

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie « Houari Boumediene »

FACULTE DE PHYSIQUE



MEMOIR

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : PHYSIQUE

Spécialité : Matériaux et Composants

Par : DJEMAA Asma Ep. Aït-ABDERRAHIM

Thème

Etude de structures pillars réalisées sur silicium par ablation laser : Application à la détection de gaz

Soutenu publiquement le 22 / 11 / 2010 devant le **Jury composé de:**

M. D. BRADAI	Professeur à l'USTHB	Président
M. M. KECHOUANE	Professeur à l'USTHB	Directeur de mémoire
M. N. GABOUZE	Directeur de Recherche à l'UDTS-Alger	Examineur
Mme A. RAHAL	Maitre de Conférences A à l'USTHB	Examinatrice
M. A. KEFFOUS	Maitre de Recherche A à l'UDTS-Alger	Examineur

Remerciements

Je commencerai ces remerciements par notre Tout Puissant qui à travers ces épreuves et les personnes qu'il a mis sur mon chemin a su me guider vers la fin de cette thèse.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Couches Minces de l'Unité de Développement des Technologies du Silicium (UDTS), et au Laboratoire de Physique des Matériaux au sein de l'Équipe Couches Minces et Semiconducteurs de la Faculté de Physique de l'USTHB.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **N. GABOUZE**, Directeur de recherche à l'U.D.T.S qui m'a initié à la recherche. Il a été pour moi un guide efficace et je lui dois beaucoup pour les précieux conseils prodigués.

Je me dois de remercier Monsieur **M. KECHOUANE**, Professeur à l'USTHB, d'avoir accepté d'être mon directeur de recherche et des conseils et indications essentiels à la poursuite de mes recherches.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur **D. BRADAI**, Professeur à l'USTHB, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

J'adresse également mes remerciements à Madame **A. RAHAL**, Maître de Conférences à l'USTHB et à Monsieur **A. KEFFOUS** pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail et en participant à ce jury en tant qu'examineurs.

Je remercie également toute l'équipe CMA11 de l'U.D.T.S, Mr H. Cheraga, Mr. Menari, Mr. Mansri et tous les autres, Mme Belaroussi et Mr. Kerdja du CDTA.

C'est le rôle essentiel du professeur d'éveiller la joie de travailler et de connaître [Albert Einstein]

Dédicaces

Je dédie le présent mémoire:

A mon fils, Adam, à qui j'ai donné la vie et par lui la mienne vie s'est illuminée et m'a fait prendre conscience de l'importance de mon travail; mon cher époux, Hakim, qui m'a soutenue et me pousse par nos périples à travers le monde on me fait prendre conscience de l'importance de la physique dans le futur, qui est représenté par notre fils; mes parents qui ont été et sont toujours des repères pour ma vie quotidienne et scientifique, de leur ouvertures d'esprits et leurs valeureuses traditions qui m'ont permis d'avancer et me donner goût à la connaissance et au savoir; mes frères, Amine et Athmane, pour leur appuis stratégiques; ma sœur, Mounira, et sa famille pour son soutien morale; ma belle-mère pour son goût du savoir; Mr Gabouze qui sans lui rien ne serait aujourd'hui avec sa science et son indulgence; Mr Kechouane qui est au centre de ce projet de recherche; ainsi que toute personne qui de par leur présence ou de par leur parole ont su me donner force et savoir.

Messieurs, Dames, chers proches, je vous remercie de votre soutien, de votre présence et de votre existence. Vous, qui avez contribué de près ou de loin à l'acheminement de cette étape de recherche. Encore Merci Beaucoup.

Recherche toujours le meilleur, attends-toi toujours au mieux et, jamais à aucun moment, ne te satisfais de ce qui serait moins bon. [Eileen Caddy]

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	12
chapitre I: Generalite	15
I.1 Ablation laser (PLD).....	16
I.1.1 Principe de l'ablation laser : Pulsed Laser Deposition (PLD).....	17
I.2 JONCTION SEMICONDUCTEUR / ELECTROLYTE	20
I.2. 2 L'électrolyte	20
I.2. 2. 1 Niveaux d'énergie dans l'électrolyte	20
I.2. 2.2 L'interface semi-conducteur /électrolyte	22
a. La couche de Helmholtz.....	23
b. La couche de Gouy-Chapman	23
c. La zone de charge d'espace dans le semi-conducteur.....	23
I.2.3 Différentes situations de la jonction semi-conducteur /électrolyte	24
a. Couche de déplétion ou d'appauvrissement.....	24
b. Couche d'accumulation.....	25
c. Couche d'inversion.....	26
d. Situation de bandes plates.....	26
I.2. 4 Anodisation du silicium (porosification)	26
I.2. 4. 1 Historique	26
I.2. 4. 2 Mécanismes réactionnels	27
I.2. 4. 2. 1 Domaine de formation du silicium poreux	27
I.2. 4. 2. 2 Domaine d'oxydation du silicium.....	29
I.2. 4. 2. 3 Domaine d'électro-polissage.....	29
I.2. 4. 2. 4 Régime d'oscillations.....	30
I.2. 5 Caractéristiques du silicium poreux	31
I. 2. 5. 1 Porosité et épaisseur de la couche.....	31

a. Porosité.....	31
b. Épaisseur de la couche poreuse.....	32
I. 2. 5. 2 La texture et la taille des pores	33
a. La texture.....	33
b. La taille des pores	34
I.2. 5. 3 Modèles de formation du silicium poreux.....	35
a. Le modèle de Beal	35
b. le modèle de diffusion limitée	36
c. le modèle de quantum.....	36
I.2. 5. 3 Les propriétés anisotropiques des macropores formés sur des substrats de type p et n	37
I.2. 5. 3. 1 Influence de l'orientation des substrats.....	37
I.2.5.3.2 L'influence de l'électrolyte	38
I.2. 6 Applications	39
I.2. 6. 1 Porosité et épaisseur variables.....	39
I.2. 6. 2 Grande surface spécifique	40
I.3. Capteur de gaz.....	40
I.2.Sensibilité	42
CHAPITRE II :TECHNIQUE DE CARACTERISATION ET D'ANALYSE.....	44
II.1 Techniques de caractérisations.....	45
II.1.1 Techniques de caractérisations Optiques	45
II.1.1.1 Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)	45
II.1.1.2 Spectrophotométrie UV-Visible	49
II.1.1.3 Photoluminescence (PL).....	51
II.1.2 Techniques de caractérisations Structurales.....	53
II.1.2.1 Diffraction de Rayons X (DRX)	53

II.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et analyse chimique Élémentaire (EDS)	55
Chapitre III: Methode et dipositifs experimentaux.....	58
III. 1 PARTIE A : FORMATION DES PILLARS DE SILICIUM PAR ABLATION LASER.....	59
III.1.1 Préparation des échantillons	59
III. 1.2 Dispositif de formation des microcolonnes (pillars) par ablation laser : Réacteur PL.....	59
III. 1.3 Description et procédure de dépôt par ablation laser	60
III.2 PARTIE B : Formation du Silicium poreux.....	63
III. 2. 1 Confection de l'électrode.....	63
III. 2. 1. 1 Introduction	63
III. 2. 2 Préparation des échantillons	64
a. Nettoyage des échantillons	64
b. Montage des électrodes.....	64
III.2. 3 Étude du dispositif de réalisation.....	65
III. 2. 3. 1Description de la cellule électrochimique.....	65
III. 2. 3. 2 Caractéristique courant-tension (I-V)	66
III. 2. 3. 3 Croissance de couches poreuses sur du silicium dans HF \ acide acétique.....	67
Chapitre IV: Resultats et discussions.....	69
IV.1 PARTIE A Caractérisation et analyse des propriétés des pillars de silicium.....	70
IV.1.1 Morphologie et analyse élémentaire des pillars de silicium	70
a. Morphologie de la surface.....	70
a.1. Analyse des micro-colonnes par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	70

a.2 Variation de la hauteur des pillars en fonction de nombre de tirs laser	72
a.3 Variation de la base des pillars en fonction de nombre de tirs laser	73
a.4 Variation de la densité des microcolonnes (pillars) en fonction de nombre de tirs laser.....	74
a.5 Distance moyenne inter-pillars en fonction de nombre de tirs laser	76
a.6 Evolution du rapport h / b des pillars en fonction de nombres de tirs laser.	77
b.Analyse chimique élémentaire (EDS).....	78
IV.1.2.1 Analyse des pillars du silicium par diffraction de rayons X.....	79
IV.1.3 Caractérisation optique.....	80
IV.1.3.1 Spectrophotométrie UV-Visible des pillars de silicium	80
IV.1.3.1.1 Transmission et Réflexion des pillars de silicium: calcul du gap optique.....	81
IV.1.3.2 Résultats d'analyse FT-IR.....	84
IV.1.3.3 Photoluminescence des pillars de silicium.....	85
IV.2 PARTIE B : Caractérisation et analyse des propriétés des couches poreuses	89
IV. 2. 1 Effet de la concentration de $\text{HF} \backslash \text{AC}$	89
IV. 2. 2 Effet de la résistivité et du temps d'attaque	91
IV. 2. 3 Photoluminescence.....	92
IV.3.1 Réalisation de la structure Al / pillars / p-Si	93
IV.3.2 Caractéristique courant-tension $I(V)$ de dispositif	93
Conclusion	93
Références bibliographiques.....	97

Liste des abréviations

MEB :	Microscope Électronique à Balayage
PL :	Photoluminescence
DRX :	Diffraction de rayons X
EDS :	Energy Dispersive Spectroscopy
PLD :	Pulsed Laser Deposition
PSC :	Porous Silicon Carbide (Carbure de Silicium Poreux)
Gap :	Bande interdite
UV :	Ultra-violet
IPH :	Plan interne de la couche de Helmholtz
OPH :	Plan extérieur de la couche de Helmholtz
SC :	Semi-conducteur
EDS :	Energie Dispersive Spectroscopmetrique
HF :	Acide Fluorhydrique
H ₂ O :	Eau
EDI :	Eau désionisée
AC :	Acide acétique (CH ₃ COOH)

Liste des symboles

E_a : Niveau d'énergie accepteur

E_c : Niveau d'énergie inférieur de la bande de conduction

E_d : Niveau d'énergie donneur

E_f : Niveau de Fermi

E_g : Largeur de la bande interdite

E_v : Niveau d'énergie supérieur de la bande de valence

E_{fm} : Niveau de Fermi du métal

E_0 : Niveau d'énergie du vide

J : Densité de courant

I_0 : Courant de transfert à l'équilibre

k : Constante de Boltzmann = $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K

N_A : Concentration des impuretés dopantes dans le matériau type p (accepteurs)

N_C : Densité d'états de la bande de conduction

N_V : Densité d'états de la bande de valence

N_I : Concentration d'impuretés

q : Charge de l'électron = $1.6 \cdot 10^{-19}$ C

V : Tension de polarisation

W : Largeur de la zone de charges d'espace

R_s : Résistivité superficielle

T : Transmittance optique

E : Epaisseur de la couche

α : Coefficient d'absorption

R : Réflectance

$F(R)$: Fonction de Schuster-Kubelka-Munk

T : Température absolue

Ox : Agent oxydant

Red : Agent réducteur

W_{ox} : Distribution statistique gaussienne de l'espèce oxydant

W_{red} : Distribution statistique gaussienne de l'espèce réducteur

E_{ox} :Energie la plus probable associée aux états vides

E_{red} : Energie la plus probable associée aux états occupés

$W(E)$: Densité d'état

E_{redox} : Energie du niveau de Fermi du couple redox

Z : Nombre de charge

M : Concentration de la solution (molarité)

$I(V)$: Courant (tension)

$I(t)$: Courant (temps)

$V(t)$: Tension (temps)

V_{repos} : Potentiel de repos

$C(V)$: Capacité (tension)

S : Surface du contact (jonction)

V_{bp} : Tension de bandes plates

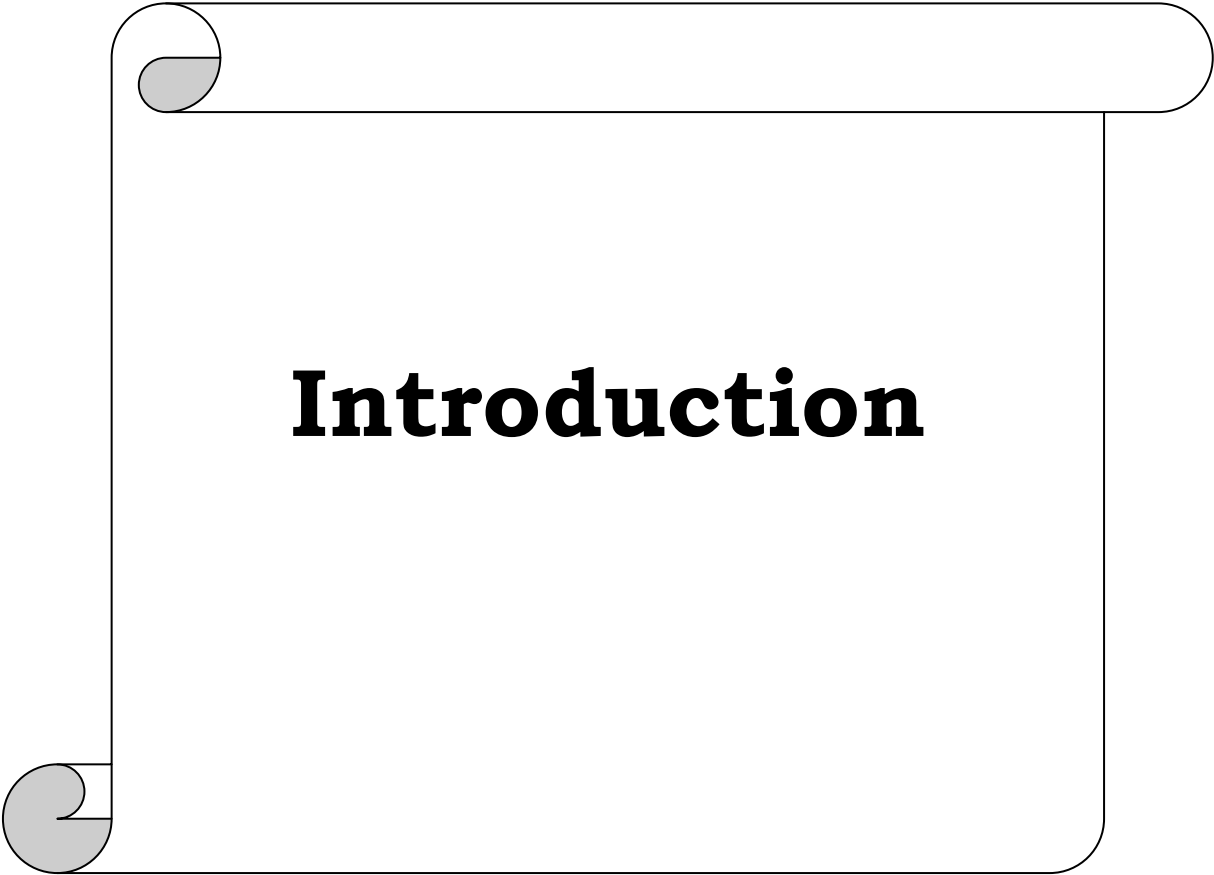
v : Vitesse

e : Epaisseur décapée

t : Temps d'attaque

m : masse

Δm : m (avant traitement) - m (après traitement)



Introduction

Introduction générale

Au cours de ces années, la fabrication de structures spécifiques à l'échelle méso- et nano a été l'objet de recherches intenses [1-2]. Les caractéristiques de la surface à l'échelle du micron ont été observées sur du silicium après irradiation laser pulsé [3-6].

