de surpasser la simple maîtrise de la porosité dans les couches de SiP, pour s'intéresser aux caractéristiques physico-chimiques liées à la dimension des pores et à leur structuration. En effet les propriétés fonctionnelles des couches poreuses dépendent de plusieurs caractéristiques (dimension des pores, volume poreux, connectivité, épaisseur) qui ont un effet direct sur le comportement avec l'interaction de la phase gazeuse.

La surface du silicium est très réactive du fait de la présence d'une liaison non saturée sur chaque silicium. Ce sont les liaisons pendantes (dangling bonds, Si-H). Elles réagissent avec les molécules du gaz introduit [29, 30]. Ces molécules s'adsorbent. En effet en mettant une couche poreuse en présence d'un gaz réactif ; il apparaît alors le processus d'adsorption.

## Adsorption

L'adsorption est donc un mélange de molécules piégées directement à la surface de la couche adsorbante et à l'intérieur des pores de la couche. Deux processus d'adsorption peuvent être distingués : adsorption physique et adsorption chimique [31, 32].

### Adsorption physique

Aussi appelée adsorption van der Waals. Elle est causée par des forces d'interaction moléculaires (pas de liaison chimique entre les molécules et la surface ni d'échange d'électrons entre les deux composants).

### Adsorption chimique

Elle implique le transfert d'électrons entre le solide et le gaz, ce qui conduit à la formation d'un composé chimique entre le solide et les couches supérieures de molécules adsorbées. Dans ce cas, les électrons sont échangés entre le gaz adsorbé et la surface. La structure électronique du gaz est perturbée de façon assez importante tandis que celle de la surface l'est dans une moindre dimension.

Une molécule peut être adsorbée physiquement et chimiquement sur la même surface, elle sera d'abord adsorbée physiquement puis cette adsorption sera convertie en une adsorption chimique.

L'adsorption est réversible, les molécules pouvant être désorbées sans baisser la pression. Cette adsorption intervient sous l'effet des mêmes forces qui sont responsables de la condensation d'un liquide en gaz et la chaleur d'adsorption physique est du même ordre de grandeur que celle de condensation. Le phénomène d'adsorption n'est souvent important que pour les gaz en dessous de leurs températures critiques (les vapeurs). Un gaz adsorbé chimiquement est difficile à ôter et sa désorption s'accompagne de modifications chimiques.

On suppose que l'adsorption chimique se limite à des monocouches. Par contre l'adsorption physique est formée de multicouches adsorbées à la surface d'une couche adsorbée chimiquement. L'adsorption chimique est lente et nécessite la présence d'une énergie d'activation. Ainsi, une couche d'abord adsorbée physiquement peut lentement réagir de façon chimique avec la surface du solide. A basse température, l'adsorption chimique est si lente, que, pratiquement, il n'y a que de l'adsorption physique, tandis qu'à haute température, l'adsorption physique est faible à cause de la faible énergie d'adsorption et seule l'adsorption chimique a lieu.

Les premières études sur l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide sont celles de Langmuir.

La théorie de Langmuir suppose que les molécules de gaz adsorbées n'interagissent pas avec la surface et que cette dernière se couvre progressivement d'une monocouche.

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface libre et à la pression.

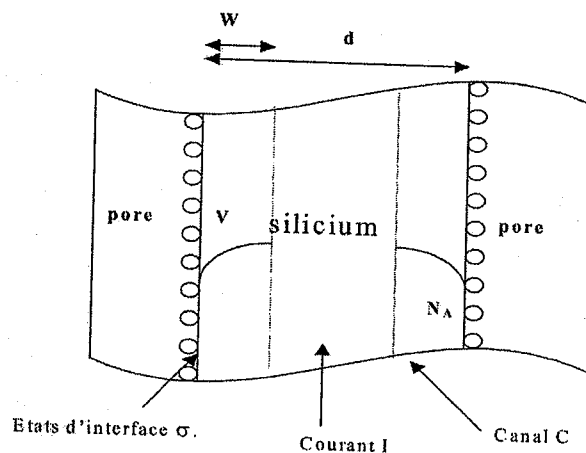
Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux reposent sur la présence de pores qui exercent sur toutes les molécules situées dans leur environnement immédiat une attraction dont la force dépend entre autres de la taille des pores, de leur géométrie, de leur connectivité mais aussi du nombre et de la nature des sites actifs présents à leur surface. Cette propriété remarquable est en fait le candidat potentiel pour le piégeage, avec des applications multiples dans de nombreux domaines tels que la protection de l'environnement [33, 34].

Plusieurs approches ont été proposées pour expliquer la variation du courant sur les caractéristiques  $I(V)$  en présence du gaz. Une des approches est celle qui suppose une condensation du gaz dans les pores. Cependant cette explication a été écartée.

Stievenard [35] propose que la conductivité soit régie par la densité de charges piégées à l'interface. Le mécanisme de réponse de courant peut être expliqué par les propriétés de transport électriques dans notre structure et par la réaction de transfert de charge qui se produit pendant l'adsorption sur la surface SiP.

### Modèle de D. Stievenard (1995)

D. Stievenard [35] a mis au point un modèle afin d'expliquer le piégeage des particules par la surface du silicium poreux. Cette interprétation est représentée sur la figure ci-dessous.



*Figure V- 6 : Schéma représentatif du potentiel existant entre deux pores*

La partie centrale du schéma représente une cristallite de silicium entre deux pores adjacents.

A l'interface entre Si et le pore, il existe une fine couche d'oxyde avec des états d'interface associés de densité superficielle de charges  $\sigma$  (cm<sup>-2</sup>).

Le champ électrique correspondant E est donné par :

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{Eq. V-2})$$

Où  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide et  $\epsilon_r$ , celle du silicium.

Le piégeage des charges par les états de surface va créer une zone de déplétion de largeur W dans le silicium, ce qui, en supposant une symétrie parfaite, crée un canal central de largeur  $(d - 2W)$ .

L'application d'une tension  $V$  à la jonction met les porteurs en mouvement dans ce canal et donc, le courant sera modulé par la valeur de  $W$ . La relation entre la densité de charge  $\sigma$  et la concentration des dopants  $N_A$  est donnée par :

$$W = \frac{\sigma}{N_A} \quad (\text{Eq. V-3})$$

Le courant qui passe dans le canal  $C = d - 2W$ , dépend par conséquent de la densité  $\sigma$ .

Le rôle des molécules du gaz condensé dans les pores est la passivation des liaisons pendantes probablement par l'intermédiaire d'un mécanisme d'écrantage électrostatique des pièges [8], ce qui diminue la densité effective  $\sigma$  et donc réduit l'épaisseur de la zone de déplétion  $W$  et augmente la largeur du canal  $C$ .

### **Conclusion**

Nous avons fabriqué un dispositif de détection à base de silicium poreux de structure de Al/silicium poreux/silicium. On a constaté que le capteur de structure MPS (Métal-silicium poreux-silicium), a confirmée la grande sensibilité du silicium poreux au propane.

La stabilité du silicium poreux étant le paramètre le plus difficile à contrôler, en effet le silicium poreux s'oxyde au contact de l'air.

Pour le stabiliser, on a opté pour une nouvelle approche de détecteur de gaz introduite par Gabouze qui consiste, non pas à déposer une couche d'oxyde sur les pores mais à déposer une couche hydrocarbonée (CHx) à la surface de ce dernier [17]. Ce capteur de structure « Al/CHx /SiP/p-Si » a répondu à plusieurs gaz [18].



## **II DETECTION DE GAZ PAR UN CAPTEUR DE STRUCTURE « Al/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si »**

### **II.1 INTRODUCTION**

Le silicium poreux a été élaboré par voie électrochimique de p-Si de résistivité 1  $\Omega\text{cm}$ , l'électrolyte a été préparé en additionnant 50% volume d'éthanol à 50% volume d'acide fluorhydrique HF aqueux. La densité de courant et le temps d'anodisation ont été variés de façon à obtenir une porosité de 40 à 85% et une épaisseur de la couche poreuse variante de 1 à 15  $\mu\text{m}$ .

Le silicium poreux est recouvert d'une couche hydrocarbonée (CH<sub>x</sub>), déposée par plasma du méthane créé dans un réacteur triode à RF 13.5 MHz, synchronisé sous atmosphère d'argon sur la surface du SiP.

### **II.2 DEPOT DE LA COUCHE CH<sub>x</sub> PAR PULVERISATION CATHODIQUE RF**

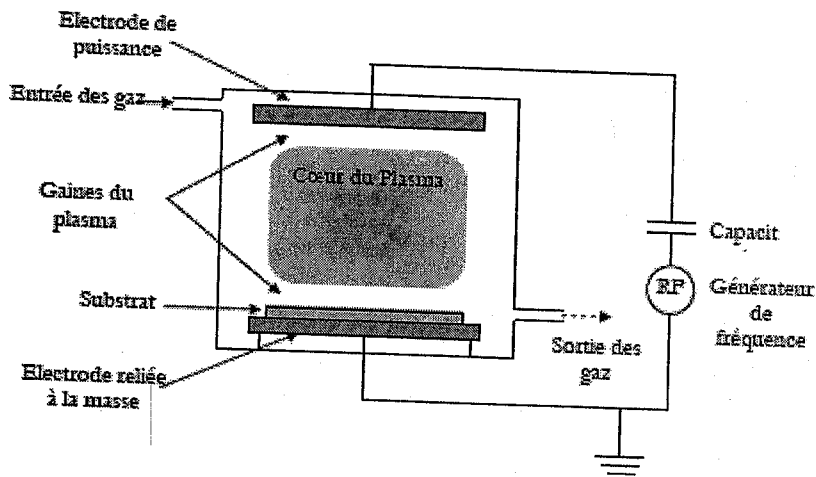
#### **Définition d'un plasma**

Par définition un plasma est un gaz partiellement ionisé. En pratique il est généré par l'application d'un champ électrique à une enceinte de gaz, ou une décharge électrique est produite. Durant cette décharge, l'énergie introduite est transférée aux électrons qui peuvent exciter, dissocier et ioniser les molécules du gaz. Ce gaz partiellement ionisé est constitué de particules chargées négativement et positivement (électrons et ions) ainsi que de particules neutres (atomes, molécules et radicaux).

#### **Le dépôt d'hydrocarbure par plasma radiofréquence (RF)**

Un réacteur à décharge radiofréquence est généralement constitué d'une électrode interne reliée à un générateur radiofréquence ( $f < 1000 \text{ MHz}$ ) par l'intermédiaire d'un système d'accord d'impédance et d'une autre électrode reliée à la masse.

L'échantillon est placé sur une des électrodes et le gaz est ionisé par la présence d'un champ électrique radiofréquence. La figure suivante représente un schéma de réacteur à décharge radiofréquence.



*Figure V-7 : Schéma d'un réacteur à décharge radiofréquence. Dans ces réacteurs la fréquence couramment employée est de 13.56 MHz.*

### Dispositif expérimental

Le plasma utilisé pour le dépôt de la couche  $CH_x$  est produit sous l'effet de la dissociation d'un mélange gazeux (Argon et Méthane) par collisions inélastiques entre les molécules du gaz et des électrons accélérés par un champ électrique [36, 37, 38, 39]. Le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation de couches de  $CH_x$  est représenté par une coupe longitudinale illustrée sur la figure V.8. Il est constitué d'une enceinte de forme cylindrique qui représente le corps principal du réacteur à l'intérieur duquel se disposent parallèlement deux électrodes planes séparées par une distance réglable à volonté.

L'introduction des échantillons s'effectue par une ouverture située dans la partie supérieure qui est constituée d'une flasque à laquelle est fixée l'électrode porte cible.

Des caches (anneaux de garde) entourent les deux électrodes à une distance de 2mm environ et sont reliés à la terre, délimitant ainsi les surfaces utiles des électrodes.

Sur les parties latérales du corps cylindrique des ouvertures servent à l'introduction de gaz par l'intermédiaire de micro vannes qui permettent un réglage fin du débit et la mesure de pression par des jauges, permettant ainsi un contrôle continu de l'atmosphère qui règne à l'intérieur de l'enceinte. De plus, deux hublots diamétralement opposés sont disposés à mi-hauteur pour un contrôle visuel du processus.