Le contrôle des conditions d'irradiation, tels que la longueur d'onde, la fluence et le taux de répétition..., a été établi pour faciliter la formation des pillars de silicium (micro-colonnes) et modifier les réponses optiques (absorption, luminescence) des substrats ablatés [4].

Les pillars de silicium peuvent être créés soit à partir de laser femto-seconde, [7-9] ou nanoseconde [4,10-12] pulsé lorsque l'irradiation est effectuée en présence de gaz SF₆.

En outre D. Mills et al [13] ont étudié la structure des pillars en fonction d'un certain nombre de variables expérimentales. Ils ont montré que différentes méso-structures Si sont formées par irradiation nanoseconde lorsque le gaz est changé de SF₆ à NF₃ ou 5% HCl/ He. Les pillars de silicium sont d'un grand intérêt scientifique en raison de leurs diverses applications potentielles, plus spécifiquement, comme des absorbeurs de lumière [14,15] pour les cellules solaires et des photo-détecteurs dont la réflectivité de la surface exposée est très faible dans l'ensemble du spectre visible [1-2].

De plus, il a été suggéré de porosifier les pillars de silicium Si pour faciliter leur utilisation pour le transport de médicaments et l'étude de l'ADN [16,17].

Le silicium poreux a des propriétés de photoluminescence remarquables donnant l'espoir, à terme, de la possibilité d'utiliser ce matériau pour des dispositifs électroluminescents [18]. Les rendements d'électroluminescence ont connu une amélioration progressive. Toutefois, leur intérêt reste limité, d'une part parce

que ce matériau n'est pas très stable dans le temps en raison de sa réactivité en présence d'air ou d'humidité [19], d'autre part parce qu'il n'est concurrentiel ni pour les applications nécessitant une grande commutation (temps de vie très long) [20], ni pour celles en grande surface.

La porosité, qui représente le pourcentage du vide dans la couche poreuse, peut avoir des valeurs allant de 20 % à plus 90%. Pour pouvoir émettre un signal de luminescence dans le visible, une couche de silicium poreux doit posséder une porosité supérieure à 70 % [18]. Ainsi, une telle couche éclairée par une lumière bleue ou ultraviolette, émet de la lumière visible avec un rendement quantique d'émission de l'ordre 1-5 %. Dans ce cas, il s'agit d'un signal de photoluminescence (PL). De même, on peut avoir une surface poreuse à plus de 90 % par ablation laser.

D'autres propriétés du silicium poreux peuvent être exploitées dans divers domaines techniques tels que le micro-usinage, les capteurs biochimiques [18] et capteurs de gaz [19]. L'augmentation de la surface spécifique (comme dans notre cas) peut exalter l'activité des interfaces, affectant ainsi les propriétés catalytiques, électroniques, optiques ou magnétiques.

L'objectif de Notre travail, en premier lieu est d'étudier et de caractériser la morphologie de la surface du silicium en fonction de la durée d'impulsion laser KrF (248 nm). Les propriétés optiques des pillars de silicium créés en fonction de différents taux de répétition d'impulsion laser ont été étudiées.

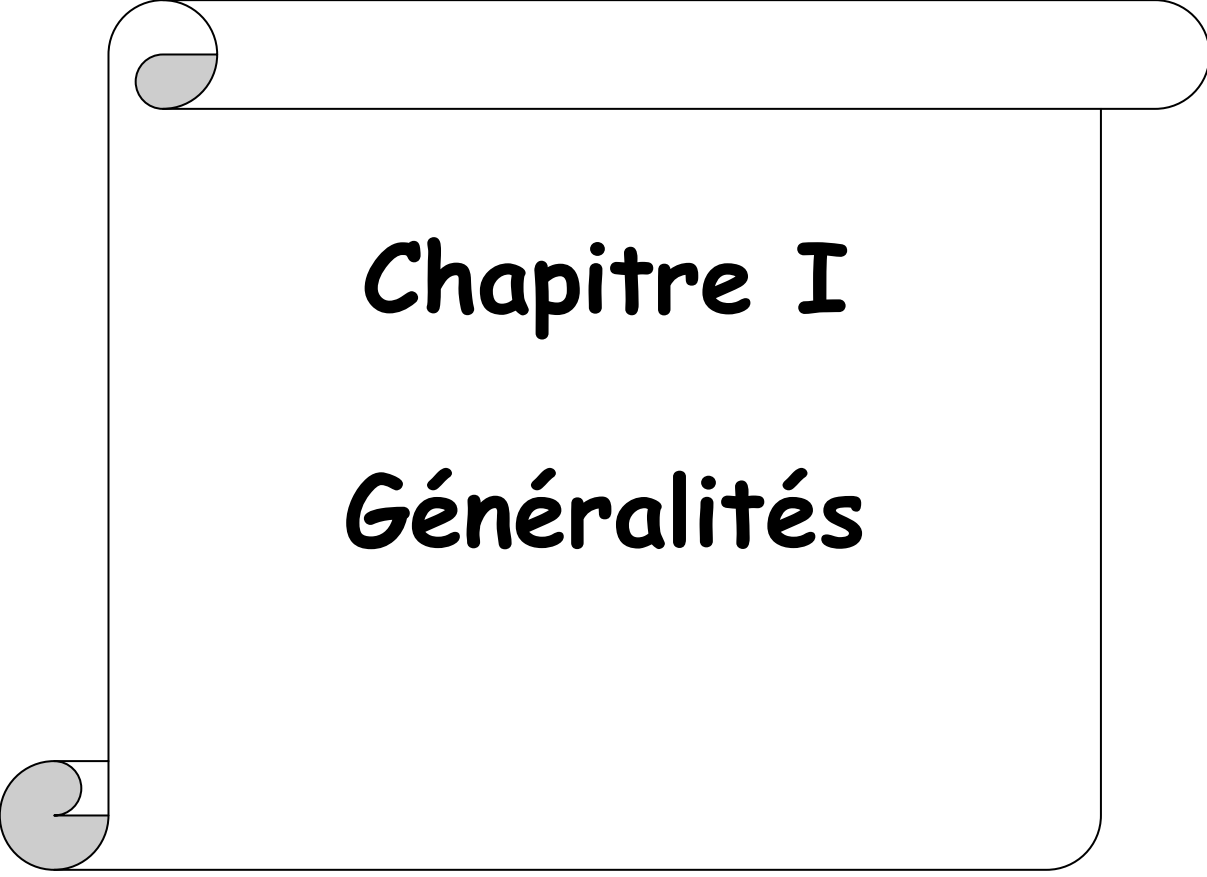
Ce présent travail est divisé en quatre chapitres. Dans un premier chapitre, nous présentons des généralités, nous décrivons d'abord le principe de l'ablation laser, la jonction semi-conducteur / électrolyte puis le capteur de gaz.

Dans un deuxième chapitre, nous présentons les techniques de caractérisations et d'analyse (MEB, EDS, DRX, PL, FT-IR, Spectrophotométrie UV, visible) employées.

Le troisième chapitre, est consacré aux méthodes et dispositifs expérimentaux employés (la PLD et l'anodisation de silicium dans la solution HF / AC).

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus (la formation des pillars, la porosification de silicium, et le silicium résistif) ensuite l'application des pillars de silicium (capteur de gaz) dans le domaine des capteurs de gaz, une structure de type Al / Pillars Si / p-Si est réalisée.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale.



Chapitre I

Généralités

I.1 Ablation laser (PLD)

Parmi les techniques de dépôts qui ont émergé ces dix dernières années on cite l'ablation laser (Pulsed Laser Deposition: PLD) qui offre de nombreux avantages par rapport aux méthodes traditionnelles. Cette technique est de plus en plus utilisée dans les laboratoires de recherches. Après ses premiers succès dans l'élaboration de couches minces de SHTc (supraconducteurs à haute température critique), elle est aujourd'hui utilisée pour traiter une très grande variété de matériaux à base d'oxydes pour l'électronique, l'optique ou l'optoélectronique à base de nitrure et de carbure pour des applications en tribologie (hard coating) et en environnement avec un bon contrôle de la composition et l'absence de contaminant[24]. Ces propriétés intrinsèques font qu'en général la composition de la couche reproduit la stœchiométrie de la cible. Étant donné que l'énergie cinétique des espèces ablatées (neutres et ions) peut être variée sur une très grande gamme dynamique (soit de quelques eV à plusieurs dizaines d'eV). L'ablation laser offre la possibilité d'optimiser les microstructures d'un matériau donné et ainsi produire des matériaux avec des propriétés macroscopiques (optique, mécaniques, etc.) uniques [25, 26]. Nous avons utilisé cette technique dans le but de former des pillars de silicium pour des applications dans le domaine de l'environnement, dans notre cas la réalisation de capteurs de gaz.

L'ablation laser n'est autre qu'une évaporation sous vide. L'énergie étant apportée par un faisceau laser de puissance élevée, typiquement un laser excimer (KrF) ou laser YAG.

Son avantage réside dans l'utilisation de cibles de petites dimensions. L'ablation laser se fait sur une surface de quelques centimètres carrés.

La technique consiste en l'interaction d'un champ laser de faible intensité avec une cible solide dans notre cas des plaquettes de silicium, le plasma (plume) créé, subit une expansion dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible.

L'interaction de cette plume, formée de différents types d'espèces (neutres et ions), avec la surface d'un substrat, qui est dans notre étude le silicium de type p, résulte alors en la nucléation et la croissance d'une couche mince sur ce substrat.

I.1.1 Principe de l'ablation laser : Pulsed Laser Deposition (PLD)

Le dépôt par ablation laser que nous désignerons fréquemment par l'acronyme anglo-saxon PLD (pour Pulsed Laser Deposition) a démontré, depuis déjà quelque année, sa flexibilité. Il est en effet possible de déposer un éventail important de matériaux [27].

L'ablation laser se caractérise par:

- Une évaporation congruente des espèces qui permet, en principe, la conservation de la composition de la cible dans le film déposé;
- Un flux instantané considérable de particules sur le substrat.
- Une énergie cinétique importante des espèces éjectées de la cible (atomes, ions, petites molécules) que l'on peut contrôler en jouant sur les paramètres du laser.

Au niveau international de nombreux travaux ont été entrepris depuis une vingtaine d'années, d'une part dans le but de comprendre les processus mis en jeu lors de la photo ablation d'une cible massive par un faisceau laser ainsi que les phénomènes de transport des espèces dans le panache (plume) [26-28] et d'autre part, pour optimiser les conditions de dépôt de films minces [29-30].

L'amélioration des performances de ces structures impose de travailler avec des matériaux aux propriétés mécaniques et électriques d'une qualité irréprochable dont les conditions de dépôts sont compatibles avec les techniques de fabrication de ces composants.

Le dépôt par ablation laser constitue, de par sa versatilité, une solution pour réaliser des couches minces, voire des multicouches, de hautes qualités du point de vue de la structure et des propriétés électriques.

Le principe de l'ablation laser consiste à irradier une cible d'un matériau donné (dans notre cas un semi-conducteur silicium (Si)) par un faisceau laser pulsé focalisé.

Au-dessus du seuil d'ablation des atomes, des électrons, des agglomérats et des amas sont éjectés de la surface et il apparaît un plasma qui a une très forte densité de particules et une température d'excitation élevée. La fluence du laser (énergie par unité de surface) nécessaire pour produire le plasma dépend du matériau de la cible, de sa morphologie et de la longueur d'onde du laser. La puissance peut atteindre quelques dizaines, voire centaines de mégawatts.

Le plasma, qu'on appelle en général le panache (en anglais plume), est ensuite condensé sur un substrat chauffé à une température élevée pour assurer la cristallisation du matériau. La température de cristallisation peut être considérablement réduite par rapport à celle du matériau massif.

Une focalisation d'une grande quantité d'énergie lumineuse à la surface d'un échantillon est due à la ;

- La volatilisation de l'échantillon;
- La masse éjectée est en fonction:
 - L'irradiance;
 - La durée de l'impulsion;
 - Les propriétés physiques et optiques de la cible.

Avantages de l'ablation

- L'ablation laser donne une analyse directe des microéchantillons solides, sans mise en solution préalable;

- Elle Réduit les risques de contamination et le temps de traitement des échantillons;
- Elle permet l'élimination des risques de dilution de l'échantillon sous la limite de détection de la méthode;
- Le confinement de l'ablation sur une très petite surface: bonne résolution spatiale de l'analyse.

Inconvénients de l'ablation laser

- Fractionnement: enrichissement de la phase vapeur en éléments plus volatils;
- La variation de la quantité de masse ablatée d'un cratère à l'autre, d'une région de la surface à l'autre, ou d'un échantillon à l'autre.

Le dépôt par ablation laser constitue, de par sa versatilité, une solution pour réaliser des couches minces, voire des multicouches, de hautes qualités du point de vue de la structure et des propriétés électriques. Les deux principaux défauts inhérents à l'ablation laser sont la contamination des couches par des particules condensées éjectées pendant l'ablation et l'inhomogénéité en épaisseur des couches déposées sur substrat fixe.

L'optimisation du procédé passe par une compréhension des phénomènes physiques qui peuvent se diviser en trois étapes:

- La pulvérisation de la cible sous l'impact du laser;
- L'expansion adiabatique du plume à la fin de l'impulsion laser;
- La «condensation» de la matière évaporée et la formation des micro-colonnes de silicium (la croissance de la couche) sur le substrat.

L'énergie cinétique importante des espèces éjectées de la cible (atomes, ions, petites molécules) peut être contrôlée en jouant sur les paramètres laser. Grâce à ces caractéristiques originales, il est possible de former des micro-colonnes cristallisées, voir mono orientées, à des températures de substrat très inférieures aux températures « communes » de cristallisation.