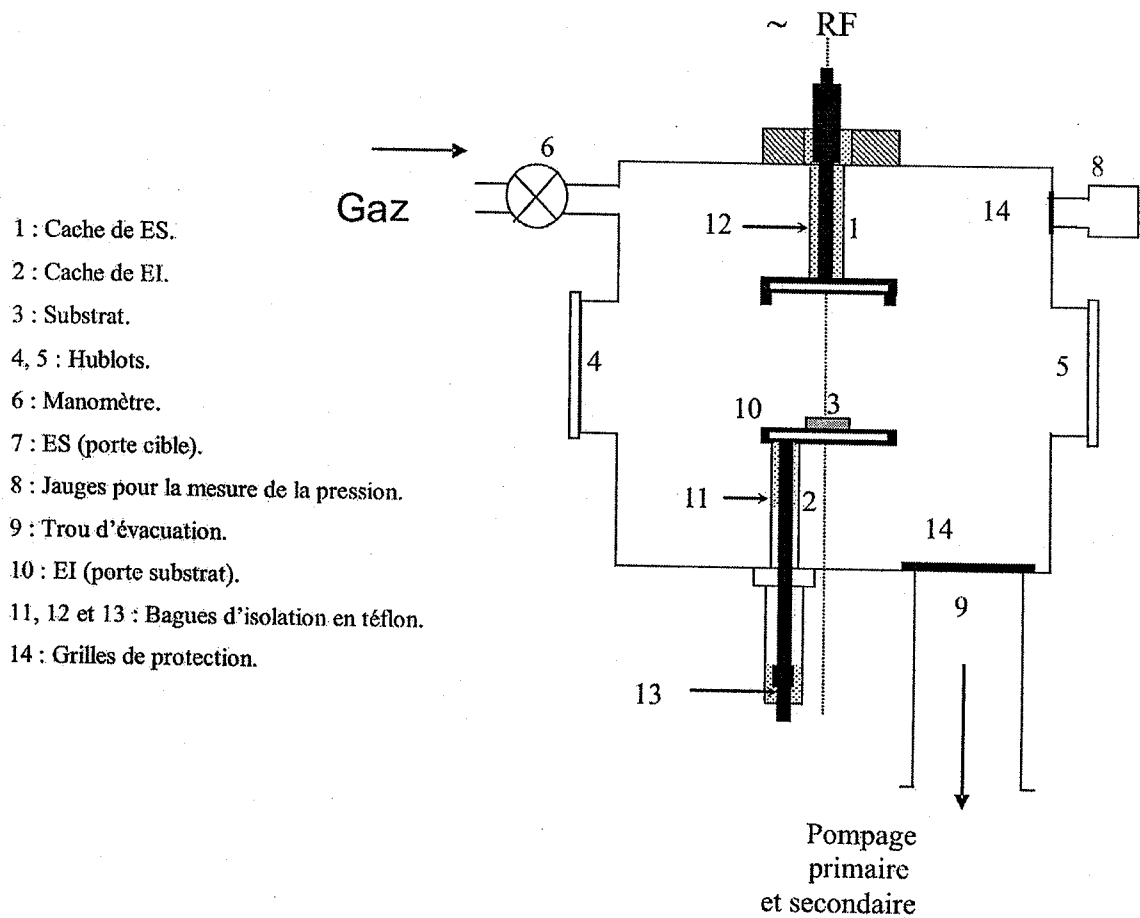
Une pompe primaire à palettes couplée à une pompe secondaire turbo moléculaire, permettent d'atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-5}$  torr. Le groupe de pompage ainsi constitué est relié à l'enceinte de dépôt par une ouverture située sur la flasque inférieure.

Le volume du réacteur est séparé du tube d'évacuation à vide par une grille en acier inoxydable reliée à la masse ainsi qu'à l'enceinte du réacteur. De ce fait on empêche l'expansion de la décharge vers l'intérieur du tube.

L'électrode supérieure est reliée au générateur RF, elle joue le rôle de cathode. L'anode ou bien l'électrode inférieure joue le rôle de porte échantillon qui peut être polarisée, flottante ou à la terre.

Le principe de la méthode est d'établir entre deux électrodes, dont la négative est faite du matériau à pulvériser, une décharge lumineuse. Le matériau est bombardé par les ions positifs accélérés, ceci a pour effet de libérer des atomes qui quittent la cathode et vont se déposer à son voisinage.

La cathode à pulvériser et l'échantillon à recouvrir sont placés commodément dans une cloche à vide en verre analogue à celle de la figure V-8.

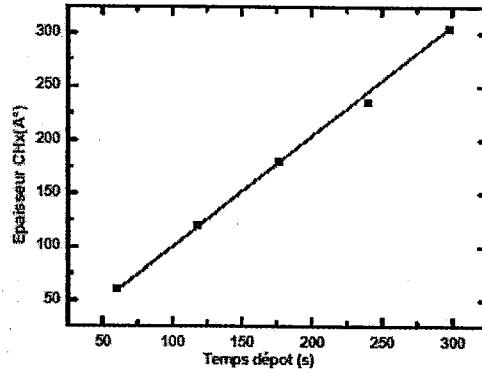


*Figure V-8 : Coupe longitudinale du réacteur de la pulvérisation RF.*

L'échantillon peut être mis directement sur une plaque d'aluminium servant d'anode, mais il est préférable de le poser sur une lame de mica reposant sur une anode en forme de couronne. On évite ainsi de le placer dans un champ électrique intense qui pourrait occasionner des fêlures.

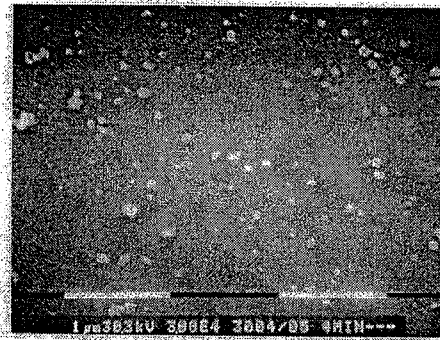
La durée de l'opération est naturellement fonction du résultat cherché, de la tension électrique appliquée et du courant, et aussi de la nature du gaz. La vitesse de dépôt croît avec la mobilité des ions ; elle est maximum pour l'argon, mais il est beaucoup plus commode et pratique surtout d'utiliser l'Hydrogène.

Nous notons que le temps de dépôt d'une minute correspond à une couche d'hydrocarbure  $CH_x$  de 60 Å d'épaisseur (figure V-9), soit une vitesse de dépôt de 60Å°/min.



*Figure V.9 : Épaisseur de la couche  $CH_x$  en fonction du temps de dépôt.*

La figure suivante représente la vue de plan révélée par le microscope électronique à balayage de notre structure  $CH_x/SiP$ .



*Figure V-10 : Vue de face de la structure  $CH_x/SiP$  par MEB.*

En blanc la couche hydrocarbonée ( $CH_3$  et  $CH_2$ ) à l'échelle microscopique, ce qui reste (partie foncée) c'est la surface de notre couche nanoporeuse. Cette vue confirme l'aspect granulaire de notre couche  $CH_x$ .

II.3 REALISATION DU CAPTEUR DE GAZ «AL/CHX/SiP/P-Si»

Structure de notre capteur est Al/CHx/SiP/p-Si (fig.V-11).

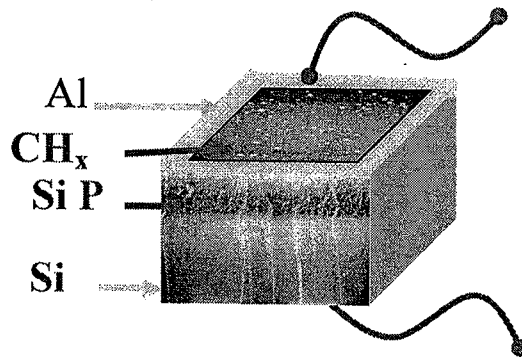


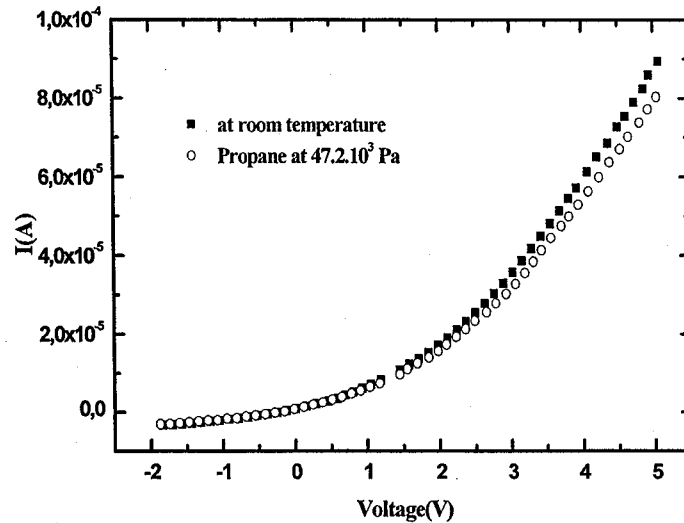
Figure V-11 : Schéma de la structure du capteur de gaz « Al/CHx/SiP/p-Si »

II.4 CARACTERISATION ELECTRIQUES DU CAPTEUR DE STRUCTURE « Al/CHx/SiP/p-Si »

II.4.1 Caractérisation  $I(V)$  courant - tension

Nous devons rappeler que les propriétés de la couche poreuse : la porosité, l'épaisseur et le diamètre des pores qui dépendent des conditions d'anodisation (temps et densité de courant), ainsi que l'épaisseur de la couche CHx induisent des caractéristiques  $I(V)$  bien différentes.

Les caractérisations  $I(V)$  des structures « CHx/SiP/p-Si » sous gaz propane à la pression de 100ppm sont représentées sur la figure V-12, les mesures de courant ont été prises de  $-2\text{ V}$  à  $+5\text{ V}$ . Pour des valeurs de polarisation appliquées inférieures à 1 volt, un facteur d'idéalité de 1,12 a été déterminé, ceci suggère une jonction Schottky.



*Figure V-12 : Caractérisation  $I(V)$  du capteur de structure CHx/PS/p-Si, sous gaz propane de la diode I.*

*Conditions du poreux:  $J=50\text{mA/cm}^2$  et  $t=5\text{min}$ .*

*CHx : Temps de dépôt : 2min ; pression :  $2.10^{-2}\text{Torr}$  ; 20sec cm ;  $P_i=100\text{W}$*

Le mécanisme de la réponse  $I(V)$  peut être expliqué par la propriété de transport électrique dans la structure de diode Al/CHx/SiP/p-Si et par la réaction de transfert de charge qui se produit durant l'adsorption [6].

Il est à noter que l'allure de la courbe  $I(V)$  sous gaz n'a pas été changée, le comportement redresseur a été remarqué dans les deux cas.

Nous avons calculé la variation de courant relative  $\Delta I$  ( $I$  vide -  $I$  gaz) en fonction de la polarisation pour le gaz étudié.

On observe qu'en polarisation directe (tensions positives), la variation du courant  $\Delta I = I - I_0$  où  $I_0$  et  $I$  correspondent respectivement au courant avant et après introduction du gaz, est positive pour le propane.

Pour une tension maximale de  $V = 5V$ , nous avons une variation  $\Delta I = 3,84 \mu A$ . Les meilleures réponses relatives de notre capteur sont obtenues pour les basses tensions.

Pour des tensions supérieures à  $4.5 V$  la variation du courant  $\Delta I = I - I_0$  est constante, montrant que la sensibilité est meilleure aux basses tensions.

La figure V-13, montre la sensibilité du capteur ( $\frac{|\Delta I|}{I_0}$ ) en fonction de la tension  $V$ , pour le gaz propane. On observe que pour de faibles tensions de polarisation, on a une grande sensibilité. En effet le maximum de la sensibilité est de l'ordre de 11% pour une tension de 6 mV.

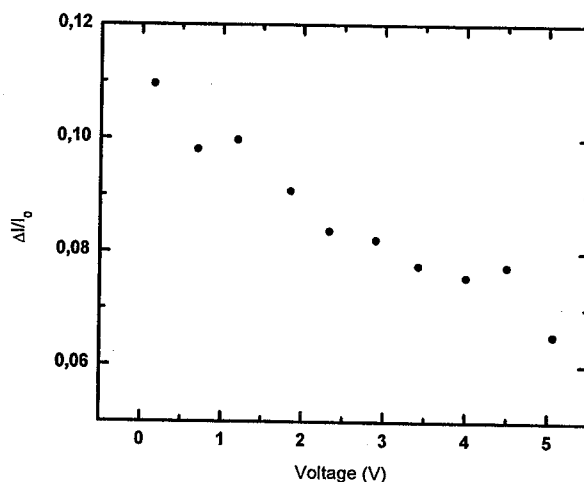
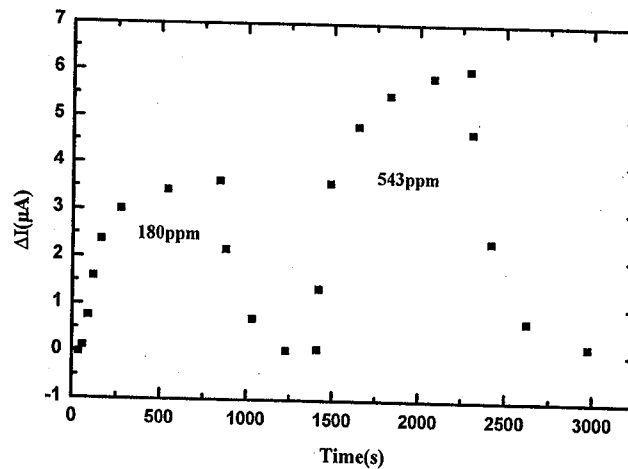


Figure V-13 : Sensibilité du capteur ( $\frac{|\Delta I|}{I_0}$ ) en fonction de la tension  $V$ , pour le propane

Pour le propane «  $\Delta I/I_0 \approx 11\%$  ». Ce résultat peut être expliqué par l'effet stérique des molécules de gaz propane sur la surface  $CH_x/PS$ .





**Figure V.14 :** Réponse dynamique du capteur de structure « CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » pour le propane

La figure V.14 montre la réponse dynamique du capteur pour deux concentrations du gaz propane. Le courant recouvre rapidement et complètement sa valeur initiale. Une importante variation est notée pour les deux concentrations, et le temps de retour est aussi rapide pour les deux concentrations de 180 ppm et 543 ppm.

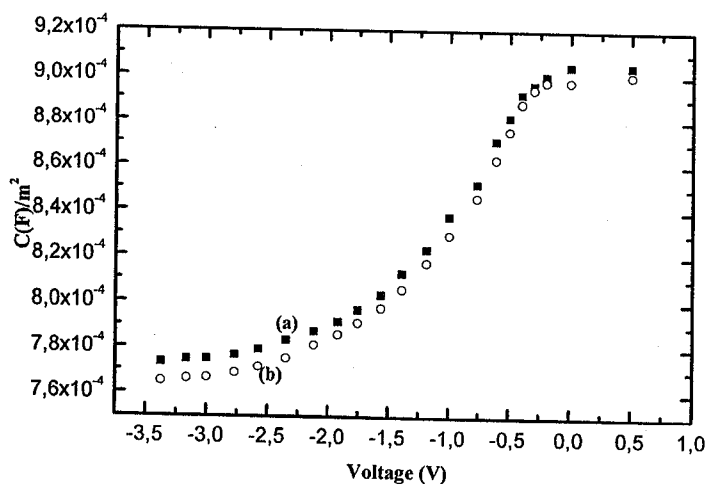
Le temps de réponse est plus grand que le temps de recouvrement, indiquant que le temps de l'adsorption est plus grand que le temps de désorption, du à l'effet stérique de la molécule propane.