Ainsi, la PLD a acquis ses lettres de noblesse pour la réalisation de couches mono orientées [23].

I.2 Jonction semiconducteur / électrolyte

Lorsqu'un électrolyte et un semi-conducteur sont en contact, il se produit un changement au niveau des propriétés de l'interface. Ces modifications conduisent à un équilibre thermodynamique. Pour la compréhension de cet équilibre et avant d'entamer la notion de la jonction, il est nécessaire de faire un rappel sur les caractéristiques générales des deux phases.

I. 2. 2 L'électrolyte :

La dissolution électrochimique du semi-conducteur s'effectue pendant le transfert de charge entre l'électrolyte qui est un conducteur ionique et le semi-conducteur qui est un conducteur électronique. L'approche la plus utile pour décrire ce transfert d'électron entre une électrode solide et un électrolyte est le modèle du niveau d'énergie.

I. 2. 2. 1 Niveaux d'énergie dans l'électrolyte :

Dans un électrolyte avec un couple redox, les niveaux énergétiques d'un ion représentent la tendance de l'espèce considérée à céder ou capturer un électron. Marcus Gerischer [41, 42], est le premier à avoir introduit la notion de niveau d'énergie dans un électrolyte. Il suppose que ces niveaux, à partir desquels peuvent s'effectuer des échanges, sont répartis sur deux courbes gaussiennes (Fig. I.1). La première courbe correspond aux états accepteurs de l'électrolyte, est associée à une fonction d'occupation W_{ox} , centrée sur E_{ox} , énergie la plus probable pour les états vacants et la deuxième aux états occupés par les électrons, est associée à une fonction d'occupation W_{red} centrée sur E_{red} énergie la plus probable pour les états occupés.

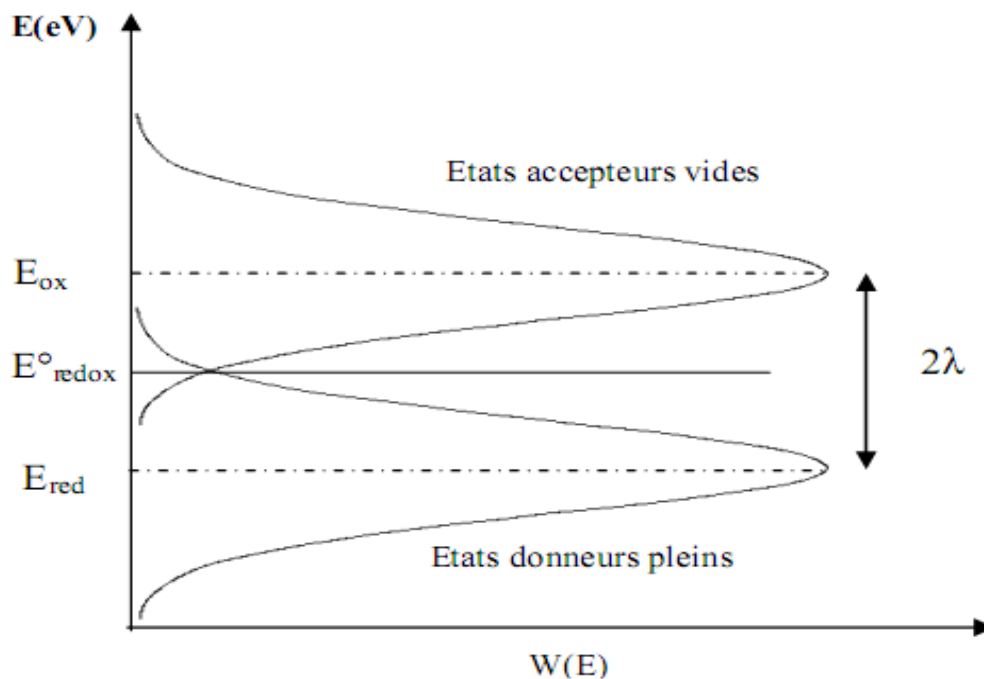


Figure I.1. : Distribution des niveaux d'énergie d'un couple redox dans l'électrolyte ($W(E)$ est la densité d'états pleins ou vacants).

Soit la réaction redox suivante :



Lorsque l'espèce O_x accepte un électron, elle se transforme en espèce R_{ed} en changeant sa structure de solvation, ce qui nécessite une énergie de réorganisation λ_{red} . De même, le passage $R_{ed} \rightarrow O_x$ demande une énergie λ_{ox} . En électrochimie pour la plupart des couples redox on a :

$$\lambda_{red} = E_{redox} - E_{red}$$

$$\lambda_{red} = E_{ox} - E_{redox} \quad (2)$$

$$E_{redox} = \frac{E_{ox} + E_{red}}{2} \quad (3)$$

Ou O_x : Espèce oxydante

Et R_{ed} : Espèce réducteur

En fait, cette énergie subit des fluctuations dans le temps ; ce qui amène à considérer ces deux niveaux E_{ox} et E_{red} comme des maximums de distribution statistiques gaussiennes W_{ox} et W_{red} qui s'expriment par les relations :

$$W_{ox} = \frac{1}{4\pi\lambda KT} e^{-\frac{(E - E_{ox})^2}{4\lambda KT}}$$

$$w_{ox} = \frac{1}{4\pi\lambda KT} e^{-\frac{(E - E_{red})^2}{4\lambda KT}} \quad (4)$$

E_{ox} : l'énergie la plus probable associée aux états vides

E_{red} : l'énergie la plus probable associée aux états occupés

A l'équilibre, E_{redox} est assimilé à l'énergie du niveau de Fermi du couple redox lorsque les concentrations des deux espèces sont égales (**Fig. I.2**). De façon plus générale, le niveau

E_{redox} d'un couple à l'équilibre, est donné par la relation :

$$E_{redox} = E_{redox}^0 - KTLn \left(\frac{O_x}{R_{ed}} \right) \quad (5)$$

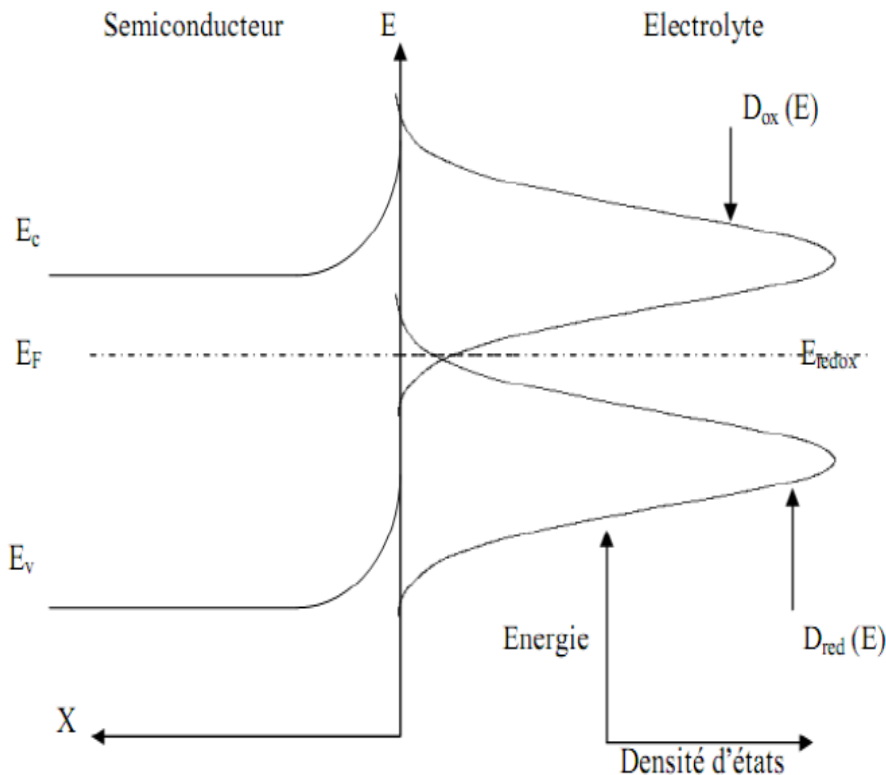


Figure I.2. : Diagramme de bandes d'une jonction semi-conducteur /électrolyte.

I. 2. 2.2 L'interface semi-conducteur /électrolyte :

Lorsqu'on réalise un contact entre un semi-conducteur et un électrolyte, il se produit un transfert de charges jusqu'à ce qu'un équilibre soit établi et qui se

traduit par l'égalisation de E_F et E_{redox} . En général, on distingue trois couches chargées, deux du côté de l'électrolyte et une du côté du semi-conducteur.

a. La couche de Helmholtz

Région immédiatement adjacente au semi-conducteur, elle est constituée par deux plans chargés, le plan externe (OHP), chargé d'ion solvatés et le plan interne (IPH) qui est constitué de dipôles du solvant et des ions spécifiquement adsorbés.

b. La couche de Gouy-Chapman

La formation de la couche de Gouy-Chapman résulte du fait que les ions accumulés sur le plan extérieur de la couche de Helmholtz (OPH) ne suffisent pas à compenser toutes les charges accumulées du côté semi-conducteur, son épaisseur est donnée par [43]:

$$d = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 K T}{8 \pi C Z^2 q^2}} \quad (6)$$

Avec

ε : constante diélectrique du milieu

Z : nombre de charge

C : concentration de la solution

c. La zone de charge d'espace dans le semi-conducteur

En se déplaçant du semi-conducteur vers l'électrolyte les porteurs de charge libres majoritaires laissent place à des impuretés fixes ionisées, il en résulte la formation d'une couche appauvrie de charges libres majoritaires. Ceci entraîne une courbure des bandes au voisinage de la surface. La largeur W de cette zone de charge d'espace et la chute de potentiel.

ΔV qui s'y produit sont reliées par la relation [44]:

$$W = \sqrt{\left(\frac{2 \varepsilon \varepsilon_0}{q N_i}\right) \cdot \left(V - \frac{KT}{q}\right)} \quad (7)$$

Où N_i est la densité d'impuretés supposées toutes ionisées.

La **Figure I.3** schématise l'interface semi-conducteur /électrolyte

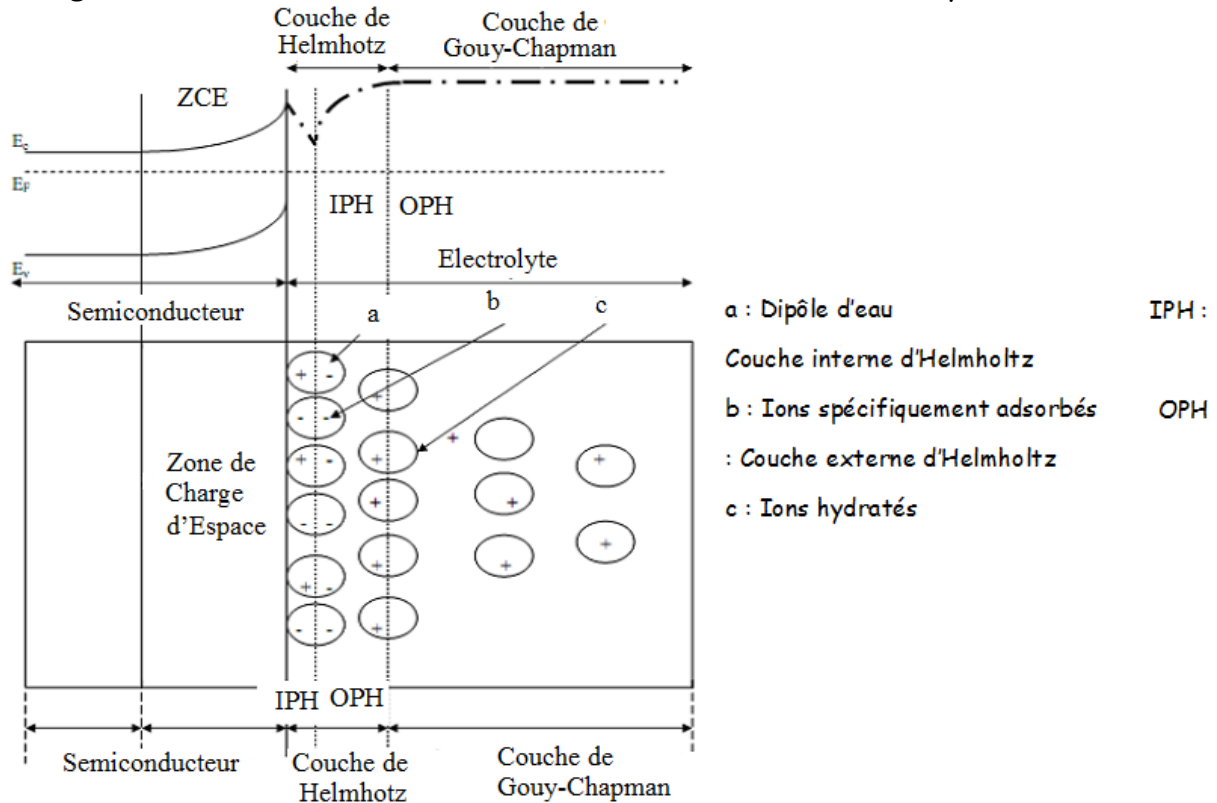


Figure I.3. : Représentation schématique de l'interface semi-conducteur /électrolyte.

I. 2.3 Différentes situations de la jonction semi-conducteur /électrolyte :

On distingue quatre situations de la zone de charge d'espace, représentées sur la

Figure I.4. [44].

a. Couche de déplétion ou d'appauvrissement

La zone de charge d'espace est déficitaire en porteurs majoritaires. Elle apparaît lorsque les bandes d'un semi-conducteur de type n sont courbées vers le bas et celle du type p sont courbées vers le haut.