A la tension appliquée de 3.05 V, le temps de réponse à la pression de 180ppm est de 350s et le temps de recouvrement est de 130s.

### II.4.1 Caractérisation C(V) : Capacité-tension

La figure (V-15), présente la variation de la capacitance en fonction de la tension C-V à une fréquence de 5 KHz.

Cette figure nous montre que l'échantillon se conduit comme une structure métal-isolant-semi conducteur (MIS) observée par plusieurs auteurs [56, 57].



**Figure V-15 :** Capacité de notre capteur sous vide et sous gaz propane (a) sous la pression  $1.0133 \cdot 10^5$  Pa et (b) sous pression de  $47.2 \cdot 10^5$  Pa.

Les valeurs de la courbe C-V en présence du gaz propane changent. La capacitance de la jonction est déterminée par le déplacement du courant à travers les couches « isolantes ». Le changement de la capacitance électrique peut s'expliquer en terme de variation de la constante diélectrique ou un changement de la concentration des charges dues aux molécules adsorbées au niveau de l'interface CHx/SiP.

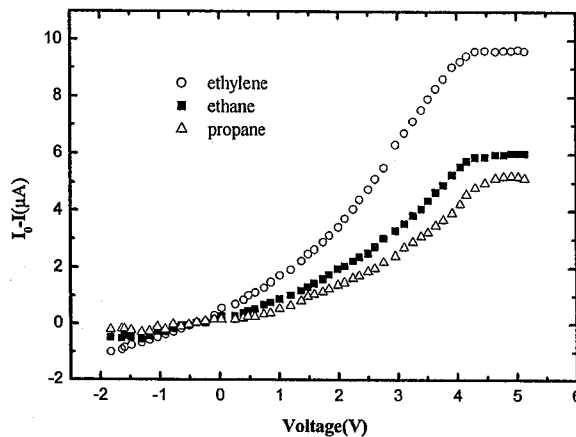
A une tension négative, la capacité décroît avec la tension. Par contre quand le capteur est polarisé positivement on remarque une constance au niveau de la capacité. La variation de la capacité de notre capteur apparaît lors de la polarisation inverse.

### Conclusion :

Le dispositif de détection basé sur la structure « CHx/silicium poreux/silicium » montre un bon comportement redresseur.

Cette propriété, corrélée avec la sensibilité du silicium poreux aux différents environnements gazeux, a été employée pour fabriquer des diodes (hétérojonction) dont les caractérisations courant-tension et capacité-tension ont été modifiées par la réactivité du gaz sur la surface poreuse.

Les travaux menés par N.GABOUZE et son équipe [3,18,19,50] ont montré la sélectivité de ce capteur face à trois gaz de la même famille éthane, le propane et l'éthylène.



**Figure V.16 :** Variation du courant en fonction de tension de polarisation pour trois gaz différents.

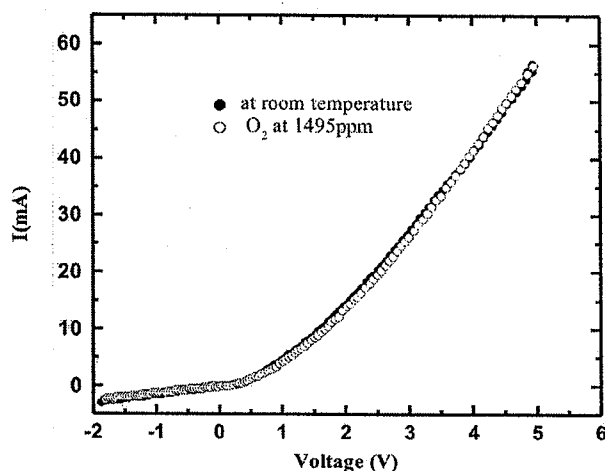
Nous constatons que pour chaque gaz, nous obtenons une variation propre à ce dernier, par exemple pour l'éthane nous avons une variation du courant de l'ordre de 1.03 mA à la tension de 1.25 V.

Pour la même tension on a une variation de 0.65 mA pour le propane.

Pour les trois gaz, la variation du courant augmente avec la polarisation, pour des potentiels supérieurs à 4V, la variation est constante.

De plus, dans les travaux réalisés par N.GABOUZE [3], le capteur a été exposé à différentes pressions d'oxygène, aucune variation notable de courant n'a été signalée pour une tension fixe. Ce qui signifie que ce capteur n'est pas sensible à l'oxygène.

L'interaction de l'oxygène avec le silicium poreux relève d'une grande importance dans l'étude des capteurs de gaz, étant donné que les capteurs sont exposés à l'air libre. La figure V.17, représente la caractérisation  $I(V)$  du capteur sous une pression de 1495 ppm



*Figure V-17 : Caractérisation  $I(V)$  de la structure CHx/PS/p-Si, sous gaz O<sub>2</sub> [3].*

## II.5 CONCLUSION

Les résultats présentés dans ce travail montrent que le capteur de structure CHx/PS/p-Si donne une réponse électrique en présence du gaz propane.

Par ailleurs, ces résultats indiquent que dans nos mesures expérimentales (caractérisations :  $I(V)$ ,  $C(V)$ , ...) l'oxygène de l'environnement ne modifie pas les paramètres, et explique la haute stabilité de la surface CHx/PS.

En effet, on n'observe aucune variation pour l'oxygène. De plus, le capteur peut fonctionner à de faibles tensions de 10-1000 mV, ce qui démontre une grande sensibilité du capteur.

### **III DETECTION DE L'OXYGENE CAPTEUR « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si »**

#### **III.1 INTRODUCTION**

Les ajouts catalytiques parfois qualifiés de « dopants » a retenu beaucoup d'attention pour les applications capteurs de gaz. L'addition de faibles quantités de certains métaux nobles (Pd, Pt,...) améliore de façon remarquable la réponse des capteur vis à vis de certains gaz [40, 41, 42]. Le résultat de la présence d'ajouts catalytiques dépend de la forme chimique (métal ou oxyde), de la quantité ajoutée et de leur microstructure (géométrie et taille). Les dopants métalliques superficiels peuvent agir sur l'interaction de la couche sensible avec l'environnement, au niveau thermodynamique et cinétique [43].

#### **III.2 DOPAGE AU PALLADIUM**

L'amélioration des performances des capteurs par l'ajout de métaux nobles s'est surtout développée dans les années 80. En tête des métaux utilisés, viennent le palladium et le platine. Seiyama [44] et Yamazoe [45] ont montré qu'un dopage au palladium ou platine présente plusieurs avantages par rapport au autres type de dopants (Co, Mn, Ni, Cu, Ru,...).

La sensibilité vis à vis de certains gaz comme CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ... est accrue et un déplacement du maximum de réponse électrique a lieu vers les domaines de basses températures [45,46].

Ces avantages ne peuvent être obtenus que par une très bonne maîtrise de la méthode d'élaboration et de dopage. Le dopage au palladium ou platine peut s effectuer de différentes manières [46].

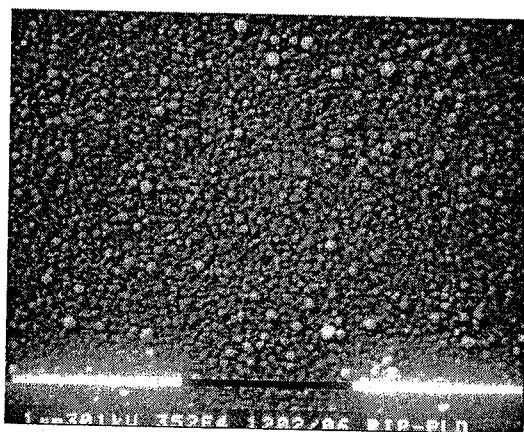
Dans notre travail on a opté pour le dépôt d'une couche mince de palladium de 10 à 15 nm sur la surface de la structure CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si par la méthode de pulvérisation sous vide, déjà décrite précédemment, à la pression de  $1 \times 10^{-6}$  Torr.

### III.2 IMPORTANCE DE LA DETECTION DE L'OXYGENE

De tous les gaz, l'oxygène joue un rôle unique dans notre existence. La nature et la mesure de l'oxygène ont toujours été un défi important pour les scientifiques. Les progrès technologiques modernes dans l'industrie et la médecine sont le résultat d'une demande accrue d'exactitude dans des mesures de l'oxygène. L'application des analyseurs et détecteurs de l'oxygène s'étend de la mesure de l'atmosphère à l'intérieur d'un incubateur contenant un bébé prématuré jusqu'à des rejets de combustion dans les usines et les raffineries chimiques géantes pour assurer une opération sûre et économique.

Afin de visualiser la vue de plan de notre structure « Al/Pd/CHx/SiP/p-Si » au niveau microscopique, nous avons pris une photographie MEB de cette dernière.

La figure suivante montre une vue de plan de notre capteur de structure « Al/Pd/CHx/SiP/p-Si » révélée par le microscope électronique à balayage.



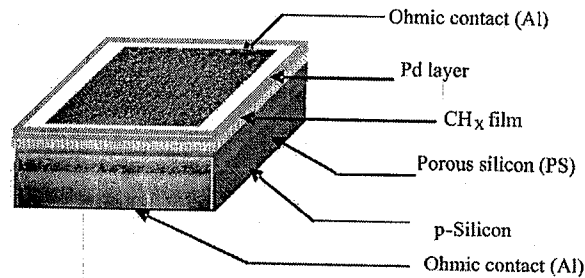
*Figure V-18 : Photographie de la surface de la structure « Al/Pd/CHx/SiP/p-Si » MEB.*

La photographie du MEB de la surface de notre structure confirme l'aspect granulaire de notre fine couche de palladium à l'échelle microscopique. Les agrégats en gris sont des ceux du palladium, la partie en plus sombre représente la surface poreuse.

Au niveau microscopique, la couche de palladium peut être représentée par une couche poreuse.

### II.3 REALISATION DU CAPTEUR DE GAZ «Al/ Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si »

Structure de notre capteur est Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si (figure V-19)



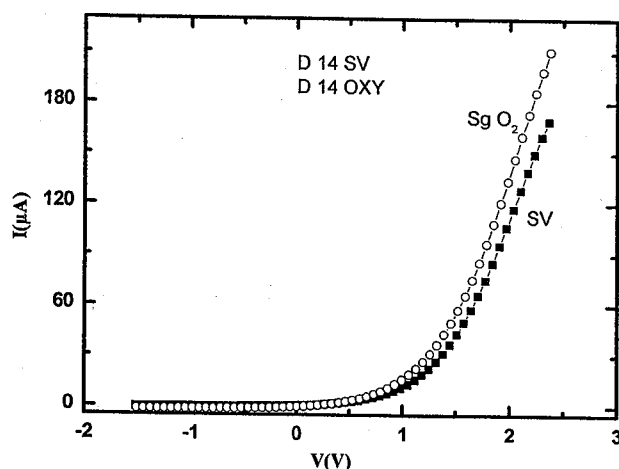
*Figure V-19 : Structure de notre capteur « Al/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si »*

### III.4 CARACTERISATION ELECTRIQUES DU CAPTEUR DE STRUCTURE « Al/PD/CHX/SIP/p-SI »

#### II.4.1 Caractérisation $I(V)$ : courant-tension

Nous devons rappeler que les propriétés de la couche poreuse : la porosité, l'épaisseur et le diamètre des pores qui dépendent des conditions d'anodisation (temps et densité de courant), ainsi que des conditions de dépôt de la couche CH<sub>x</sub> qui déterminent son épaisseur, induisent des caractérisations  $I(V)$  bien différentes.

Les caractérisations  $I(V)$  des structures « CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » sous gaz oxygène sont représentées sur la figure V-20, les mesures de courant ont été prises de -2 V à +5 V.



**Figure V. 20 :** Caractéristique courant tension de la diode D14 sous oxygène à la pression de 700 ppm:

*Diode D14 : Polarisé sous :  $J = 20 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $t = 2 \text{ min}$  et la couche CHx déposée les conditions : Temps de dépôt : 6 min ; pression :  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$  ;  $P_i = 200 \text{ W}$ . Epaisseur de la couche de Pd est de 10 nm*

Il est à noter que l'allure de la courbe  $I(V)$  sous gaz n'a pas été changée, le comportement redresseur a été remarqué dans les deux cas.

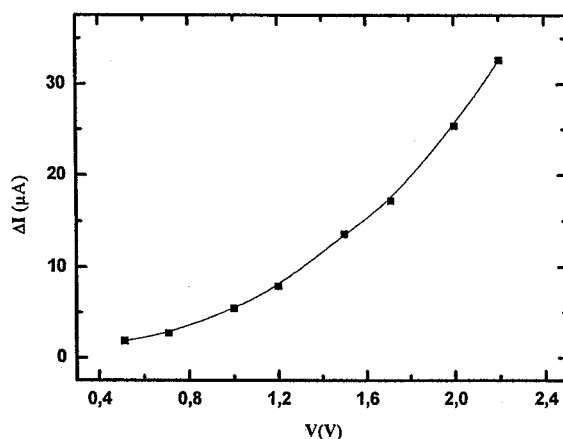
Nous avons calculé la variation de courant relative  $\Delta I (I_{\text{vide}} - I_{\text{gaz}})$  en fonction de la polarisation pour le gaz étudié.

Pour une tension de 2,02 V, en polarisation directe nous avons une variation de courant négative avec :  $\Delta I = 25.4 \mu\text{A}$ . Nous constatons qu'en polarisation inverse nous n'avons aucune variation.

On voit que l'exposition de notre capteur au gaz oxygène donne une variation positive de l'intensité à tension fixe.

La variation obtenue est très importante de l'ordre de  $25 \mu\text{A}$ .  
A la tension de 2 V on a une variation de  $25.34 \mu\text{A}$  (voir figure suivante).



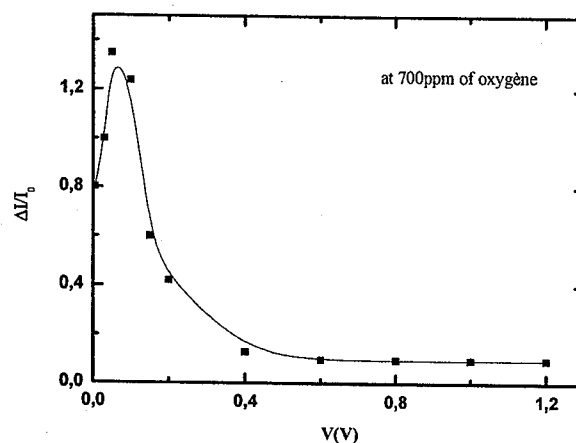


*Figure V-21 : Variation du courant en fonction de la tension de polarisation de la diode D14 sous oxygène à la pression de 700ppm.*

On voit que la variation du courant  $\Delta I$  est fonction de la tension de polarisation pour notre structure Pd/CHx/SiP/p-Si. Le résultat indique clairement la contribution du métal catalyseur dans l'accroissement de la variation du courant. Une des explications de cet effet est que l'oxygène se dissocie en deux atomes O grâce aux propriétés catalysantes du palladium.

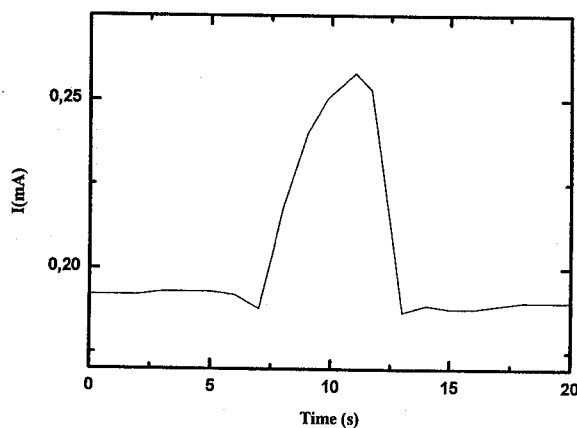
Ces atomes pénètrent à travers la couche de Pd et forment une couche polarisée à l'interface métal/CHx-SiP causant une diminution de la hauteur de la barrière d'énergie à l'interface métal/CHx-SiP.

La figure V.22 montre la sensibilité du capteur ( $|\Delta I| / I_0$ ) en fonction de la tension  $V$ , pour le gaz oxygène. On observe que pour de faible tension de polarisation, on a une grande sensibilité.



**Figure V-22 :** Sensibilité du capteur en fonction de la tension de polarisation.

Cette figure montre un accroissement rapide de la sensibilité avec le potentiel, atteint un maximum  $V = 0.1 V$ , puis décroît d'une manière exponentielle.



**Figure V-23 :** temps de réponse de notre capteur Diode D14

Nous remarquons une grande variation de courant, le courant retrouve rapidement et complètement la valeur initiale. La réponse de notre capteur est 3 s.

II.4.2 Caractérisation  $C(V)$  : Capacité-tension

Les mesures de la capacité sont faites à fréquence constante de 5 KHz. La figure (V-24) nous donne la variation de la capacité en fonction de la tension  $C-V$  à une pression de 700 ppm, montrant que le capteur se comporte comme une structure métal-isolant-semiconducteur (MIS), en accord avec les conclusions de différents travaux [52,58,59].

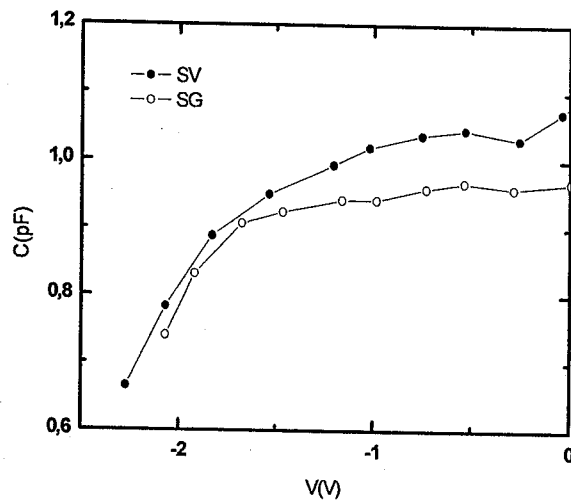


Figure V-24 : Caractéristique capacité- tension de la diode D14 sous oxygène à la pression de 700 ppm et à la fréquence de 5 KHz.

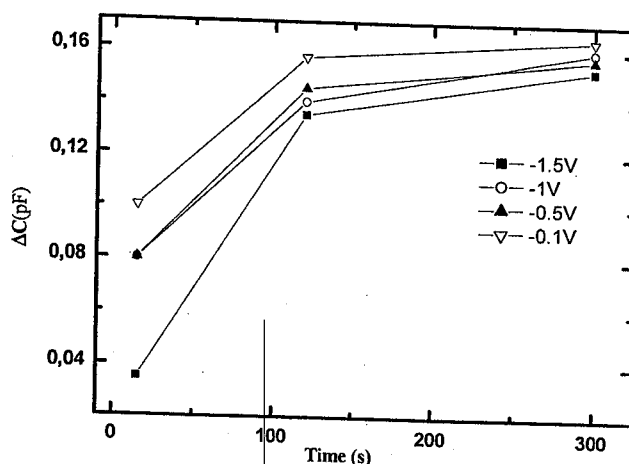
En présence d'Oxygène, nous observons une constance de la capacité entre 0 et  $-1,75$  V ; dans ce domaine la capacité n'est pas influencée par l'oxygène.

Dans le second domaine, les valeurs de la courbe  $C-V$  changent. La capacitance de la jonction est déterminée par le déplacement du courant à travers les couches « isolantes ». Le changement de la capacitance électrique peut s'expliquer en terme d'un changement de la concentration des charges du aux molécules oxygènes adsorbées en surface Pd/CHx .

C'est à la surface (Pd/CHx/PS) que se produit le processus chimique d'adsorption.

Quand notre structure est exposée à l'environnement oxygène, une variation de la capacité est observée en fonction du temps d'exposition de notre structure Pd/CHx/SiP/p-Si.

Nous nous sommes intéressés à cette variation de la capacité pour différentes tensions de polarisation imposées à notre capteur (voir la figure suivante).



**Figure V. 25:** Variation de la capacité de la diode D14 sous oxygène à la pression de 700ppm à la fréquence de 5KHz en fonction du temps d'exposition.

Les résultats montrent que pour toutes les tensions appliquées, la variation de capacité  $C$  augmente avec le temps d'exposition. Ces courbes indiquent qu'une saturation est observée au bout de 120 s.

Ceci indique que notre capteur, exposé à un environnement oxygène se sature au bout de 2 min.

La figure suivante représente la conductance de notre structure exposée au gaz oxygène à la pression de 700 ppm.

On voit que la conductance de notre structure augmente en l'exposant à l'oxygène comme cela a été reporté par Green et al. [53].

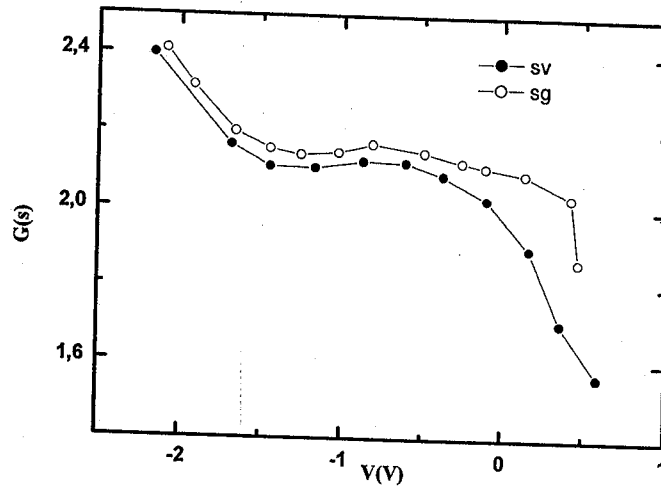


Figure V. 26: La conductance de la diode D14 sous oxygène à la pression de 700 ppm.

La figure suivante représente la variation de la conductance de notre structure exposée au gaz oxygène à la pression de 700 ppm.

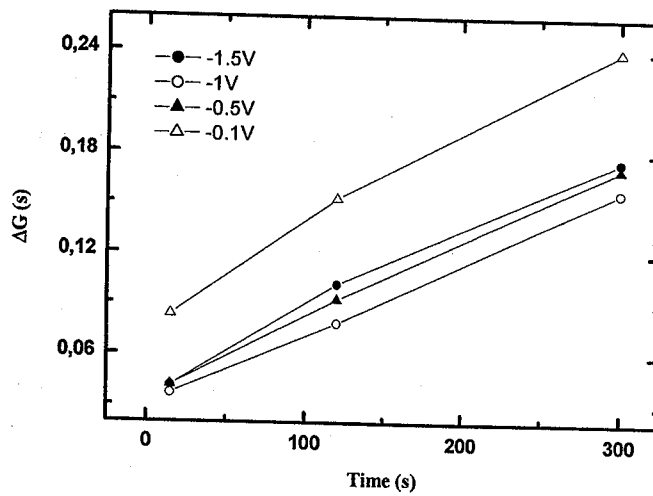


Figure V-27 : Variation de la conductance de la diode D14 sous oxygène à la pression de 700 ppm.

On observe que le recouvrement de la surface de notre capteur montre un accroissement de  $\Delta G$ . Plusieurs auteurs attribuent cela à la diminution de la hauteur de

la barrière d'énergie sous l'effet de l'influence de la formation des ions  $O^{2-}$  et  $O^-$  après exposition de notre structure à l'oxygène.

L'interaction avec l'oxygène de notre capteur de structure « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » se fait par la diminution de la barrière d'énergie qui entraîne une augmentation de la conductivité de notre capteur.

### **III DETECTION DU L HYDROGENE PAR CAPTEUR**

#### **« Al/ Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si »**

#### **III.1 IMPORTANCE DE LA DETECTION DE L'HYDROGENE**

L'hydrogène pourrait être le combustible du future. Si son utilisation comporte des avantages écologiques, elle pose néanmoins des problèmes au niveau de la sécurité.

L'hydrogène est un gaz qui présente de nombreuses applications industrielles. C'est en particulier le carburant le plus prometteur pour des systèmes de type pile à combustibles qui devraient permettre de produire de l'électricité pour des applications fixes ou mobiles en ne rejetant que de l'eau. Si son utilisation comporte des avantages écologiques, elle pose néanmoins des problèmes, en particulier le problème de sécurité.

La réaction entre l'hydrogène et l'oxygène présente un caractère explosif dès que la concentration en hydrogène est comprise entre 4% et 75% dans l'air.

A ce jour, les dispositifs d'alarme pour la détection et la mesure de l'hydrogène sont trop complexes et onéreux pour que l'on puisse les intégrer dans une voiture à hydrogène. Pour cela il est nécessaire de développer des capteurs à hydrogène miniaturisés et efficaces. Nous avons exposé un nouveau capteur à base de silicium poreux de structure « palladium / CH<sub>x</sub> / Silicium poreux » au gaz hydrogène.

La solution de dépôt du Pd a été déjà proposée depuis plusieurs années par Logothetis and al. [51]. Le métal palladium Pd avec un grand taux de pureté (99,99%) est déposé sur la surface de silicium poreux. Ces caractéristiques électriques sont mesurées afin de déterminer sa sensibilité face à l'hydrogène.

## III.2 CARACTERISATION ELECTRIQUES DU CAPTEUR DE STRUCTURE « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si »

### III.2.1 Caractérisation $I(V)$ : courant-tension

Nous devons rappeler que les propriétés de la couche poreuse : la porosité, l'épaisseur et le diamètre des pores qui dépendent des conditions d'anodisation (temps et densité de courant), ainsi que des conditions de dépôt de la couche CH<sub>x</sub> qui déterminent son épaisseur, induisent des caractérisations  $I(V)$  bien différentes. Pour la structure avec palladium l'épaisseur du Pd est importante.

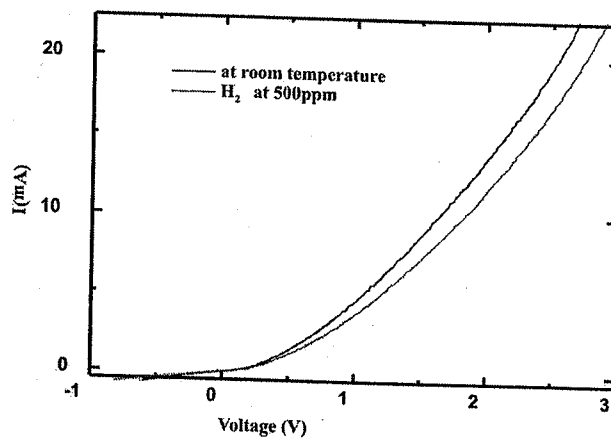
Pour visualiser le rôle de la couche de palladium, nous avons effectué des caractérisations  $I(V)$  de notre capteur « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » et nous la comparons à la variation du même capteur sans couche de palladium soit la structure « Al/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si ».

Les caractérisations  $I(V)$  des structures « Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » sous gaz hydrogène sont représentées sur la figure V-28.