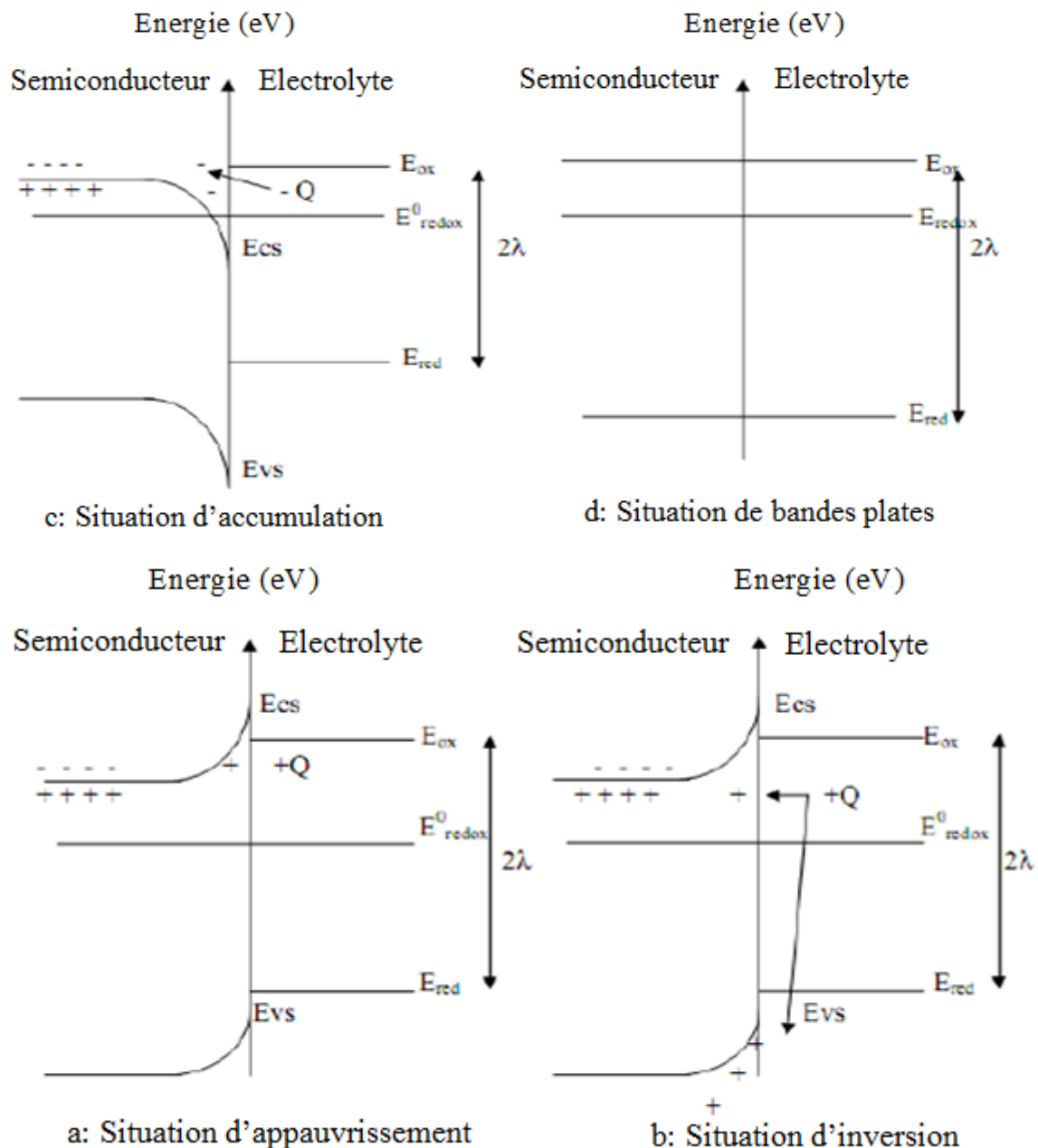


Figure I.4 : Différentes situations de la jonction semi-conducteur type n /électrolyte.

b. Couche d'accumulation

En appliquant une polarisation directe à l'électrode semi-conductrice, sa surface sera enrichie par les charges majoritaires libres. La courbure des bandes pour le type n sera vers le haut et pour le type p vers le bas.

c. Couche d'inversion

Cette situation apparaît lors d'une polarisation inverse où le nombre de porteurs minoritaires est supérieur à celui des porteurs majoritaires. Le comportement du semi-conducteur s'inverse, ce qui veut dire que le type p se transforme en type n et le type n devient type p.

d. Situation de bandes plates

Dans ce cas, les bandes ne sont pas courbées, la charge d'espace est nulle. Le potentiel dans cette situation est appelé potentiel de bandes plates.

I. 2. 4 Anodisation du silicium (porosification) :**I. 2. 4. 1 Historique :**

Le silicium est le matériau semiconducteur de base qui intervient dans plus de 95% des applications de la microélectronique. On a pu étendre ces applications dans le domaine de l'optoélectronique sous une forme particulière « le silicium poreux SP » étant donné qu'il émet efficacement de la lumière visible à température ambiante. Au milieu du XX^{ème} siècle, deux scientifiques américains [45] ont noté la présence d'un film qui couvrait le silicium monocristallin après le processus électrochimique de lissage (électro-polissage) en milieu fluorhydrique. Cependant, ils constatèrent que pour des conditions opératoires données tel que: la température, la concentration de l'acide fluorhydrique HF et une certaine densité de courant critique (J_c) qui doivent être atteinte pour que l'électro-polissage puisse avoir lieu.

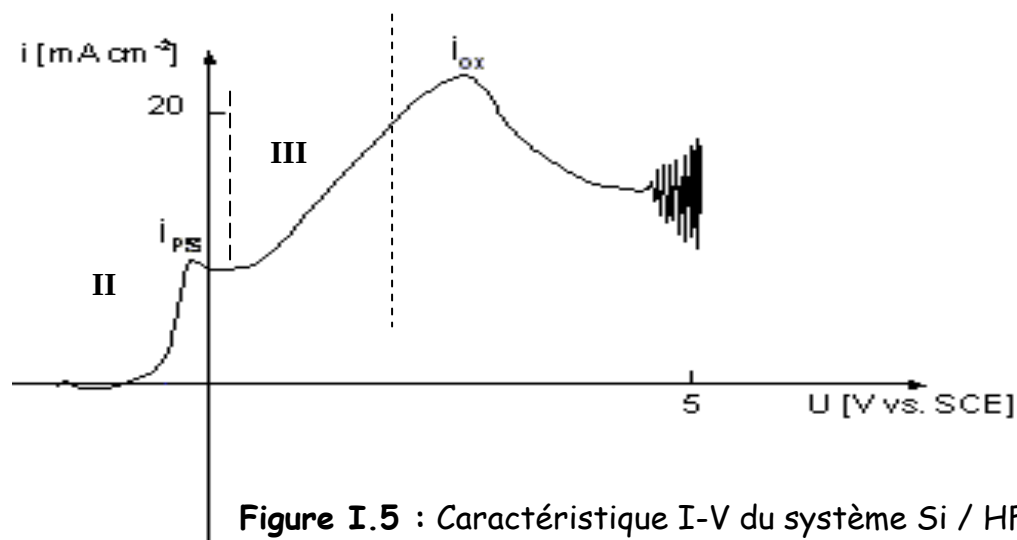
En dessous de cette valeur, ils observèrent la formation d'un film anodique épais de couleur brune dont Turner [45] fut le premier à émettre l'hypothèse de son caractère poreux et ce n'est qu'en 1965 qu'on a su que ce film était effectivement poreux grâce aux travaux de R. Memming et G. Schwandt des

laboratoires de physique de Hambourg [47]. Il faut cependant attendre 1972 et les études de Teunissen [46] pour connaître la véritable nature de cette couche. La couleur de la couche de silicium poreux résulte, quant à elle, de la différence d'indice entre la partie poreuse et le substrat. Cependant et malgré cet intérêt, les mécanismes de formation et les principales propriétés du silicium poreux sont encore discutés. De par sa nature, le silicium poreux présente une grande surface spécifique, ce qui le rend plus réactif que le silicium massif.

I. 2. 4. 2 Mécanismes réactionnels :

I. 2. 4. 2. 1 Domaine de formation du silicium poreux :

La caractéristique du courant en fonction de la tension (I-V) présente en général trois différentes régions (Fig. I.5).



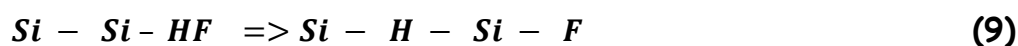
La première région $I < I_{PS}$ est associée à la formation du poreux dont les étapes sont les suivantes:

Avant l'électrolyse le cristal de silicium présente des liaisons pendantes qui à l'état naturel sont saturées par de l'oxygène (oxyde natif). Dans une solution de HF cet oxyde est attaqué et les liaisons pendantes sont saturées par les ions H^+ de la solution. En effet, comme l'étape de fixation du fluor est très lente, et

l'étape de dissolution avec ré-hydrogénation de la surface très rapide, si on fait une analyse de la surface à un instant donné, on trouve que la quasi-totalité des atomes de surface est dans l'état hydrogéné. Lors de l'électrolyse, on observe la substitution en certains endroits (sites préférentiels) d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor.



Puis, une fois cette étape franchie, les liaisons arrières de l'atome de silicium fluoré vont se trouver polarisées, et pourront être attaquées rapidement par HF. Comme on le voit, à cause de la polarisation de la liaison, le groupement positif fixe le fluor (il se forme du tétrafluorosilane qui en présence de HF, forme le complexe $H_2SiF_6^{-2}$ et la partie restante solidaire du cristal (négative) fixe l'hydrogène.



En parallèle avec les phénomènes de corrosion, cette réaction va continuer au niveau des piqûres qui viennent de se former. Des pores vont donc s'allonger.

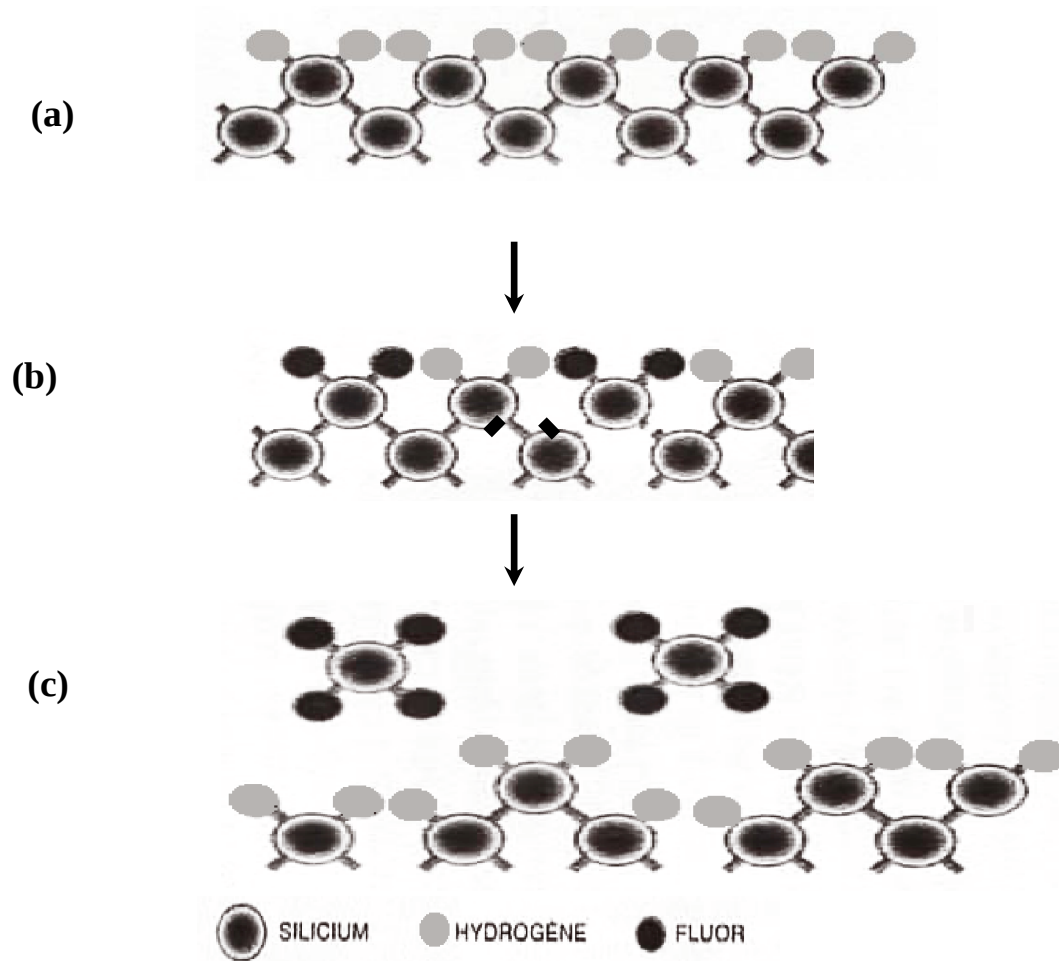


Schéma. I.1: Représentations planes du silicium définissant les étapes de formation du Silicium Poreux.

I. 2. 4. 2. 2 Domaine d'oxydation du silicium:

La deuxième région correspond à une zone de transition, on peut avoir une porosité très intense et un début de polissage de la surface du substrat. L'oxydation du silicium est attribuée au deuxième pic à $I = I_{ox}$,

La réaction appropriée fait intervenir quatre trous selon cette réaction:



I. 2. 4. 2. 3 Domaine d'électro-polissage:

Lorsqu'on passe du premier régime de dissolution au deuxième séparé par I_{PS} (**Fig. I.5**), la surface n'est plus couverte d'hydrogène mais d'une couche d'hydroxyde (les groupes Si-OH), dans le troisième régime de dissolution (séparé

du deuxième par I_{ox}). Ces hydroxydes laissent place à un véritable oxyde (groupes Si-O-Si).

Cependant, la valence effective de dissolution, Z_i définie comme étant le nombre de charges électroniques qui passent à travers le circuit extérieur par atome de silicium dissout est égale à environ quatre. Un processus à quatre trous est évoqué [45, 46] suivant les réactions :

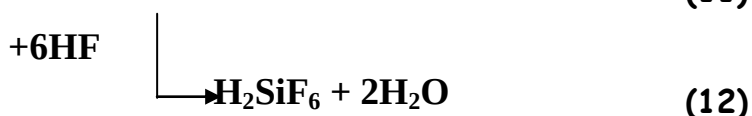
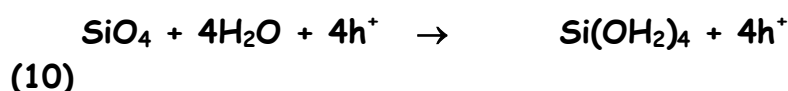


Schéma. I.2: Schéma du mécanisme approprié à l'électro-polissage du silicium.

L'interface est alors constituée d'une couche d'oxyde en contact avec le silicium et une couche d'hydroxyde en contact avec la solution. L'épaisseur de cette double couche augmente d'une manière monotone avec le potentiel. Elle est de l'ordre de 100 Å à 5V/ESC. L'oxyde est dissout aussi rapidement que l'acide fluorhydrique arrive à la surface. La vitesse de dissolution du silicium est en partie contrôlée par la vitesse de dissolution de l'oxyde.

I. 2. 4. 2 .4 Régime d'oscillations:

Dans la troisième région, à des potentiels positifs au-delà du second pic (Fig. I.5), il apparaît des oscillations de courant. Dans la littérature, ce phénomène est mentionné à plusieurs reprises. Gerischer [48] a suggéré que la présence des oscillations peut être causée par une corrélation non linéaire existant entre la formation et la dissolution de l'oxyde. Chazalviel et Ozanam [49,50] font une corrélation entre les oscillations du courant et les variations de l'épaisseur et de la concentration d'un défaut de l'oxyde qui oscilleraient selon une période

déterminée par la durée du transport de ce défaut depuis l'intérieur de la couche d'oxyde vers la surface extérieure.

Föll et al [51] explique plutôt ces oscillations par le modèle de CBM (current burst model), cependant l'augmentation et la diminution du courant traduit les processus chimiques qui se font à la surface de l'électrode, c'est à dire, la dissolution et la formation de l'oxyde au cours du temps.

I. 2. 5 Caractéristiques du silicium poreux :

Une description complète du silicium poreux demande une connaissance de certaines caractéristiques telles que la porosité, la texture ou bien la taille des pores. Ces dernières sont principalement liées à plusieurs paramètres :

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

I. 2. 5. 1 Porosité et épaisseur de la couche:

a. Porosité:

On définit la porosité par le pourcentage du vide dans un volume unitaire du silicium poreux. Sa détermination peut être effectuée de manière simple par mesures gravimétriques. On pèse l'échantillon avant anodisation (masse m_1) et juste après la formation de la couche (m_2), et après dissolution complète de celle-ci dans la soude (masse m_3). La porosité notée η , est alors donnée par la

$$\text{relation : } \eta = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_3)} \times 100 \quad (13)$$

La figure I.6 montre que pour une concentration en acide fluorhydrique donnée, la porosité augmente avec la densité du courant d'oxydation [52]. Pour des échantillons fortement dopés (type p*) dans 25% HF, le taux de vide augmente

de manière régulière entre 20% et 70% pour des densités de courant allant de 10 mA/cm^2 à 250 mA/cm^2 . Pour des densités de courant supérieures, la porosité devient très élevée et le matériau perd sa cohésion mécanique [53], on atteint le régime d'électro-polissage. Dans le cas d'un substrat faiblement dopé la variation de la porosité est fonction de la densité du courant d'oxydation et présente une particularité [54].

La concentration en HF a également une influence sur la variation de la porosité comme il est montré dans la figure .I. 7.

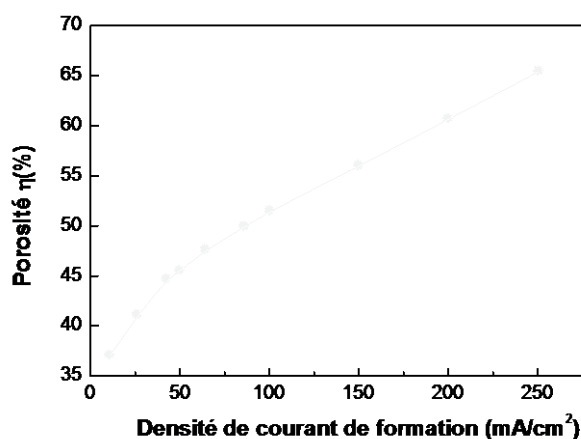


Fig. I. 6: Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour un substrat de type p faiblement dopé anodisé dans HF/Et OH 50/50% [52].

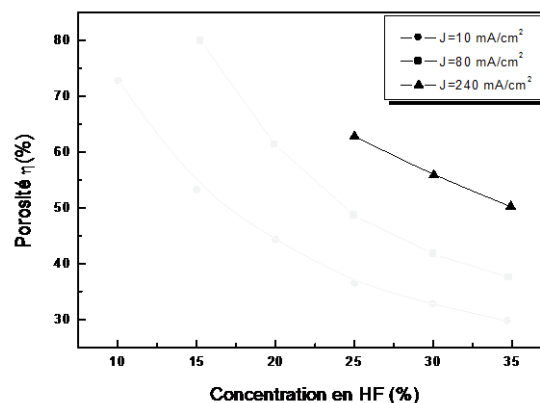


Fig. I. 7: Évolution de la porosité en fonction de la concentration en HF de couches poreuses formées sur substrat fortement dopé (0.01- $1 \Omega\text{cm}$) [54].

Lors de la réalisation des couches poreuses, il est possible par exemple de choisir en premier lieu une porosité donnée (Fig. I.6) permettant alors, de connaître la densité du courant nécessaire pour l'obtention de cette valeur de porosité.

b. Épaisseur de la couche poreuse:

L'épaisseur de la couche poreuse croît linéairement avec le temps d'anodisation (Fig. I.8) et peut être déterminée par observation au microscope électronique à balayage (par clivage du substrat (Fig. I.9).

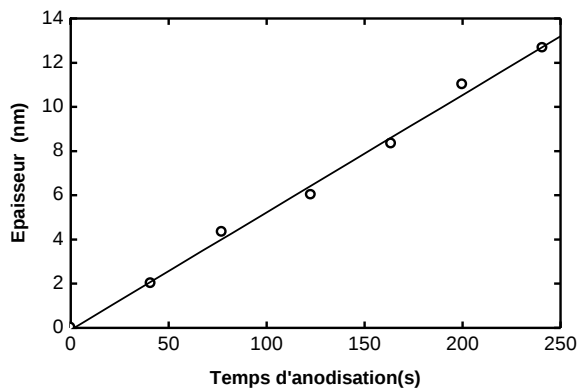


Figure. I. 8: Épaisseur de la couche poreuse en fonction de la densité de courant d'après [55].

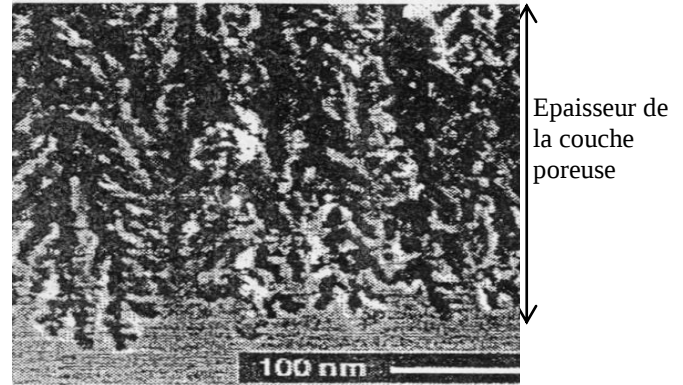


Figure. I. 9: Observation par microscope électronique à balayage d'une couche formée sur substrat fortement dopé p⁺ [55].

I. 2. 5. 2 La texture et la taille des pores :

a. La texture:

Il est intéressant de corréler les variations de porosité à la distribution de taille des pores des matériaux. Cependant, la caractéristique de la texture poreuse est assez délicate, la dimension des pores étant généralement inférieure à la limite de résolution d'un microscope électronique à balayage. Seule la microscopie électronique à transmission a permis de préciser la structure du Si poreux [56-58].

La microscopie électronique à balayage propose une image synthétique de la morphologie des couches. Une description plus quantitative de la structure est obtenue par l'intermédiaire de l'étude des isothermes d'absorption de gaz à basses températures (B.E.T). Cette technique, généralement utilisée pour des catalyseurs, permet non seulement de déterminer la taille des pores, et leurs distributions, mais également la surface développée de la couche poreuse. Cette surface est très importante. Elle est de l'ordre de $200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour des échantillons formés sur substrat fortement dopé et de $600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ environ pour des couches de plus faible dopage.

La distribution et la taille des pores peuvent être calculées en faisant l'hypothèse de cavité de formes cylindriques. Cette méthode permet cependant une comparaison entre divers échantillons.

b. La taille des pores :

L'attaque électrochimique du Si dans des électrolytes convenablement choisis va produire des pores de différentes tailles et formes [59-61]. On distingue trois différents types du silicium poreux selon la dimension des pores.

Silicium nano-poreux : dont ϕ (diamètre du pore) allant de 1 à 10nm

Silicium méso-poreux: dont ϕ est compris entre 10 et 100nm

Silicium macro-poreux : dont ϕ est supérieure à 100nm

Ces trois types de silicium poreux ont suscité beaucoup d'études en particulier le silicium macroporeux.

- ❖ **Silicium nano-poreux:** Les nanopores avec des dimensions de l'ordre de quelques nanomètres, sont obtenus sur des substrats de silicium moyennement dopés de type n ou p dans des électrolytes aqueux contenant de l'acide fluorhydrique à des densités de courant au-dessus de J_{crit} . Il a été montré également que les nanopores peuvent aussi se former sur des substrats de Si de type n faiblement dopé et éclairé [62].

Cette catégorie de pores a attiré l'attention de nombreux chercheurs depuis que Canham [64], Lehmann et Gösele [63] ont découvert l'origine de la luminescence de ce matériau. Canham a démontré que la couche poreuse présente une forte photoluminescence et c'est Lehmann et Gösele qui l'ont expliqué par un modèle de quantum.

❖ **Silicium méso-poreux**: Il est obtenu à partir du silicium de type p^+ ou n^+ (fortement dopé). L'attaque s'effectue facilement du fait de la forte concentration des porteurs dans le matériau. La formation des mésopores est due à la déplétion des porteurs de charges dans la région de la charge d'espace [65].

❖ **Silicium macro-poreux**: Le silicium macroporeux fut découvert par Lehmann et Föll en 1990 sur le Si-n éclairé par la face arrière, par Propst et Kohl en 1994 sur le Si-p [63]. Le premier a été réalisé dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique tandis que le deuxième dans un électrolyte non aqueux contenant toujours du HF.

I. 2. 5. 3 Modèles de formation du silicium poreux:

Le mécanisme de base de formation du silicium poreux est encore à ce jour un sujet controversé, il existe trois modèles principaux :

a. Le modèle de Beal [66, 67]:

Ce modèle se base sur la zone de charge. Ce modèle, propose que la région située entre les pores soit appauvrie en porteurs et que la zone d'appauvrissement ainsi formée protège les parois des pores contre la corrosion ultérieure à deux fois la largeur de la zone de charge d'espace. Le courant est sélectivement dirigé vers la pointe des pores parce que la structure poreuse appauvrie en porteurs mobiles est très fortement résistante ce modèle a été amélioré par Lehmann.

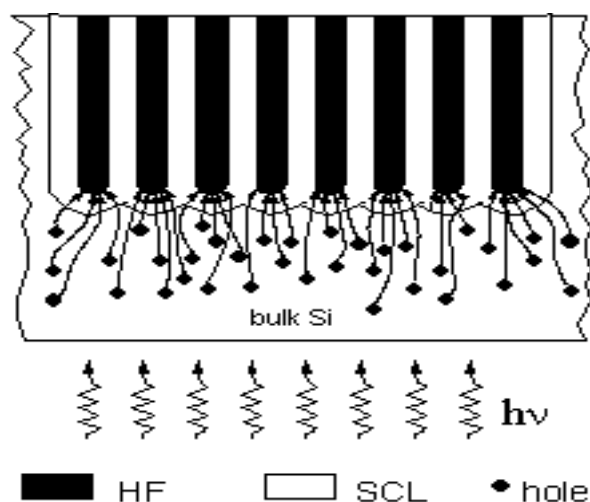


Schéma. I .3 : Schéma représentatif du modèle de Lehmann

Afin d'expliquer cet effet à la fois pour le silicium de type n et p sous les conditions de polarisation anodique, il est alors nécessaire de supposer l'existence d'un ancrage du niveau de fermi au milieu de la bande interdite. Ce modèle serait à présent accepté comme le modèle standard de formation du silicium poreux. Toutefois certains articles montrent quelques inconsistances existantes dans le modèle de Beal. En particulier l'épaisseur du silicium restant entre la taille des pores à peu près 2 fois la largeur de la zone de charge d'espace, $2W$.

b. le modèle de diffusion limitée :

Proposé par Smith et ses collaborateurs [71], ce modèle explique la formation des pores comme résultant de la limitation de la diffusion des espèces électro-actives telles que les trous (ou les électrons) à l'interface silicium/électrolyte. Ce modèle permet de comprendre la formation des pores en termes d'électrochimie de base des semiconducteurs.

c. le modèle de quantum:

Proposé par Lehmann et Gösele [63], ce modèle explique la formation de pores par l'augmentation de l'écart de la bande vide « gap » due au confinement des porteurs dans les petites dimensions présentées dans le Si. L'augmentation de l'écart de bande diminue la concentration de charges mobiles créant ainsi une déplétion similaire à celle proposée par Beal. Ce modèle donne plutôt une explication physique pour l'interprétation de la photoluminescence dans le visible.

I. 2. 5. 3 Les propriétés anisotropiques des macropores formés sur des substrats de type p et n :

On dit qu'une attaque est anisotropique lorsque l'attaque ne se fait pas selon plusieurs plans avec la même vitesse ce qui veut dire qu'il y a des directions privilégiées que peut suivre une attaque.

I. 2. 5. 3. 1 Influence de l'orientation des substrats:

Pour les deux type n et p, il est montré que les macro-pores se propagent dans deux orientations privilégiées qui sont: $\langle 100 \rangle$ et $\langle 113 \rangle$ (Fig. I .10). Föll constate qu'elle est dans le plan (111) plus lente que dans le plan (100) par conséquent, les pores se propagent d'avantage dans le plan (100).

Donc l'attaque du silicium par l'HF dépend fortement de la cinétique de passivation, probablement dû aux états de surface.

Il faut aussi considérer que la chimie des surfaces est extrêmement sensible à l'orientation cristallographique. Une surface orientée (100) présente la géométrie la plus favorable pour avoir une espèce divalente, c'est à dire avec deux liaisons symétriques Si-H vers la solution ce qui favorise la dissolution dans ce plan.

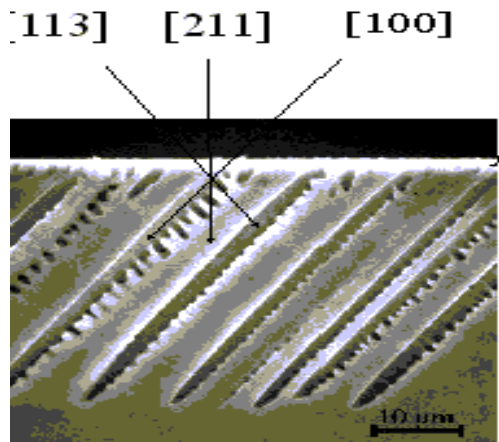


Figure .I.10: Observation au MEB d'une surface clivée du n-Si attaqué par HF [70].