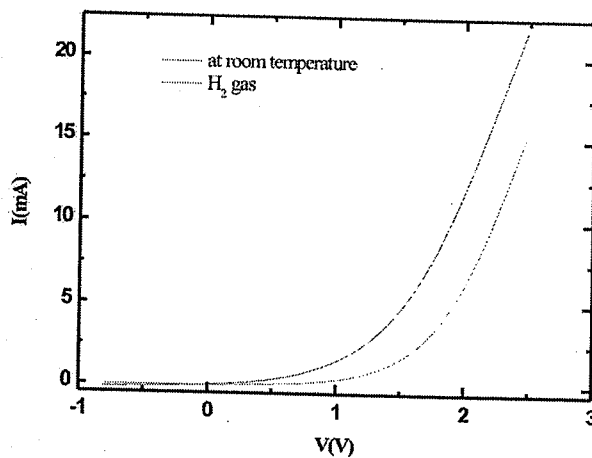
Les mesures de courant ont été prises de -2 V à +3 V, sous vide et après introduction du gaz à température ambiante.

La caractérisation sous vide est utilisée afin d'évaluer la réponse de notre capteur sans aucune contamination.

Afin de visualiser le rôle de la couche de palladium, nous avons représenté les caractéristiques ( $I-V$ ) pour les deux structures avec et sans palladium (voir figures V-28 a et b).



a : Structure « Al /CHx/SiP/p-Si »



b: Structure « Al /Pd/CHx/SiP/p-Si »

**Figure V- 28 :** Caractéristique courant- tension de la diode D sous hydrogène avec et sans palladium à la pression de 500ppm.

Il est à noter que l'allure de la courbe  $I(V)$  sous gaz n'a pas été modifiée, le comportement redresseur a été remarqué pour les deux structures.



Nous notons également que l'introduction d'un gaz réducteur tel que l'hydrogène provoque une réduction de courant. Nous avons calculé la variation de courant relative  $\Delta I (I_{vide} - I_{gaz})$ .

Pour une tension de +1 V, nous avons une variation de courant négative avec les performances  $\Delta I = -1,196$  mA pour la structure « Pd/CHx/SiP/p-Si », alors que la variation est de -0.90 mA pour la structure sans film de Pd.

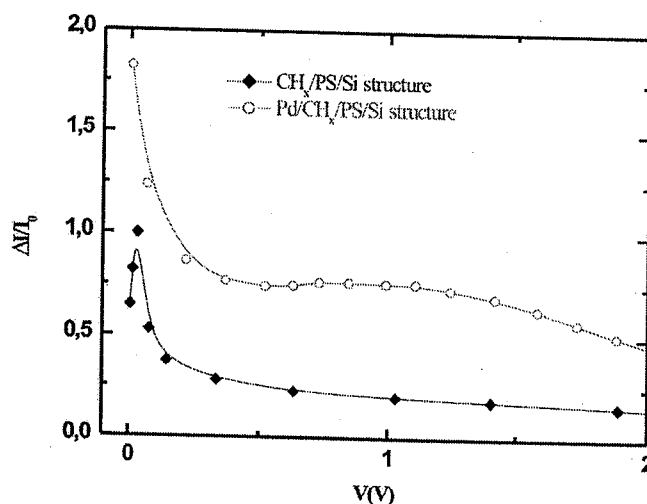
L'effet de H<sub>2</sub> est d'augmenter la barrière de potentiel et ainsi de réduire la conductivité de la structure [48]. Il a été aussi établi que le film de métal amplifie la réponse de notre capteur de gaz. Pour cela nous avons opté pour l'ajout d'un film catalyseur de Pd.

Les résultats expérimentaux, montrent que le palladium se comporte comme une véritable éponge à hydrogène vue sa grande activité catalytique pour ce gaz.

L'épaisseur du film catalyseur est le facteur essentiel pour le maintien de la stabilité du signal tension [48, 49]. Sa capacité à conduire l'électricité varie avec la quantité adsorbée de l'hydrogène.

On peut conclure que la couche palladium joue un rôle amplificateur dans la détection de l'hydrogène.

La figure V-29 montre la sensibilité du capteur  $\frac{|\Delta I|}{I_0}$  en fonction de la tension, pour le gaz hydrogène pour la structure avec et sans palladium.



**Figure V-29 :** Sensibilité de la diode D14 sous hydrogène en fonction de la polarisation

Nous constatons que la sensibilité de la structure Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/Si sous hydrogène est améliorée. Son amplitude représente presque deux fois l'amplitude de la sensibilité du capteur CH<sub>x</sub>/SiP/Si.

Le maximum de la sensibilité pour la structure Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/Si est noté à une tension de 10 mV, tandis que celui la structure CH<sub>x</sub>/SiP/Si, il est à 30 mV.

Il apparaît clairement que le dépôt d'une fine couche de palladium augmente nettement la sensibilité de notre capteur de l'ordre d'un facteur de deux.

On peut conclure que le capteur avec la couche de Pd montre une bonne amélioration de la sensibilité envers l'hydrogène due aux propriétés catalytiques de la couche de palladium qui dissocie la molécule H<sub>2</sub> en deux atomes H qui sont adsorbés à la surface du métal et diffuse par la suite à l'interface Pd /CHX.

En conclusion, ces résultats montrent que le détecteur élaboré de type Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/Si peut fonctionner à de basses tensions de polarisation entre 10 et 50 mV avec une grande sensibilité.

Nous avons également exposé notre capteur à différentes pressions d'hydrogène. La figure suivante montre la variation la variation du courant  $\Delta I$  en fonction de la pression du gaz H<sub>2</sub> à une tension appliquée  $V = 2.5$  V.

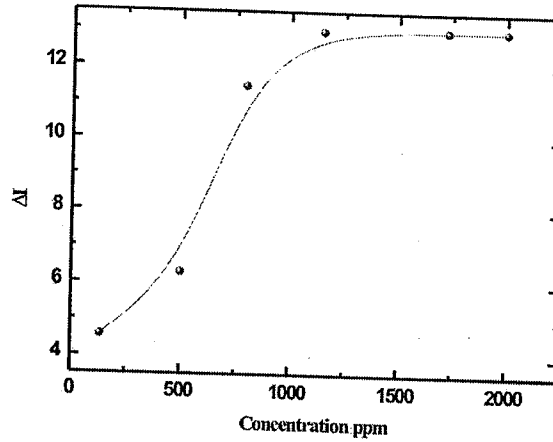


Figure V-30 : Variation du courant  $\Delta I$  à différentes pressions d'hydrogène de la diode D à la tension 2.5V.

Nous remarquons que la variation du courant  $\Delta I$  augmente en fonction de la pression du gaz, jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de 12,3 mA à la pression de 900 ppm ou l'on observe une stabilisation pour des concentrations plus grandes. Par contre, la structure sans palladium se sature autour de la pression 1500 ppm comme le montrent les travaux de N. Gabouze [50], voir figure suivante.

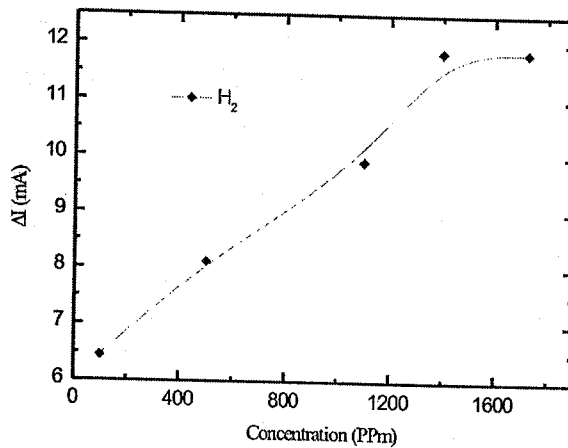
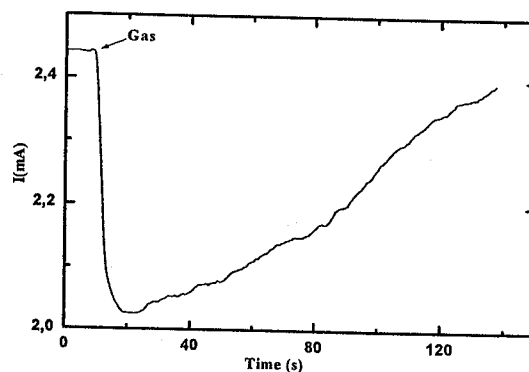


Figure V.31: Variation du courant à différentes pressions d'hydrogène du capteur CHx/ SiP/Si [50].

La figure V-32 montre la réponse dynamique du détecteur d'hydrogène pour une concentration de gaz de 100ppm pour la tension de 1,4 V.

Nous remarquons une grande variation de courant, le courant recouvre rapidement et complètement sa valeur initiale. Une des plus importantes propriétés de notre capteur est sa rapidité de réponse. Au contact du gaz, le temps de réponse est quasi instantané de l'ordre de 2 à 3 s, tandis que le temps de recouvrement est de 100 s.



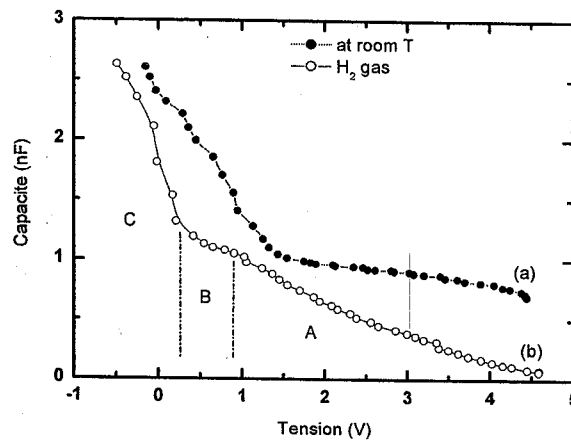
**Figure V-32 :** Temps de réponse du capteur D de structure Pd/CHx/SiP/SiO pour 100ppm d'hydrogène à la tension 1.4V.

Nos rés

Nos résultats indiquent que la couche de palladium se comporte comme une véritable éponge à hydrogène, elle augmente considérablement les performances de notre capteur surtout du point de vue sensibilité et temps de réponse.

### III.2.2 Caractérisation C (V) : Capacité-tension

La figure V-33 présente la variation de la capacitance en fonction de la tension C-V à une fréquence de 5 KHz et une pression de 100 ppm.



**Figure V-33 :** Caractéristique capacité- tension de la diode D2 sous hydrogène à la pression de 100 ppm à la fréquence de 5 KHz

Cette figure nous montre que l'échantillon se conduit comme une structure metal-isolant-semiconducteur (MIS). La variation de la capacité en fonction de la tension de polarisation montre un comportement similaire à celui observé par Simons et al [55] pour la jonction ITO/ p-n.

Quand on introduit le gaz, un changement spectaculaire de la capacité est observé, comme la montre la figure V-33 (zone B).

Quand aucune tension n'est appliquée, il y a une zone déplétée, proche de l'interface SiP/Si (zone C).

Si on applique une tension négative à la couche Pd, le potentiel est distribué à travers la structure et va se diriger vers le substrat en élargissant la zone d'espace de charge (zone C).

On propose que lorsque les porteurs atteignent et compensent les charges existantes, éventuellement il se formerait une couche d'inversion. Le palier représenté par la zone B, traduit l'inversion de la couche. Une fois que la couche inversée prend forme, plus la tension augmente, plus la concentration des charges augmente dans la couche inversée sans aucun changement de la zone de déplétion (région B).

Dans la région A, la capacité chute avec une augmentation de la tension inverse de polarisation car le silicium de type p devient plus profondément déplété.

De plus, cela indique que la capacité de la structure Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/Si change à basse tension dans un environnement hydrogène.

Les pores dans notre métal permettent la pénétration du gaz adsorbé H<sub>2</sub> dans la couche CH<sub>x</sub>/SiP.

En principe un champ électrique est produit par l'hydrogène à l'interface métal/Silicium poreux, changeant le potentiel de surface du semi conducteur SiP.

Contrairement la capacité sous vide ne possède pas de région B décrite précédemment.

Ce comportement indique que la couche de palladium introduit un changement au niveau de la largeur de la zone déplétée.

### III.3 ROLE DE LA COUCHE DE PALLADIUM

Il y a deux hypothèses bien connues afin d'expliquer la détection de l'hydrogène et d'autres gaz par les capteurs utilisant des couches catalytiques.

Les deux hypothèses se basent sur le changement de la fonction de travail est la distribution des porteurs du semi-conducteur sous le métal en changeant le potentiel extérieur du semi-conducteur.

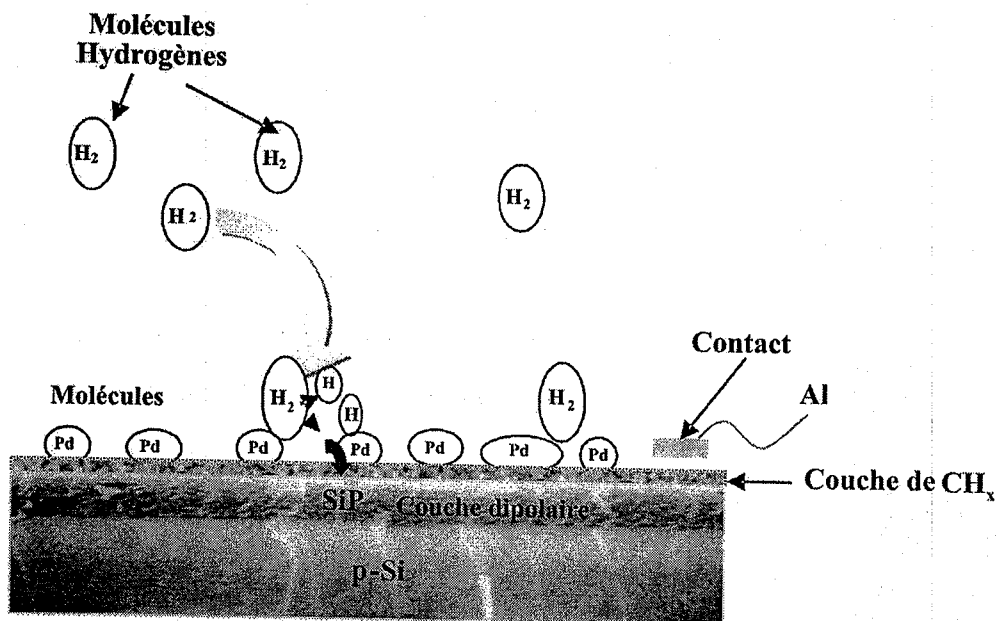


Figure V-34 : mécanisme de la couche catalytique de palladium

Dans le premier modèle l'hydrogène moléculaire, en arrivant sur le métal catalytique se dissocie en deux atomes hydrogènes qui vont être adsorbés.