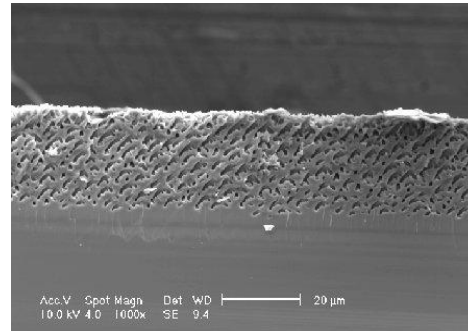


Figure .I .11: Observation au MEB d'une surface clivée du n-Si attaqué par HF [71].

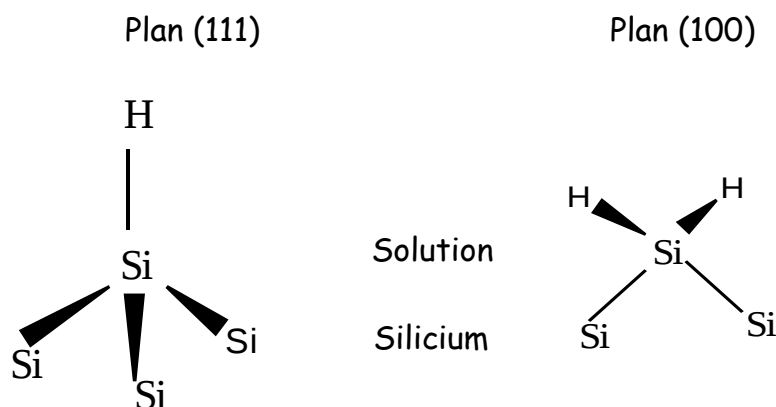


Schéma I.4: Orientation des liaisons du silicium en fonction de l'orientation cristallographique de la surface. Les schémas sont dessinés selon la représentation de Fischer [57]

I. 2. 5. 3. 2 Influence de l'électrolyte:

L'influence de la nature des électrolytes a été étudiée beaucoup plus sur le type p que sur le type n. L'influence se traduit par la diversité des morphologies obtenues lorsqu'on utilise des solutions aqueuses comme HF/ H₂O ou HF/Éthanol ou des solutions non aqueuses comme HF/ACN, HF/DMF, HF/DMSO.

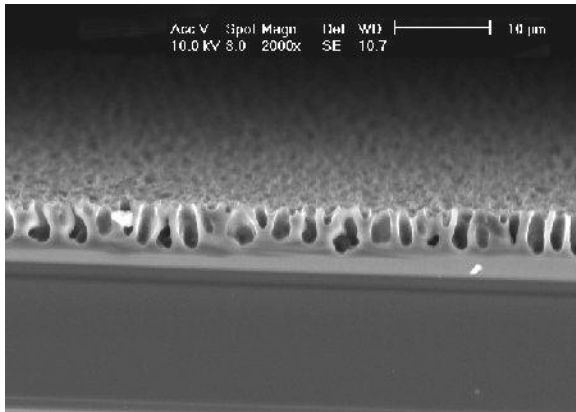


Figure .I .12: Observation au MEB d'une surface clivé du p-Si attaqué par HF aqueux D'après [70].

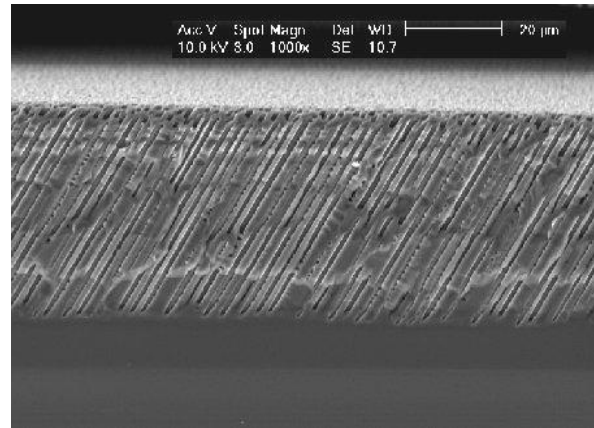


Figure .I .13: Observation au MEB d'une surface clivée du p-Si attaquée par HF/ACN d'après [71].

I. 2. 6 Applications :

De par ses multiples propriétés, le silicium poreux permet de nombreuses applications dans des différents domaines :

I. 2. 6. 1 Porosité et épaisseur variables :

A cause de l'arrangement périodique des pores (macro-colonnes), il est possible de moduler l'indice des couches du silicium poreux et donc de réaliser :

- ♦ Des couches antireflet
- ♦ Des guides d'onde: en utilisant des multicouches de p-Si avec des porosités alternées
- ♦ Des miroirs de Bragg: un réflecteur de Bragg est un milieu constitué d'un empilement périodique de couches diélectriques d'épaisseur de l'ordre de longueur d'onde de la lumière.

De telles structures présentent des propriétés optiques remarquables: forte sélectivité en longueur d'onde et pouvoir réflecteur quasiment de 100% sur un large domaine spectral.

Des études ont été mises au point sur le silicium macroporeux à cause de sa structure périodique comme il est illustré sur la **figure. I .14**.

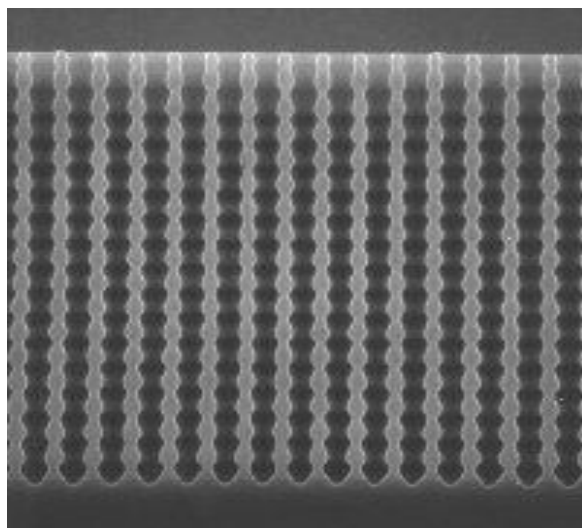


Figure I.14: Observation au MEB représentant une structure périodique [71].

I. 2. 6. 2 Grande surface spécifique :

La grande réactivité du matériau, due à l'importante surface spécifique de contact lui permet d'être très sensible aux espèces environnantes. Elle permet donc de fabriquer des capteurs très sensibles [68], capteurs de gaz et capteurs optiques.

I.3. Capteur de gaz

Ces dernières années, la demande en méthodes de détection de gaz et de mesure de leur concentration a considérablement augmenté. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité ou de contrôle de procédé.

Dans le domaine de la détection des gaz, il convient de distinguer les analyseurs (instruments d'analyse) et les capteurs chimiques.

Les analyseurs sont généralement des systèmes relativement complexes associant différents éléments mécaniques, chimiques et électriques. L'ensemble est souvent coûteux, encombrant et énergivore. De plus, ces instruments sont souvent affligés d'un temps de réponse long soit par la technique de détection elle-même, soit par la nécessité de manipulation des échantillons. On retrouve

dans cette catégorie d'instrument les chromatographes et les divers spectromètres. Les avantages principaux de ces instruments sont la possibilité d'une analyse complète et précise de l'échantillon de gaz.

Les capteurs chimiques quant à eux sont généralement des systèmes simples constitués d'une couche sensible permettant la reconnaissance du gaz avec lequel elle interagit et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique. Souvent, les deux fonctions sont intimement liées.

Les avantages principaux des capteurs sont : leur faible encombrement, leur faible consommation énergétique, leur faible coût, les temps de réponse relativement courts. Tous ces avantages en font des instruments idéaux pour les mesures sur site et le contrôle de procédé en ligne. En revanche, l'analyse de mélanges complexes nécessite l'emploi d'un grand nombre de capteurs sensibles à l'une ou l'autre espèce gazeuse. L'exploitation du signal de plusieurs capteurs différents à l'aide d'un traitement du signal adéquat constitue ce qu'on appelle un « nez électronique ». Ces dernières années, ce domaine a fait l'objet d'une activité intense.

Il existe plusieurs familles de capteurs chimiques qui se distinguent par le type de couche sensible et le principe de transduction.

Une famille particulière de capteurs a retenu notre attention ici : les capteurs à semi-conducteur. Ces capteurs sont constitués d'une couche sensible semi-conductrice dont la conductivité dépend de la composition de l'atmosphère qui l'entoure. Le signal est donc une simple résistance variable. Ces capteurs s'insèrent facilement dans des circuits électroniques classiques. De plus, ce type de capteur se prête particulièrement bien à l'emploi des technologies de fabrication de la microélectronique actuelle.

Les performances des capteurs sont caractérisées par différents paramètres. Les principaux sont les suivants :

- sensibilité : lien entre les variations de signal du capteur et la concentration en gaz cible ;
- limite de sensibilité : concentration minimale détectable en gaz cible ;
- sélectivité : aptitude à détecter le gaz cible à l'exclusion de tout autre ;
- interférents : gaz autres conduisant à une réponse indésirable du capteur ;
- temps de réponse : temps requis pour atteindre 90 % de la réponse en régime après mise en contact avec le gaz à détecter ;
- temps de récupération : temps requis pour revenir à la valeur de base du signal après évacuation du gaz ;
- durée de vie : période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant (dépend de l'exigence de l'application) ;
- dérive : évolution de la ligne de base du capteur en l'absence du gaz cible ;
- consommation : puissance absorbée par le capteur en fonctionnement.

Les couches sensibles exploitées peuvent être constituées d'un semi-conducteur minéral, essentiellement des oxydes métalliques, ou d'un semi-conducteur organique. Nous nous limitons à la présentation des capteurs à base d'oxydes semi-conducteurs. Ceux qui nous intéressent dans notre travail.

I.2. Sensibilité :

La sensibilité, par définition, est le rapport de la variation de la réponse électrique du capteur à celle de la concentration du gaz :

$$S = (I - I_0) / I$$

Cependant, dans le domaine des capteurs MOX, on utilise parfois d'autres paramètres pour traduire la sensibilité du capteur.

$R_s - R_0$ La différence de Sensibilité.

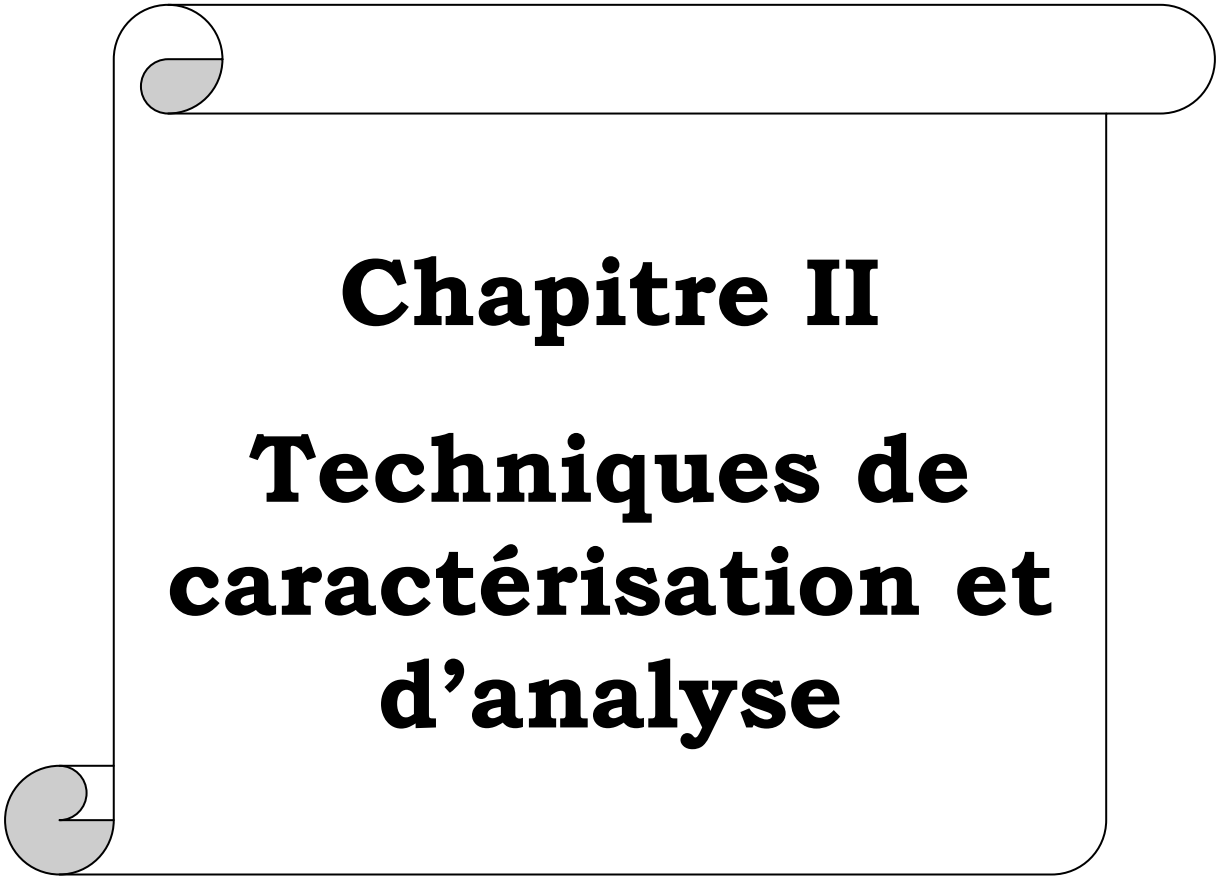
R_s/R_0 Sensibilité relative.

$(R_s - R_0)/R_0$ Sensibilité fractionnelle.

$\ln \left(R_s/R_0 \right)$ Sensibilité logarithmique.

Les indices S et 0 correspondent respectivement à la mesure sous gaz et sous air [17].

Quelle que soit la définition utilisée, plus la valeur du paramètre est grande, mieux le capteur réagit au gaz. Actuellement, les capteurs de gaz sont suffisamment sensibles.

A stylized graphic of a scroll with a black outline and rounded corners. The top edge is a horizontal bar with rounded ends. The left edge features two circular elements: a small grey semi-circle at the top and a larger grey semi-circle at the bottom, both with black outlines. The text is centered within the scroll's frame.

Chapitre II

Techniques de caractérisation et d'analyse

II Technique de Caractérisation et d'Analyse

II.1 Techniques de caractérisations

II.1.1 Techniques de caractérisations Optiques

II.1.1.1 Spectroscopie Infrarouge (FT-IR) :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) : Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} , ($2.5 - 25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [31]. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La **Figure II.1** illustre le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source *A* est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du

faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

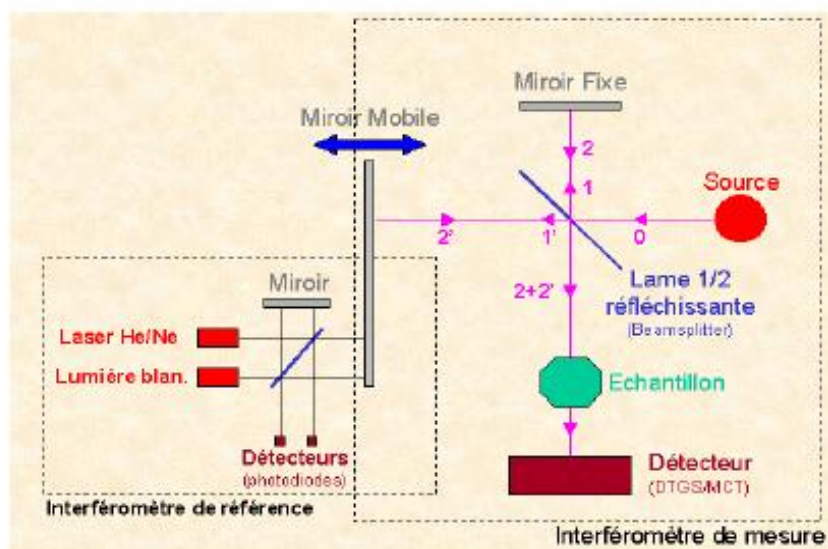


Figure II.1: Schéma systématique d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Celui-ci est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier [32].

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes:

- Informations qualitatives: Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents;

• Informations quantitatives: L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

Un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences. Ainsi le silicium lié à quatre atomes d'oxygène de la silice donne trois types de vibrations : **Si-O** étirement (1080 cm^{-1}), **Si-O** mode de flexion (805 cm^{-1}), **Si-O** (450 cm^{-1})

Le **Tableau II.1** présente les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit son état physique ou de surface:

1. Couches déposées sur un substrat transparent: montage en transmission;
2. Couches déposées sur un substrat non-transparent: montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR);
3. Films polymères: montage en transmission (si épaisseur faible $<10\mu\text{m}$), montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR);
4. Poudres (dispersée dans une pastille de KBr): montage en transmission Cependant, dans le cas de couches inférieures à $500\text{ \AA}$ d'épaisseur,

la spectroscopie FT-IR conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane	CH _x <i>stretching</i>	2950-2850
	CH _x <i>déformation</i>	1500-1400
Insaturé	CH _x <i>stretching</i>	3050-3000
	C=C <i>stretching</i>	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique <i>bending</i>	800-750
Alcool	OH <i>stretching</i>	3400 (large)
	C-O <i>stretching</i>	1050-1250
	OH <i>déformation</i>	(1 ^{aire} < 2 ^{aire} < 3 ^{aire} < Phénol)
Cétone	C=O <i>stretching</i>	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O <i>stretching</i>	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O <i>stretching</i>	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH <i>déformation</i>	950-900
Sel de l'acide	COO ⁻ <i>stretching antisymétrique</i>	1615-1650
	COO ⁻ <i>stretching symétrique</i>	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH <i>stretching</i>	3400-3300 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	NH <i>déformation</i>	1650-1550 (1 ^{aire} > 2 ^{aire} > Arom.)
	C-N <i>stretching</i>	1350-1250 (1 ^{aire} < 2 ^{aire} < Arom.)
Amide	NH <i>stretching</i>	3350-3070 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	C=O	1680-1630
	NH <i>déformation</i>	1650-1515 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	C-N <i>stretching</i>	1180-1040 (1 ^{aire} < 2 ^{aire})
Nitrile	C≡N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S <i>stretching</i>	740-690
	SO ₂	1380-1300
Halogénure	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

Tableau II.1: Les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

II.1.1.2 Spectrophotométrie UV-Visible

➤ Principe de fonctionnement

L'analyse spectro-photométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

En analyse spectro-photométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructives vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

La colorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible. On utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration. On utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre.

La technique de spectrophotométrie ou d'absorptio-métrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement la capacité de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

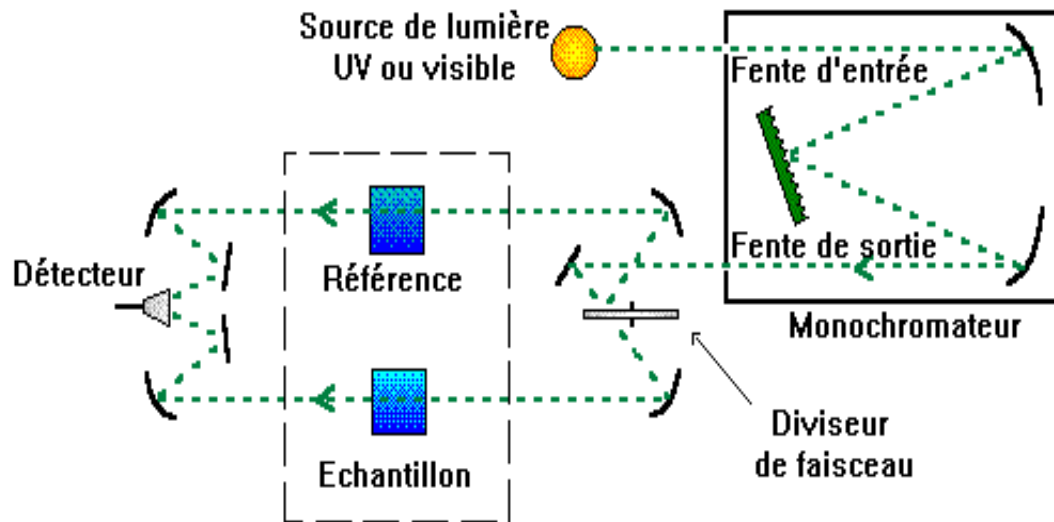


Figure II.2: Schéma de principe d'un spectro-photomètre à double faisceau.

Un spectrophotomètre est constitué de 4 parties essentielles:

- **Source lumineuse** : Il est généralement équipé de trois sources lumineuses:
 - ❖ Une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine UV;
 - ❖ Une lampe à filament de tungstène pour la région (Visible);
 - ❖ Une lampe à décharge au xénon utilisée dans le domaine UV et visible.
- **Monochromateur** : L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré, son rôle 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 échantillons** : Il contient l'échantillon, la référence et les accessoires.
- **Détecteur** :
 - ❖ **Photodiode** (semi-conducteur): Est utilisée en tant que détecteur optique;

❖ **Photomultiplicateur**: qui permet d'amplifier le signal optique en une cascade d'électrons qui seront ainsi collectés.

Pour accéder à la réflexion diffuse ou totale, nous avons utilisé le spectromètre de modèle **CARY 500 - VARIAN** UV-VIS-Proche infrarouge qui permet des mesures d'absorption, de transmission et de réflexion totale d'un rayonnement dont la longueur d'onde λ est comprise entre 250 et 2500 nm. Il est doté de deux détecteurs ; un photomultiplicateur PMT R198 et un détecteur optique au sulfure de plomb PbS.

L'utilisation d'une sphère d'intégration est indispensable aux mesures des propriétés optiques des matériaux. Elle permet en effet de prendre en compte la totalité de la lumière transmise (ou réfléchi) de façon spéculaire ou de façon diffuse; les deux sont souvent présentés lorsqu'on a affaire à des matériaux semi transparents ou opaques.

Cet accessoire se place au niveau du compartiment échantillon. Il est constitué de deux demi-sphères jointes, recouvertes intérieurement d'une couche très réfléchissante (sulfate de Ba). Les détecteurs sont positionnés à l'intérieur des deux sphères de façon à ne jamais recevoir de lumière de façon directe.

II.1.1.3 Photoluminescence (PL)

➤ Principe de fonctionnement

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas purement thermique. Elle peut être provoquée de différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré par des photons (Photoluminescence), des rayons X (*Roentgenoluminescence*) ou *Luminescence* X), des électrons accélérés (*Cathodoluminescence*), des particules α , β (*Radioluminescence*) ou encore par application d'un champ électrique (*Electroluminescence*). Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases : l'excitation du

système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission se produit.

Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit à distinguer deux types d'émission lumineuse : *Fluorescence* lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation (temps de l'ordre de 10^{-8} s) et la *Phosphorescence* quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long (temps pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours) [33]. La photoluminescence consiste à analyser la radiation optique émise par un (matériau) semi-conducteur en réponse à une excitation lumineuse qui met le système hors équilibre. La luminescence est donc un processus de recombinaison. L'intensité de la lumière émise est proportionnelle au taux de recombinaisons radiatives $U(x)$ [34, 35] (Fig.II.3).

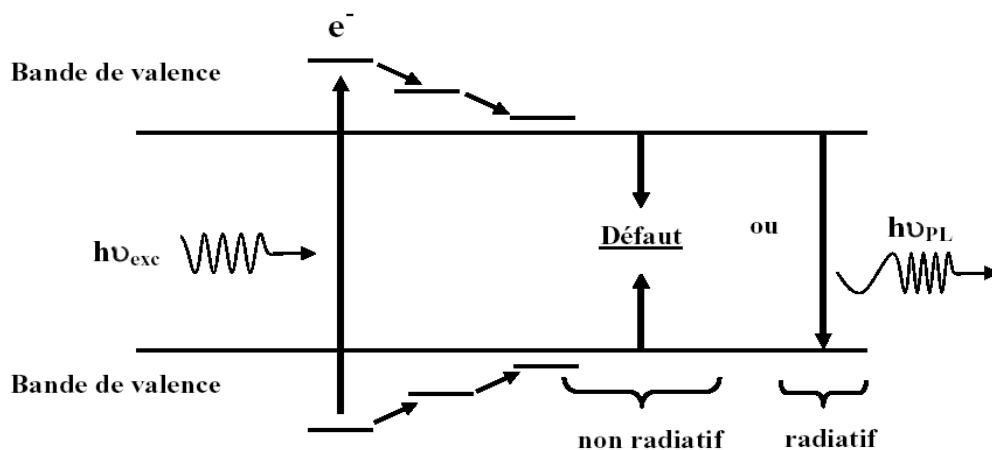


Figure II.3 : Schéma des processus de photoluminescence dans un semi-conducteur.

L'expérience de photoluminescence (PL) est un procédé qui permet de détecter les énergies des processus de relaxation dans un matériau. En excitant l'échantillon avec une énergie bien précise (généralement comprise dans la bande d'absorption du matériau étudié), on pompe un ou plusieurs niveaux accessibles aux électrons. Via différents mécanismes (fuite, capture, recombinaison, etc.)

les électrons vont finalement se désexciter et émettre de la lumière possédant une énergie caractéristique de la recombinaison.

Le spectre de photoluminescence dépend généralement de plusieurs paramètres tels que la température, l'énergie d'excitation et l'intensité de celle-ci.

II.1.2 Techniques de caractérisations Structurales

II.1.2.1 Diffraction de Rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soit en phase s'exprime par la loi de Bragg : $n \lambda = 2 d \sin \theta$ (1)

De grands progrès ont été réalisés dans la connaissance de la structure cristalline des cristaux. BRAGG a pu montrer que la diffraction des rayons X dans les matériaux se fait en considérant le faisceau de rayons X comme réfléchi par les plans cristallins. Le faisceau de rayons X, de longueur d'onde λ tombe sur une famille de plans du cristal d'intervalle d , sous un angle θ . Supposons qu'il se produit une réflexion sur chacun de ces plans, l'angle d'émergence étant naturellement θ , le faisceau réfléchi ne peut être réel que si la différence de marche optique δ entre les rayons réfléchis par différents plans est égale à un nombre entier n de longueur d'onde λ [36].

La condition d'accord de phase, dite condition de BRAGG donnée par:

$$\delta = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (2)$$

Où λ : longueur d'onde ($\text{\AA}$)

n : ordre de diffraction

d_{hkl} : Indice de Miller

δ = Différence de marche optique

La méthode pratique utilisée dans la technique de diffraction de rayons X est celle de poudre, qui a été imaginée par *DEBYE, SCHERRER et HULL*, la poudre formée d'une phase cristalline donnée va toujours donner lieu à des pics de diffraction dans les mêmes directions, suivant un certain angle incident, pour un certain rayonnement incident afin de satisfaire la loi de Bragg. Les intensités relatives des pics de diffraction restent à peu près constantes d'une mesure d'échantillon à une autre. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudre ou échantillon massif polyphasique), à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase, son principe est basé sur:

- Une source: de rayons X de longueur d'onde monochromatique λ ;
- Un échantillon tournant dans le faisceau de rayons X au centre du cercle d'enregistrement;
- Les informations sont recueillies sur le plan équatorial, par un film ou un compteur électronique en fonction des longueurs d'ondes des raies caractéristiques, selon l'anticathode employée (CuK_α).

Un diagramme de rayons X est obtenu en vue de répondre à plusieurs questions:

- Identifications des composants chimiques de l'échantillon;
- Détermination de la nature monphasée de l'échantillon;
- Qualité cristalline du produit analysé;
- Mesure des paramètres cristallins.

Le dépouillement des diagrammes peut être connu en se basant sur:

- Valeur d'intensité des raies diffractées;
- Numéro d'ordre de diffraction;
- Valeur de l'angle θ ;
- Distances interarticulaire d ;

- Indexation des distances d par des indices de Miller (hkl);
- Valeurs des paramètres et angles du réseau direct a, b, c, α, β et γ .

La compatibilité des distances d_m mesurées avec d des fiches ASTM de l'échantillon permet d'indexer par (hkl) les raies du diagramme. Connaissant d_m et (hkl) pour un ordre de diffraction n , les paramètres du réseau sont donnés par l'équation ci-dessous [7].

Cas d'un système Hexagonal:

$$a = b \neq c$$

$$\gamma = 120^\circ, \quad \alpha = \beta = 90^\circ$$

Pour $n=1$

$$\frac{1}{d_m^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

La **Figure II.4** illustre le schéma de principe d'un diffractomètre de rayons X.

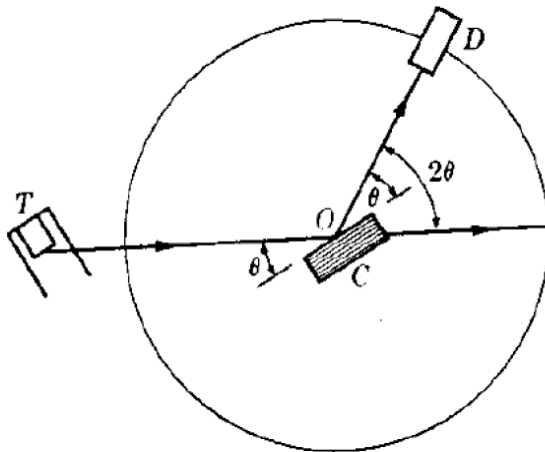


Figure II.4: Schéma descriptif d'un diffractomètre de rayons X.