Selon leur solubilité et diffusion, les atomes d'hydrogène pénètrent le métal à l'interface couche isolante/métal.

Dans ce modèle, c'est seulement les atomes d'hydrogène qui changent le potentiel extérieur du semi-conducteur couvert d'une couche solide de Pd. L'état d'équilibre de la concentration de l'hydrogène adsorbé est localisé au milieu des réactions avec d'autres gaz au niveau métal- couche isolante. Ces gaz ont un impact sur la concentration de l'hydrogène au niveau de la surface catalytique.

Dans les deux modèles proposés, le palladium adsorbe le gaz hydrogène, cependant on propose que le champ électrique produit par l'hydrogène au niveau de l'interface métal silicium poreux semi-conducteur change le potentiel de surface du semi conducteur.

Le deuxième modèle est proposé pour une couche de palladium continue, une fois que l'hydrogène est adsorbé, il diffuse sans être dissocié.

Dans le cas de notre structure, l'opération physique de la détection d'hydrogène peut être énoncée brièvement suivant les séquences suivantes en tenant compte des travaux de Lundstrom et al [57] :

- Les molécules d'hydrogène qui se trouvent à l'extérieur de notre dispositif sont adsorbées sur la couche de palladium.
- Une fois les molécules du gaz adsorbées, l'hydrogène se dissocie et diffuse de la surface de palladium vers l'interface CH<sub>x</sub>-SiP .
- Les divers atomes d'hydrogène adsorbés au niveau de l'interface CH<sub>x</sub>-SiP créent un dipôle (couche polarisée). En ce point, des résultats récents suggèrent que la couche polarisée se situe au niveau de la surface de la couche de l'isolant et non sur celle du métal [56].
- La couche polarisée ou dipôle change la différence de fonction de travail entre le palladium et l'interface CH<sub>x</sub>-PS.

- La variation de la caractéristique courant-tension peut être corrélée à la pression partielle d'hydrogène se trouvant dans l'environnement gazeux à l'extérieur du dispositif.

Selon « Lundstrom » [57] les réaction chimiques suivantes ont lieu sur la surface du métal catalytique dans une atmosphère d'hydrogène, dissociation des molécules d'hydrogène  $H_2 \rightarrow 2H_a$  et une recombinaison de deux atomes adsorbés d'hydrogène  $2H_a \rightarrow H_2$ .

La surface et l'interface de la structure modifiée par la couche mince de palladium sont en l'équilibre parce que la diffusion de l'hydrogène par le palladium est très rapide. L'auteur a estimé le transfert de l'hydrogène à travers une couche de palladium de 200 nm à 0.15 ms à la température ambiante. La diffusion rapide de l'hydrogène dans le palladium est souvent une étape limitative dans la séparation d'hydrogène.

### III.4 MECANISME DE LA REPONSE AUX GAZ DE NOTRE CAPTEUR « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/P-Si »

Notre structure « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » se comporte comme une structure métal isolant semi-conducteur MIS. On peut considérer un modèle simplifié de notre structure en utilisant le diagramme des bandes d'énergie des bandes d'énergie de nos structures diodes.

C'est connu que la structure métal isolant silicium poreux se comporte comme une diode Schottky compliquée.

Nous voulons remarquer que toutes notre réponses observées dans notre détection de gaz sont déterminées par une hauteur de la barrière d'énergie ( $\Phi_B$ ) dépendantes de l'environnement gaz et peut être écrite en générale sous la forme [52].

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-q\Phi_B}{kT}\right) \quad (\text{Eq.V-4})$$



La variation des énergies des bandes et la distribution de charge avec la distance dans la direction normale à la surface est représentée par la figure V-31 a et b pour la structure « Al/Pd/CHx/SiP/p-Si ».

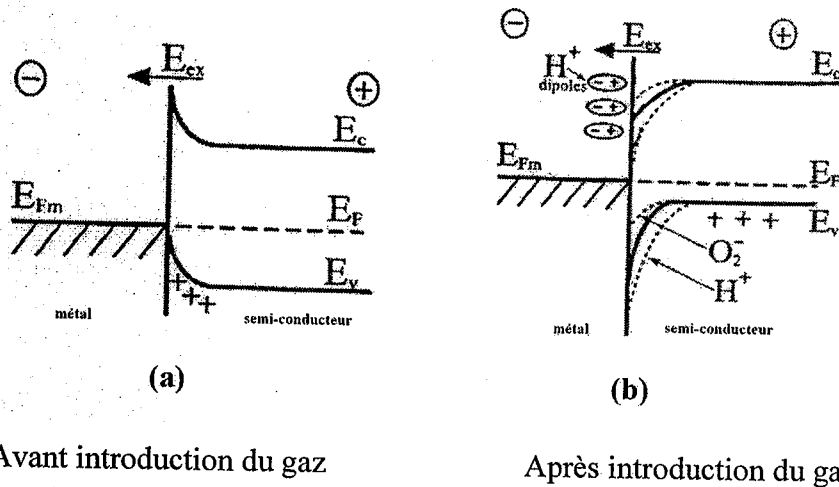


Figure V-35 : Diagramme d'énergie.

Une des explication pour la détection de  $O_2$  et  $H_2$  ainsi que pour les gaz reducteurs est que la molécule est rapidement cassée donnant des atomes de H et O grâce aux propriétés catalysantes de la couche Pd, les atomes de H pénètrent dans la couche avec un grand coefficient de diffusion et forme un dipôle causant un accroissement de la hauteur de la barrière de la bande d'énergie à l'interface métal-CHx PS (voir figure V-35).

Par contre l'adsorption du gaz  $O_2$  décroît la hauteur de la barrière d'énergie, ceci est du à la formation des ions  $O^{2-}$  et  $O^-$ .

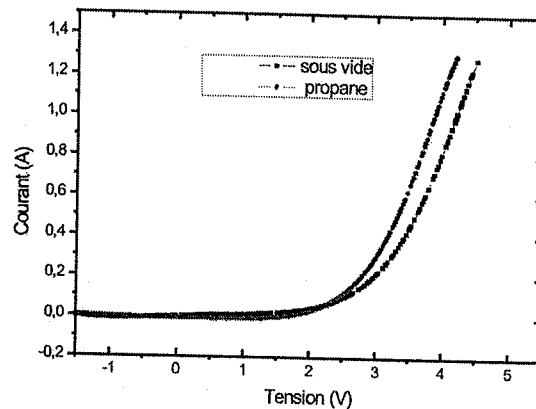
## IV DETECTION DU PROPANE PAR CAPTEUR DE STRUCTURE « Al/ Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si »

Dans cette partie, la structure a été exposée au gaz propane.

### IV.1 CARACTERISATION ELECTRIQUES DU CAPTEUR DE STRUCTURE « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si »

#### IV.1.1 Caractérisation $I(V)$ : courant-tension

Les caractérisations  $I(V)$  des structures « Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » sous gaz propane sont représentées sur la figure V-32, les mesures de courant ont été prises de  $-2$  V à  $+5$  V.



**Figure V-36 :** Caractéristique courant-tension de la diode  $D_2$  sous propane à la pression de 500 ppm.

Il est à noter que l'allure de la courbe  $I(V)$  sous gaz n'a pas été modifiée, le comportement redresseur a été remarqué dans les deux cas.

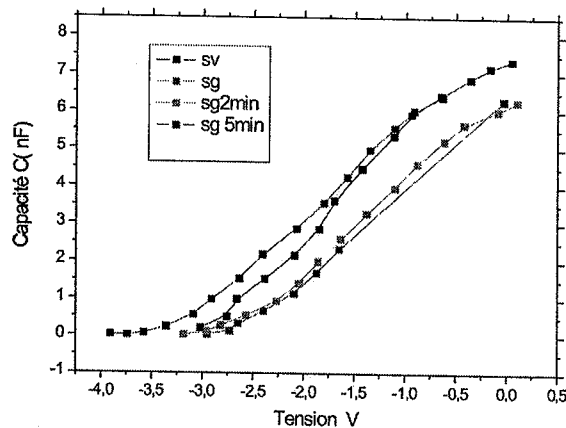
Nous avons calculé la variation de courant relative  $\Delta I (I_{vide} - I_{gaz})$  en fonction de la polarisation pour les gaz étudiés.

Pour une tension de 3 V, en polarisation directe nous avons une variation de courant négative avec  $\Delta I = 1,1 \text{ mA}$ . Nous constatons qu'en polarisation inverse nous n'avons aucune variation.

La variation obtenue est très importante de l'ordre du milliampère si on la compare aux variations obtenues dans la littérature [24, 25] qui sont de l'ordre du microampère et du nanoampère.

### IV.1.2 Caractérisation $C(V)$ : Capacité-tension

La figure V-37 présente la variation de la capacitance en fonction de la tension  $C-V$  à une fréquence de 5 KHz et une pression de 500ppm. Cette figure nous montre que l'échantillon se conduit comme une structure métal-isolant-semi-conducteur (MIS).



**Figure V-37 :** Caractéristique capacité- tension de la diode  $D_{14}$  sous propane à la pression de 500 ppm à la fréquence de 5 KHz

La capacité est maximum à 0 V (ou dans la gamme proche de  $\pm 0$  V), cette capacité est dominée par la couche poreuse (Métal-PS ou M-Isolant).

La capacité est constante et dépend de la constante diélectrique du milieu.

Par contre, plus la polarisation (potentiel) appliquée à la jonction augmente, plus la capacité diminue.

La capacité n'est plus « gouvernée » par la couche externe ou la barrière de potentiel, mais est fonction de la charge d'espace  $W$ , c'est-à-dire que nous sommes (où on est) en régime de déplétion ou d'appauvrissement en charges plus ou moins profond. Ce dernier régime est atteint au delà de -3 V.

Sous gaz, le même comportement que sous vide est observé. La capacité diminue sous l'effet (en présence) du gaz propane.

## V CONCLUSION

Les premiers capteurs réalisés de structure « Al/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » ont révélé qu'effectivement le silicium poreux est un candidat potentiel pour la détection de gaz.

Les caractéristiques électriques courant-tension  $I(V)$  ont été mesurées dans l'environnement propane, montrent la sensibilité du silicium poreux en présence du gaz.

Les principaux paramètres pour l'application d'un capteur de gaz sont la sensibilité (sensitivity), la sélectivité (selectivity) et la stabilité (stability). La stabilité du poreux est le paramètre le plus difficile à réaliser, le SiP s'oxyde facilement et ses paramètres électriques changent dans le temps. En effet, nos caractéristiques électriques se dégradent lors de l'exposition à l'air de nos structures « Al/SiP/p-Si ». Pour cela, nous avons déposé une couche CH<sub>x</sub> à la surface des couches SiP.

Nous avons exposé nos capteurs de gaz, réalisés à partir de structure « Al/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » à divers gaz (exemple le propane). Les caractéristiques électriques de ces capteurs: courant-tension, capacité-tension, ont montré une sensibilité, une stabilité et une sélectivité. Les résultats présentés dans ce travail montrent que le capteur de structure CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si donne une réponse électrique en présence du gaz propane. Ces résultats indiquent que dans nos mesures expérimentales (caractérisations :  $I(V)$ ,  $C(V)$ , ...) l'oxygène de l'environnement ne modifie pas ces caractéristiques et explique la haute stabilité de la surface CH<sub>x</sub>/SiP.

Un capteur de gaz basé sur une structure « couche d'hydrocarbonée (CH<sub>x</sub>) / silicium poreux » a été mis au point. Il a été démontré que cette structure peut être utilisée pour la détection d'une large gamme de concentration de gaz pour une grande variété de gaz comme le propane, l'éthylène, éthane, le dioxyde de carbone et l'hydrogène.

En exposant le capteur au gaz oxygène, aucune réponse électrique n'est observée.

Dans notre travail un intérêt particulier est porté pour la détection de l'oxygène. Aussi, et afin de rendre sensible le capteur à l'oxygène un métal catalytique est déposé sur la surface de ce dernier, qui aura comme action de décomposer le gaz.

Le choix du métal dépend de la nature du gaz. Le palladium est connu dans l'amélioration de l'activité de la surface envers l'oxygène de par ses propriétés catalytiques.

Ainsi, nous avons opté pour une nouvelle structure, en déposant une fine couche de palladium de l'ordre de 10 à 15 nm sur la couche CH<sub>x</sub>.

Dans ce travail nous avons réalisé un capteur d'oxygène à base d'une structure « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si »

Les résultats de notre étude sur le comportement du capteur de structure « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » exposé à un environnement d'oxygène révèlent une augmentation réversible de la conductance de notre dispositif. Un maximum de la sensibilité est obtenu à basse tension et ceci pour un temps très court. Finalement, les résultats ont été expliqués par l'abaissement de la barrière d'énergie attribuée à l'influence de la formation des ions O<sup>2-</sup> et O<sup>-</sup>, résultant de l'exposition de notre couche catalytique de Pd.

Suite, aux caractéristiques électriques de notre structure « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » on a constaté une nette sensibilité face à l'oxygène.

Le temps de réponse de notre capteur est de 3s et son temps de recouvrement est voisin de 2min.

La détection et la mesure de l'hydrogène ont toujours représenté un défi technologique.

Sachant les propriétés catalytiques de la couche de palladium, et connaissant sa grande activité pour l'hydrogène, nous avons exposé notre capteur de structure « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » au gaz hydrogène.

Ce capteur peut être utilisé pour la détection de l'hydrogène à faible concentration. Il cause une augmentation réversible de la conductance de notre structure. Le temps de réponse de notre capteur est de 2s et son temps de recouvrement est de 100s. De plus, ce capteur est très sensible, sa sensibilité est presque deux fois celle du capteur de même structure sans la couche de palladium.

Une des explications pour la détection de H<sub>2</sub> est que la molécule est rapidement dissociée donnant deux atomes de H, les atomes de H pénètrent dans la couche avec un grand coefficient de diffusion et forment un dipôle causant un accroissement de la hauteur de la barrière de la bande d'énergie à l'interface métal/CH<sub>x</sub>-SiP.

En conclusion, nous avons remarqué que la couche de palladium améliore nettement la réponse de ce capteur face à l'hydrogène et au propane. Cependant, plusieurs travaux sont nécessaires à différentes concentrations afin de déterminer le mécanisme de la réponse du capteur de type « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » dans un environnement gazeux.

Pour comprendre, et éclaircir la chimie du mécanisme à l'interface palladium/CH<sub>x</sub>, d'autres travaux sont nécessaires en utilisant différentes épaisseurs de la couche Pd, pour pouvoir proposer un modèle cohérent.

## REFERENCES DU CHAPITRE 5

- [1] L.Boarino et al.: Interaction Mechanisms between Mesoporous Silicon and NO<sub>2</sub>. Phys.stat.sol.(a) 182 ,465 (2000).
- [2]L.Quercia et al.: Fabrication and caractérisation of a sensing device based on porous silicon. Phys.stat.sol.(a) 182 ,473 (2000).
- [3] N. Gabouze, S. Belhousse, H. Cheraga, Y. Ouadah, Y. Belkacem and A. Keffous, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> detection with a CH<sub>x</sub> / Porous silicon based sensor Vacuum in press 2006
- [4] G. Sberveglieri, Recent developments in Semiconducting Thin-Film Gas Sensors; Sensors and Actuator B, 23,103-109 (1995).
- [5] S. Bose, S. Chakraborty, B.K. Ghosh, D. Das, A. Sen, H.S. Maiti, Methane sensitivity of Fe-doped SnO<sub>2</sub> thick films, Sensors and Actuators B105, 346-350(2005).
- [6] A. Rothschild, F. Edelman, Y. Komem, F. Cosandey, Sensing behaviour of TiO<sub>2</sub> thin films exposed to air at low temperatures, Sensors and Actuators B 67, 282-289 (2000).
- [7] D.D Lee, D.H. Choi, Thick-film Hydrocarbon Gas Sensors, Sensors and Actuators B1, 231-235(1990).
- [8] P. Moseley, D.E. Williams, A Selective Amonia Sensor, Sensors and Actuators B, 113-115 (1990).
- [9] V. Jayaraman, K.I. Gnanasekar, E. Prabhu, T. Gnanasekaran, G. Periaswami, Preparation and charactirisation of Cr<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  and its sensor properties, Sensors and Actuators B55, 175-179(1999).
- [10] D. Manno, A. Serra, M. Di Giulio, G. Micocci, A. Tepore ; Physical and structural characterization of tungsten oxide thin films for NO gas detection, Thin Solid Film, 324, 44-51 (1998).
- [11] A. Gurlo , N. Bàrsan, M. Ivanovskaya , U. Weimarb, W. Gopel , In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND MoO<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ThinFilm Semiconductor Sensors : interaction with NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> , Sensors and Actuators B 47, 92-99 (1998)

- [12] J. Cerda, A. Cirera, A. Vila, A. Cornet, J.R. Morante, Deposition on micromachined silicon substrates of gas sensitive layers obtained by a wetchemical route: a CO/CH<sub>4</sub> high performance sensor, *Thin Solid Films* 391, 265-269(2001).
- [13] B. Esfandyarpour, S. Mohajerzadeh, S. Famini, High sensitivity Pt-doped SnO<sub>2</sub> gas sensors fabricated using sol-gel solution on micromachined (1 0 0) Si substrates, *Sensors and Actuators B100*, 190-194(2004).
- [14] C.D. Natale, F. Davide, G. Faglia, P. Nelli, Study of the effect of the sensor operating temperature on SnO<sub>2</sub>-based sensor-array performance, *Sensors and Actuators B23*, 187-191(1995).
- [15] A. Chiorino, G. Ghiotti, F. Prinetto, M.C. Carotta, G. Martinelli, M. Merli, Characterization of SnO<sub>2</sub>-based gas sensor. A spectroscopic and electrical study of thick films from commercial and laboratory-prepared samples, *Sensors and Actuators B44*, 474-482(1997).
- [16] S.Y. Cheng, A hydrogen sensitive Pd/GaAs Schottky diode sensor, *Materials Chemistry and Physics* 78, 525-528(2002).
- [17] N. Gabouze, Electrochemical properties of plasma-modified Si surfaces, *Surface Science* 507-510, 695-699 (2002).
- [18] N. Gabouze, S. Belhousse, H. Cheraga, CH<sub>x</sub>-Porous silicon-p-Si structure for gas sensor application, *Phys. Stat. Sol. (c)* 2, No, 9, 3449-3452 (2003).
- [19] S. Belhousse, N. Gabouze, H. Cheraga, K. Henda, CH<sub>x</sub>/ PS/Si as a structure for propane sensing, *Thin Solid Films*.482 (2005) 253-257.
- [20] W. Lang, P. Steiner, H. Sandmaier, Porous silicon: a novel material for microsystems, *Sensors and Actuators A* 51, 31-36(1995).
- [21] I. Kleps, D. Nicolaescu, C. Lungu, G. Musa, C. Bostan, F. Caccavale, Porous silicon field emitters for display applications, *Applied Surface Science* 111, 228-232(1997).
- [22] M. T. Kelly, A.B. Bocarsly, Mechanisms of photoluminescent quenching of oxidized porous silicon Applications to chemical sensing, *Cooperation Chemistry Reviews* 171, 251-259 (1998).
- [23] G.Dolino, D. Bellet, Variations in the lattice parameter of porous silicon produced by wetting and vapour adsorption, *Thin Solid Films* 255, 132- 134 (1995).



- [24] J. J. Mares, J. Kristofik, E. Hulicius, Influence of humidity on transport in porous silicon, *Thin Solid Films* 255, 272-275 (1995).
- [25] G.M. O'Halloran, M. Kuhl, P.J. Trimp, P.J. French, The effect of additives on the absorption properties of porous silicon, *Sensors and Actuators A61*, 415-420(1997).
- [26] L. H. Mai, P.T.M. Hoa, N.T. Binh, N.T.T. Ha, D.K. An, Some investigation results of the instability of humidity sensors based on alumina and porous silicon materials, *Sensors and Actuators B* 66, 63- 65(2000).
- [27] L. Boarino, C. Baratto, F. Geobaldo, G. Amato, E. Comini, A.M. Rossi, G. Faglia, G. Léron del, G. Sberveglieri, NO<sub>2</sub> monitoring et room temperature by a porous silicon gas sensor, *Materials Science and Engineering B69-70*, 210-214 (2000).
- [28] L. Quercia, F. Cerullo, V. La Ferrara, G. Di Francia, C. Baratto, G. Faglia, Fabrication and characterization of a sensing device based on porous silicon, *Phys. Stat. Sol. (a)* 182, 473-477(2000).
- [29] D. Stievenard, D. Deresmes, Are electrical properties of an aluminiumporous silicon junction governed by dangling bonds, *Appl. Phys. Lett.* 67(11), 1570-1572 (1995).
- [30] A.Foucaran, F. Pascal-Delannoy, A. Giani, A. Sackada, P. Combette, A. Boyer, Porous silicon layers used for gas sensor applications, *Thin Solid Films* 297, 317-320 (1997).
- [31] R. I. Masel, Principles of adsorption on solid surface, Wiley series in Chemical Engineering, John Wiley and Sons, 1996.
- [32] A. W. Adamson, Physical chemistry of surfaces, John Wiley and Sons, New York, 1997.
- [33] H. Arwin, M. Gavutis, J. Gustafsson, M. Schultzberg, S. Zangoie, P. TengvallN, Protein Absorption in Thin Porous Silicon Layers, *Phys. Stat. Sol. (a)* 182, 515-520 (2000).
- [34] E. Garrone, F. Geobaldo, P. Rivolo, G. Amato, L. Boarino, M. Chiesa, E. Giamello, R. Gobetto, P. Ugliengo, A. Vialle, A Nanostructured Porous Silicon Near Insulator Becomes Either a p- or an n-Type Semiconducteur upon Gas Absorption, *Advenced Materials* 17, 528-531 (2005).

- [35] D. Stievenard, D. Deresmes, Are electrical properties of an aluminium porous silicon junction governed by dangling bonds, *Appl. Phys. Lett.* 67(11), 1570-1572 (1995).
- [36] M. Ouchabane, R. Tadjine, H. Lahmar, M. Zekara, K. Henda and O. Kessi, in: *Proceeding of the 14<sup>th</sup> international Symposium on Plasma Chemistry, Vol. IV, Prague, Czech Republic 1709 (1999)*.
- [37] Y. Cheng, Y. Wu, J. Chen, D. Xu, X. Qiao, C. Xie, "influence of deposition parameters on the internal stress in a-C: H films", *Surface and Coatings technology*, 111, 141-147, 1999.
- [38] D.T.Hai, Stage d'option scientifique, Laboratoire de physique des interfaces et des couches minces, PICM, UMR 7647 du CNRS, 2002.
- [39] A. Keudell, *Thin Solid films* 402, 1-37, 2002.
- [40] D. Kohl, *Sensors and Actuators, B 1 (1990)*, 158.
- [41] S. Matsushima, J. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura et N. Yamazoe, *Sensors and Actuators, B 9 (1992)*, 71.
- [42] S. Semancik et J.B. Fryberger, *Sensors and Actuators, B 1 (1990)*, 97.
- [43] V. Demarne, Thèse, Lausanne 1991.
- [44] T. Seiyama, H. Futada, F. Era et N. Yamazoe, *Denki Kagaku*, 40 (3) (1972), 244.
- [45] N. Yamazoe, Y. Kurokawa et T. Seiyama, *Sensors and Actuators*, 4 (1983), 283.
- [46] B. Gautheron, Thèse, Grenoble 1992.
- [47] S.M. Sze, *Physics of semi conductor devices*, edited par John Wiley and sons, New york. Sydney. Tronto (1981).
- [48] M. Ouchabane, R. Tadjine, H. Lahmar, M. Zekara, K. Henda and O. Kessi, in: *Proceeding of the 14<sup>th</sup> international Symposium on Plasma Chemistry, Vol. IV, Prague, Czech Republic 1709 (1999)*.
- [49] W. Shin, K. Imai, N. Izu and N. Murayama: *Jpn, J. appl. Phys.* 40 (2001) L 1232.
- [50] N. Gabouze, S. Belhousse, H. Cheraga, N. Ghellai, Y. Ouadah, Y. Belkacem and A. Keffous, *Vacuum in press* 2006.
- [51] E. Logothetics, M. Hurley, W. KAISER, *Proc 2nd Int. Meet. Chem. Sens, Bordeaux, 1986*, p.175.

- [52] V. G. Litovchenko, T. I. Gorbanyuk, V. S. Solntsev, A. A. Evtukh, Mechanism of hydrogen, oxygen and humidity sensing by Cu/Pd- Porous silicon- Silicon structures. *Applied Surface Science* 134 (2004) 262-627.
- [53] S. Green, P. Kathirgamanathan, *Materials letters* 52 (2002) 106-113.
- [54] J. L. Gole, F. P. Duel, D. Grantier, D.A. Dixon. *Phys. Rev.B* 56(4) (1997) 2173-2153.
- [55] A. J. Simons, T.I.Cox, A. Loni, L. T. Canham, M. J. Uren, C. Reaved, A.G. Cullis, P. D.G.Calcott, M. R. Houlton and J. P. Newey, 188 th *Electrochem .Soc.Meeting, Chicago, Oct 1995.*
- [56] L- G. Ekedhal, M. Eriksson and I. Lundstrom, *Acc.Chem.Res.*31, 5 (1998) 249-256.
- [57] I. Lundstrom, M. Shivaramon and C. M. Svensson, A Hydrogen sensitive Pd-Gate MOS Transistor, *J. Appl. Phys, Vol .46, N° 9 Sept.(1975) pp.3876-3881.*
- [58] K. Ait Hamouda, N.gabouze, T Hadjersi, N. Benrekaa, R. Outemzabet, H. Cheraga, K. Beldjilali, B.K. Mahmoudi, *Sol.Enrgy mater.Sol.Cells* 76 (2003) 535.
- [59] M. Adam, Zs. J. Horvath, I.Barsony, L. Szolgyémy, E. Vazsonyi, V. O. Van tuyen, *Thin Solid Films* (1995) 255-266.

**Conclusions**

**générales**

**et**

**perspectives**

## Conclusions générales et perspectives

Dans notre travail nous avons réalisé et caractérisé des couches nanoporeuses élaborées par anodisation électrochimique. Nous avons présenté les différentes applications de ces dernières, tout en portant un intérêt particulier pour la détection des gaz.

En premier lieu nous avons démontré que le silicium poreux est un candidat potentiel pour la détection de gaz, due à sa grande particularité de surface. Les premiers capteurs de gaz réalisés, de structure « Al/SiP/p-Si », nous ont permis de voir la grande sensibilité de la couche poreuse envers les gaz étudiés.

Pour cela nous avons réalisé plusieurs échantillons de silicium poreux à partir de plaquettes de silicium mono-cristallin de type p, d'orientation (100). Ces plaquettes ont une épaisseur voisine de 400  $\mu\text{m}$ . La résistivité, directement liée au niveau de dopage, a été mesurée par la méthode des quatre pointes, elle est d'environ 1  $\Omega\text{cm}$ . La couche de silicium poreux est formée par anodisation dans une cellule électrochimique, dans une solution HF/éthanol 50/50, sous différentes densités de courant et à des durées variables.

L'électrolyte est constitué en proportions égales d'acide fluorhydrique et d'éthanol, car ce dernier confère à la solution une meilleure mouillabilité, permettant aux ions  $\text{F}^-$  de diffuser au fond des pores et améliore l'homogénéité des couches SiP en limitant l'accumulation des bulles d'hydrogène.

On a travaillé avec trois densités de courant  $J = 20, 50$  et  $75 \text{ mA/cm}^2$ , et pour chaque densité de courant nous avons réalisé trois échantillons de silicium poreux d'épaisseur différentes correspondants aux temps suivants :  $t = 2 \text{ min}$ ,  $t = 5 \text{ min}$  et  $t = 10 \text{ min}$ .

La densité de courant et le temps d'anodisation ont été variés de façon à obtenir une porosité de 40 à 80% et une épaisseur de 1 à 15  $\mu\text{m}$ .

Les caractéristiques électriques courant-tension  $I(V)$  et  $C(V)$  ont été mesurées dans l'environnement propane, montrent la sensibilité du silicium poreux en présence du gaz.

Les principaux paramètres pour l'application d'un capteur de gaz sont la sensibilité (sensitivity), la sélectivité (selectivity) et la stabilité (stability). La stabilité du poreux est le paramètre le plus difficile à réaliser, en effet, le SiP s'oxyde facilement et

## Conclusions générales et perspectives

ses paramètres électriques changent dans le temps. En effet, nos caractéristiques électriques se dégradent lors de l'exposition à l'air de nos structures « Al/SiP/p-Si ». Pour cela, on a déposé une couche CH<sub>x</sub> à la surface des couches SiP. Ainsi, les capteurs de gaz réalisés de structure « Al/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » sont exposés à divers gaz (par exemple le propane). Leurs caractéristiques électriques : courant –tension, capacité –tension, ont montré une sensibilité, une stabilité et une sélectivité de ces capteurs. On a montré que cette structure n'est pas favorable à la détection de l'oxygène. Pour cela on a opté pour une nouvelle structure, en déposant une fine couche de palladium de l'ordre de 10 à 15 nm sur la couche CH<sub>x</sub>.

Suites aux caractéristiques électriques de notre structure « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » on a constaté une nette sensibilité face à l'oxygène. De plus, nous avons remarqué que la couche de palladium améliore nettement la réponse de ce capteur face à l'hydrogène et au propane.

Les dangers directs des gaz nocifs envers la vie humaine, végétale et environnementale; incite à trouver les moyens et à, prendre des décisions pour limiter les dégâts. La protection de la santé publique et de l'environnement justifie donc la nécessité de réduire les émissions des voitures à un niveau le plus bas possible. Ainsi les normes antipollution ont été élaborées et adoptées par de nombreux pays. Notre pays est du point de vue pollution atmosphérique très mal loti, de plus le manque d'études scientifiques fiables, le pays ne possède pas de données relatives à l'ampleur du phénomène.

Depuis une dizaine d'années, les capteurs à base de silicium poreux de gaz toxiques ont connus une recherche intense. Il est donc intéressant de suivre ces développements et de les appliquer.

Ces capteurs portatifs à base de silicium poreux pourraient fournir des données complémentaires aux analyseurs en continu (les stations) utilisés par les réseaux.

Pour contribuer à l'acquisition de données précises relatives aux niveaux de la pollution dans notre pays et d'améliorer nos connaissances dans ce domaine, l'équipe CMA11 de la division couches minces et applications de l'unité de développement et de la technologie du silicium (UDTS) d'Alger, a réalisé des structures à base de silicium poreux capables de détecter différents gaz polluants.

## Conclusions générales et perspectives

Les avantages apportés par la technique « capteurs à base de silicium poreux » sont dus à la miniaturisation de l'élément sensible (la couche nanoporeuse), qui permet de limiter la taille et le poids de l'appareil intégrant le capteur, son besoin en énergie et son coût.

Ceci permet d'envisager différentes applications non ou mal couvertes par les analyseurs que sont les stations fixes :

- Localiser rapidement une source ponctuelle de pollution
- Chercher le meilleur emplacement pour une station fixe.
- Effectuer une surveillance limitée dans le temps.
- Mesurer l'exposition des personnes.

Et par l'utilisation de plusieurs appareils, multiplier les points de mesures, par exemple pour réaliser une cartographie de polluants.

Comme perspectives nous envisageons l'utilisation des capteurs de gaz à base de silicium poreux pour la détection de deux gaz très nocifs ; le butane afin de prévenir toute fuite de ce dernier et le monoxyde de carbone pour les chauffages à gaz mal raccordés.

## ANNEXE: CONDITIONS DE REALISATION DES ECHANTILLONS DE SIP

Sip 10 : Polarisé sous :  $J = 10 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $t = 5 \text{ min}$

Sip 11 : Polarisé sous :  $J = 10 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $t = 10 \text{ min}$

Sip 12 : Polarisé sous :  $J = 20 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $t = 2 \text{ min}$

Sip 27 : Polarisé sous :  $J = 20 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $t = 2 \text{ min}$

Sip 28 : Polarisé sous :  $J = 20 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $t = 5 \text{ min}$

Sip 2 : Polarisé sous :  $J = 20 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $t = 10 \text{ min}$

Sip 26 : Polarisé sous :  $J = 50 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $t = 2 \text{ min}$

Sip 21 : Polarisé sous :  $J = 50 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $t = 5 \text{ min}$

Sip 22 : Polarisé sous :  $J = 50 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $t = 10 \text{ min}$

Sip 6 : Polarisé sous :  $J = 75 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $t = 2 \text{ min}$

Sip 3 : Polarisé sous :  $J = 75 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $t = 10 \text{ min}$

Sip 4 : Polarisé sous :  $J = 75 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $t = 10 \text{ min}$



# SOMMAIRE

## INTRODUCTION GENERALE

### CHAPITRE 1 : LE MATERIAU : LE SILICIUM POREUX

Introduction .....	8
I Formation du silicium poreux .....	10
I.1 Anodisation électrochimique du silicium.....	11
I.1.1 Caractéristiques courant - tension (I-V) du silicium dans un milieu fluoré .....	13
I.1.2 Influence de la concentration de HF .....	15
I.1.3 Influence du dopage .....	15
I.2 Cellule d'anodisation .....	16
I.3 Les paramètres de fabrication .....	18
I.4 Modèles de formation du Silicium poreux.....	18
II caractérisation des Couches minces de silicium poreux .....	20
II.1 Porosité et épaisseur.....	21
II.2 Surface spécifique.....	25
II.3 Cristallinité.....	26
II.4 L'oxydation après formation.....	28
II.4.1 Oxydation anodique .....	28
II.4.2 Oxydation thermique .....	28
II.4.3 Oxydation Thermique Rapide (RTO).....	29
III Propriétés morphologiques .....	29
III.1 SiP de type p.....	30
III.2 SiP de type P <sup>+</sup> .....	30
III.3 SiP de type n.....	31
III.4 SiP de type n <sup>+</sup> .....	32
III.4.1 SiP de type n <sup>+</sup> obtenu à l'obscurité par électrochimie.....	32
III.4.1 SiP de type n <sup>+</sup> obtenu sous éclairage .....	32
III.5 SiP de type n <sup>++</sup> .....	33
III.6 Influence du substrat et des conditions électrochimiques sur la porosité et l'épaisseur .....	34
IV Propriétés optiques du SiP.....	36
IV.1 Propriétés de luminescence .....	37
IV.1.1 Excitation optique : photoluminescence.....	37
IV.1.2 Oxydation et photoluminescence .....	39
A) Oxydation par traitement thermique .....	39
B) Oxydation chimique .....	40
C) Oxydation par vieillissement sous air.....	41
IV.1.3 Excitation électrique : électroluminescence .....	42
IV.1.3 Modèle du confinement quantique .....	44
V Constante diélectrique .....	45
VI Indice optique .....	47
VII Absorption et transmission.....	48
Références .....	51

## CHAPITRE II : POROSITE DES FILMS DE SILICIUM POREUX OXYDES

I Introduction .....	57
II La porosité .....	58
II.1 Mesures de la porosité .....	63
II.1.1 Mesures de la porosité par gravimétrie .....	63
II.1.2 Mesure de porosité par réflectivité .....	65
II.1.3 Mesure de porosité, taille des pores, surface spécifique par absorption gazeuse isotherme .....	66
II.1.4 Mesure de porosité par ellipsometrie .....	68
III Porosité, indice de réfraction d'un film de silicium poreux .....	69
III.1 Modélisation des indices optiques : Modèle du milieu effectif .....	70
III.2 Oxydation des films poreux : indice de réfraction et porosité .....	79
Références .....	84

## CHAPITRE III : REALISATION ET CARACTERISATIONS DU SILICIUM POREUX

Introduction .....	87
I Préparation du silicium poreux .....	87
I.1 Préparation de l'électrode .....	87
I.1.1 Nature du substrat .....	87
I.1.2 Préparation des échantillons .....	88
I.2 Cellule d'électrolyse .....	89
I.2.1 Description de la cellule électrochimique .....	89
I.3 Anodisation .....	90
I.4 Caractéristiques courant-tension $I(V)$ .....	91
I.5 Réalisation du dispositif Al/SiP/p-Si .....	92
I.5.1 Réalisation des contacts ohmiques .....	92
II Techniques de caractérisation .....	93
II.1 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) .....	94
II.1.1 Principe .....	94
II.1.2 Appareillage .....	94
II.1.3 Etude morphologique .....	95
II.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge .....	96
II.2.1 Spectroscopie par la transformée de Fourier .....	96
II.2.2 Analyse de la surface du silicium poreux par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : .....	101
III.3 Caractérisation par spectrométrie .....	108
III.3.1 Présentation de la méthode .....	108
III.3.2 Mesure de la réflexion totale .....	111
III.4 Caractérisation par ellipsométrie .....	112
III.4.1 Présentation de la méthode .....	112
III.4.2 Présentation de l'ellipsomètre .....	113
II.5 Caractérisation électrique de la structure Al/SiP/p-Si .....	116
II.5.1 Caractéristique courant-tension .....	116
II.5.2 Caractéristique capacité-tension $C(V)$ : capacité de la jonction .....	118
Références .....	122

## CHAPITRE IV : APPLICATIONS DU SILICIUM POREUX.

### APPLICAIONS DU SILICIUM POREUX COMME CAPTEUR DE GAZ

Introduction .....	124
I Application du silicium poreux dans les dispositifs microélectroniques .....	125
II Application du silicium poreux dans le domaine optoélectronique .....	125
III Application du silicium poreux dans le domaine photovoltaïque .....	130
IV Application du silicium poreux aux capteurs chimiques et biochimiques .....	131
IV.1 Détection de gaz .....	<b>133</b>
IV.1.1 Classification des détecteurs de gaz .....	136
IV.1.2 Caractéristiques d'un détecteur de gaz .....	140
IV.2 Applications des capteurs de gaz .....	145

### CHAPITRE V : ETUDE ET REALISATIONS DE CAPTEURS DE GAZ

Introduction .....	157
I Détection de gaz par le sip : capteur de structure « Al/SiP/p-Si » .....	160
I.1 Préparation des capteurs .....	<b>160</b>
I.2 Caractérisation électriques du dispositif « Al/SiP/p-Si » .....	<b>162</b>
I.2.1 Dispositifs de la caractérisation électriques .....	162
I.3 Caractérisation $I(V)$ : courant-tension .....	<b>164</b>
II Détection de gaz par un capteur de structure « Al/CHx/SiP/p-Si » .....	172
II.1 Introduction .....	172
II.2 Dépôt de la couche CHx par Pulvérisation cathodique RF .....	172
II.3 Réalisation du capteur de gaz « Al/CHx/SiP/p-Si » .....	177
II.4 Caractérisation électriques du capteur de structure « Al/CHx/SiP/p-Si » .....	177
II.4.1 Caractérisation $I(V)$ courant - tension .....	177
II.4.1 Caractérisation $C(V)$ : Capacité-tension .....	180
II.5 Conclusion .....	<b>183</b>
III Détection de l'oxygene capteur de structure « Al/Pd/CHx/SiP/p-Si » .....	184
III.1 Introduction .....	<b>184</b>
III.2 Dopage au palladium .....	<b>184</b>
III.2 Importance de la détection de l'oxygene .....	<b>185</b>
III.3 Réalisation du capteur de gaz « Al/ Pd/CHx/SiP/p-Si » .....	<b>186</b>
III.4 Caractérisation électriques du capteur de structure « Al/Pd/CHx/SiP/p-Si » .....	<b>186</b>
III.4.1 Caractérisation $I(V)$ : courant-tension .....	186
III.4.2 Caractérisation $C(V)$ : Capacité-tension .....	190
III Détection du l hydrogene par capteur de structure « Al/ Pd/CHx/SiP/p-Si » .....	193
III.1 Importance de la détection de l'hydrogene .....	<b>193</b>
III.2 Caractérisation électriques du capteur de structure « Al/ Pd/CHx/SiP/p-Si » .....	<b>194</b>
III.2.1 Caractérisation $I(V)$ : courant-tension .....	194
III.2.2 Caractérisation $C(V)$ : Capacité-tension .....	199
III.3 Rôle de la couche de palladium .....	<b>201</b>
III.4 Mécanisme de la réponse aux gaz de notre capteur « Al/Pd/CHx/SiP/p-Si » .....	<b>203</b>
IV Détection du propane par capteur de structure « Al/ Pd/CHx/SiP/p-Si » .....	205
IV.1 Caractérisation électriques du capteur de structure « Al/Pd/CHx/SiP/p-Si » .....	<b>205</b>
IV.1.1 Caractérisation $I(V)$ : courant-tension .....	205

IV.1.2 Caractérisation $C(V)$ : Capacité-tension .....	206
V Conclusion .....	207
Références du chapitre 5.....	210
<b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>215</b>
<b>ANNEXE : Conditions de réalisation des échantillons de SiP .....</b>	<b>219</b>