II.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et analyse chimique Élémentaire (EDS)

➤ **Analyse morphologique :**

Le principe de base du M.E.B permet une formation d'image électronique correspondante à l'échantillon balayé par une sonde électronique émettant des informations de diverses formes et qui sont par la suite transformées en signal électrique avec une correspondance ponctuelle entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran [40].

L'image est transmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage, c'est une image de type télévision qui permet une grande souplesse dans le traitement des informations. La résolution du M.E.B atteint 100 Å et un agrandissement variant de quelques unités jusqu'à 100.000 d'où un recouvrement de la loupe au microscope électronique à transmission.

Il est constitué par :

❖ Une sonde qui comprend:

- Un canon à électron dont la tension d'accélération V_0 est de quelques keV;
- Un système de 02 lentilles qui forme une image réduite;
- Un système de filament en Tungstène.
- Un système de balayage qui permet le déplacement de la sonde sur l'objet par un système de déflexion alimenté par un générateur à balayage, la durée de balayage est de 5 à 10s, l'aire balayée sur l'objet peut être variée par un système potentiométrique. L'appareil comprend deux oscilloscopes dont le balayage est synchrone. Pour l'observation visuelle on utilise un écran à grande rémanence, pour une prise de vue on a un écran à faible rémanence.
- Une platine goniométrique sur laquelle est placé l'échantillon et permettant les divers mouvements de translation et de rotation. L'échantillon massif, avec des dimensions de l'ordre du cm, dont on forme une image par réflexion doit répondre aux conditions suivantes: supporter le vide et le bombardement électronique intense; présenter une conductibilité superficielle de l'échantillon pour écouler les charges.

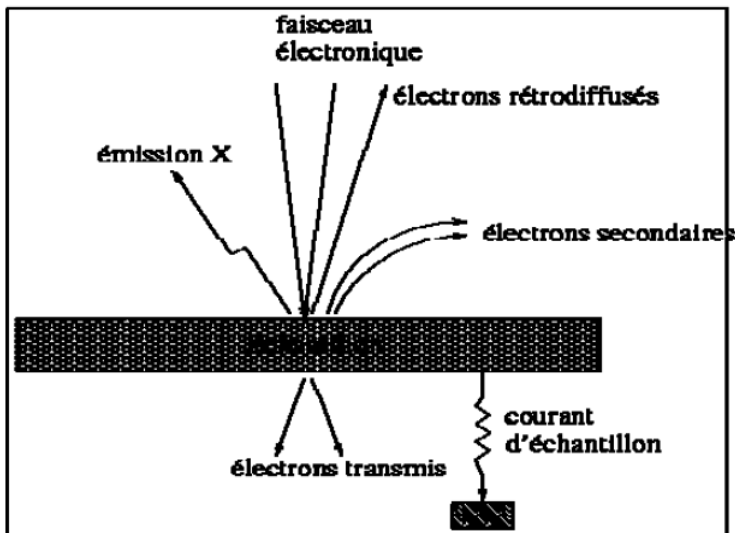
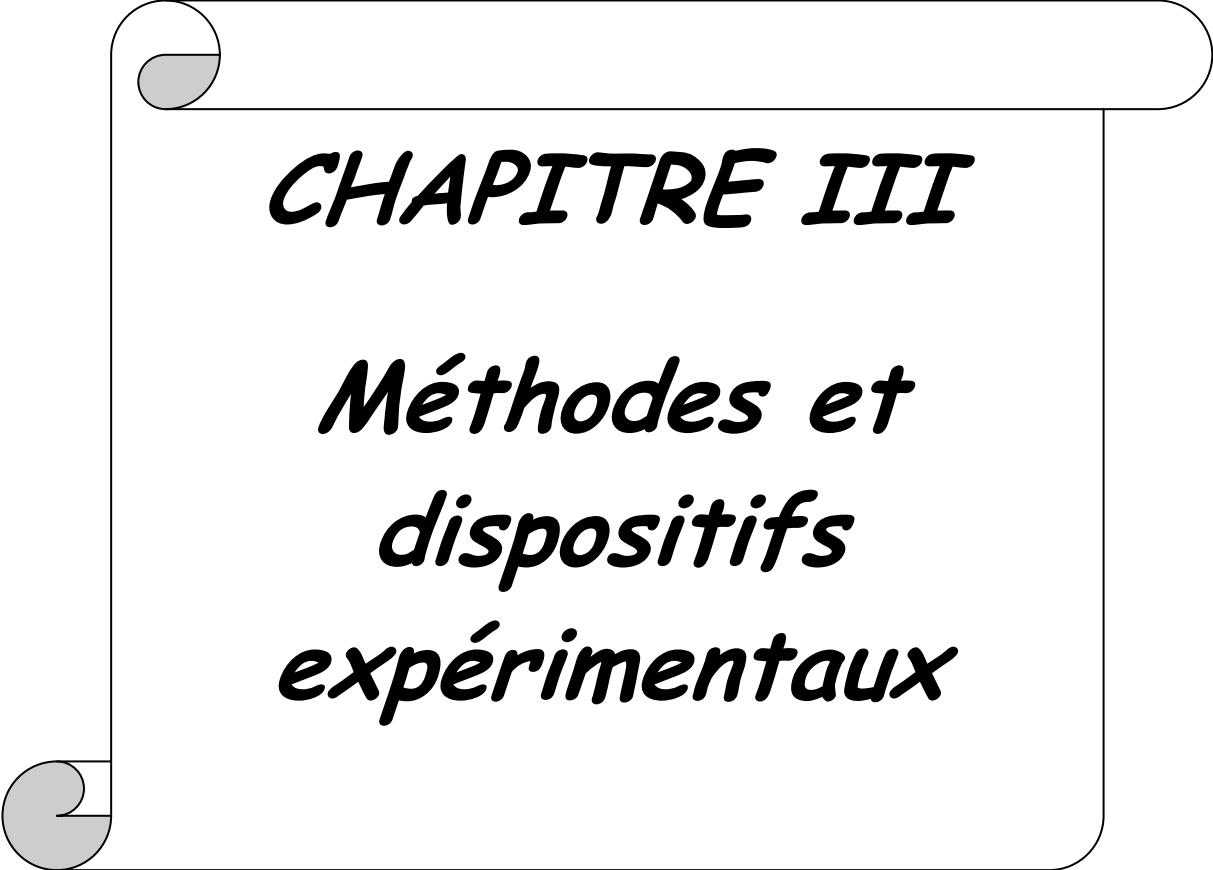


Figure II.5: Schéma des processus mis en jeu lors de l'interaction électrons-matière dans le microscope électronique à balayage.

Dans un système de traitement de l'information: l'interaction électron-matière donne naissance à divers rayonnements. Ce sont ces rayonnements qui transportent les informations sur l'objet; électrons secondaires et rétrodiffusés, électrons transmis, rayons X et électrons Auger.

A chacun de ces phénomènes correspond un mode de fonctionnement avec formation d'image.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé pour l'étude de la morphologie de la surface des films déposés (rugosité de la surface), de la continuité des couches, de l'uniformité des films ainsi que de la détection des défauts tels que les fissures et les trous. La **Figure II.5** illustre le schéma des processus mis en jeu lors de l'interaction électrons-matière dans le microscope électronique à balayage.



CHAPITRE III

Méthodes et dispositifs expérimentaux

III. 1 PARTIE A : Formation des pillars de silicium par ablation laser

III.1.1 Préparation des échantillons :

Les Micro-colonnes de silicium ont été réalisées au Laboratoire Plasma et Milieux Ionisés (LPMI) du CDTA par la technique ablation laser (*PLD : Pulsed Laser Deposition*) en utilisant un laser (gaz) de type KrF avec une cible de silicium Si dopée P- et N- de dimensions 5cm x 5cm (*Goodfellow*) et d'orientations (100) et (111) avec une résistivité allant de 1 à 100 Ωcm . Chaque échantillon est nettoyé et préparé par les étapes décrites ci-dessous et l'ordre dans lequel sont énumérés les solvants est très important :

- Trichloréthylène Trichlolethene chauffé pendant 5 minutes
- Acétone chauffé pendant 5 minutes
- Éthanol chauffé pendant 5 minutes
- Rinçage abondant à l'eau désionisée (DI)
- Séchage à l'azote sec

III. 1.2 Dispositif de formation des microcolonnes (pillars) par ablation laser : Réacteur PLD :

L'ablation laser est une technique qui offre de larges possibilités pour l'élaboration des matériaux semi-conducteur ou à base de carbone. Elle consiste à vaporiser, sous vide ou en présence d'un gaz neutre, une cible d'un matériau donné (**Fig. III.1**) avec un faisceau laser à impulsion nano-, pico- ou femto-seconde, de très forte intensité (10^6 à 10^9W/cm^2). Le plasma laser est généré perpendiculairement à la surface de la cible, sous la forme d'un panache lumineux. Il est constitué d'espèces (atomes, molécules, agrégats...) partiellement ionisées, que l'on peut collecter sur un substrat adéquat.

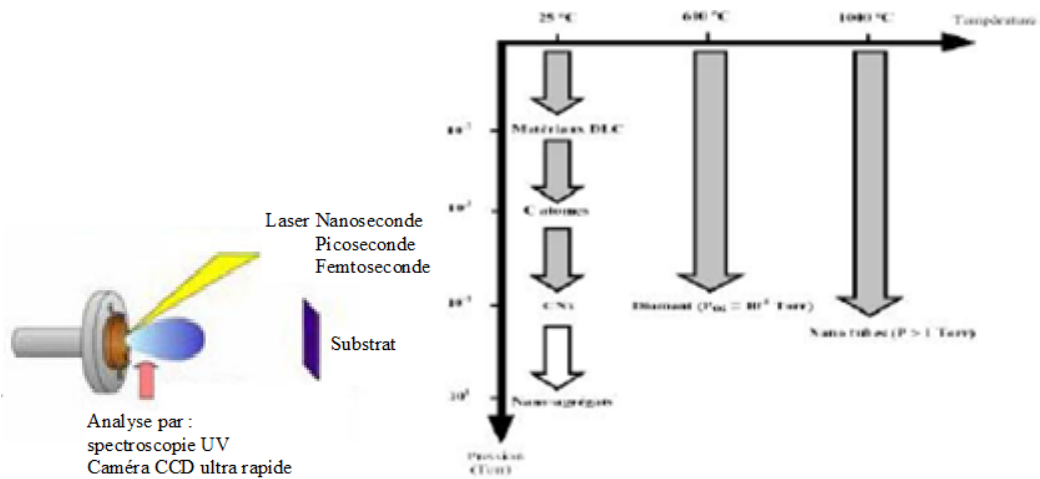


Figure III.1: Mécanisme de dépôt par ablation laser.

Les caractéristiques physico-chimiques des dépôts obtenus dépendent des propriétés de la cible irradiée, des conditions d'irradiation (densité d'énergie, longueur d'onde et durée de l'impulsion laser), de la température du substrat de dépôt, enfin de la nature et de la pression du gaz ambiant. Sous vide, les films obtenus présentent généralement une composition identique ou proche de celle de la cible irradiée. En présence d'un gaz réactif, le plasma laser peut interagir de manière complexe avec le milieu ambiant et conduire à la formation des micro-colonnes présentant des propriétés très diversifiées, en termes de composition chimique, de structure cristalline et de morphologie (ablation laser réactive).

Les excimères sont des lasers à gaz qui utilisent des mélanges constitués de molécules diatomiques (XeCl, KrF, ArF) excitées par une décharge électrique. Lors de leur retour à l'état fondamental, elles émettent une impulsion laser de quelques dizaines de nanosecondes, dans le domaine ultra-violet (308, 248, 193 nm).

III. 1.3 Description et procédure de dépôt par ablation laser :

La première étape consiste à nettoyer le substrat. Le nettoyage dépend de la nature du substrat toutefois une procédure type est généralement utilisée.

L'échantillon est placé successivement (pendant 5 min) dans des bains de trichloréthylène à chaud, d'acétone à chaud puis de méthanol agités par ultrasons. Le dernier solvant étant particulièrement volatil, son usage facilite le séchage de l'échantillon sous flux d'azote. Le séchage doit être soigné pour s'affranchir de toute trace lors de l'évaporation du dépôt.

Le système PLD utilisé dans ce travail se compose de :

1. Un laser excimère (**Lambda PhysikCOMPex 205**) produit par un gaz KrF (gaz).

Les caractéristiques du laser sont:

- Longueur d'onde $\lambda = 248 \text{ nm}$
- Énergie d'impulsion maximale $E_{\text{max}} = 600 \text{ mJ}$
- Durée de pulsation $\tau = 25 \text{ ns}$
- Fréquence du laser $f = 10 \text{ Hz}$
- Flux variant entre 10^6 à 10^9 W/cm^2

2. Une chambre à vide avec une pompe turbo-moléculaire ($P = 10^{-5} \text{ Torr}$) munie de hublots et des entrées de gaz (Ar , N_2).

3. Un système de chauffage ($T_{\text{max}} = 600^\circ\text{C}$) par lampe.

4. Un Système de miroirs et lentilles qui sont placés entre le laser et la chambre à vide, pour guider le signal de sortie.

5. Une platine portant le substrat est fixée dans l'enceinte sur le porte-substrat. Une fois la porte rapide de l'enceinte refermée, une pompe à palette est utilisée pour atteindre un vide primaire. Dès que la pression est inférieure à 1 Pa , le groupe de pompage secondaire (pompe turbo-moléculaire prend le relais. Il faut alors entre 4 et 5 heures pour atteindre un vide compatible à la réalisation des couches soit 10^{-5} Torr ($1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$). Avant de débiter la procédure de dépôt, nous devons régler la fluence laser. En utilisant le calorimètre en sortie du laser, nous ajustons la haute tension du laser pour obtenir l'énergie voulue 300 mJ par impulsion. Pour ajuster la fluence (Flux) du laser au niveau de la cible, nous déplaçons la lentille de focalisation à la position correspondante.

La distance entre la cible - substrat varie entre 4 et 6 cm. Cette configuration très proche de la cible n'est utilisée que pour bénéficier de vitesses de croissance importantes [27]. Nous l'utilisons essentiellement lorsque nous voulons déposer des épaisseurs supérieures au micron ou lorsque la procédure de dépôt impose de travailler à faible taux de répétition laser lors de certaines procédures de dopage.

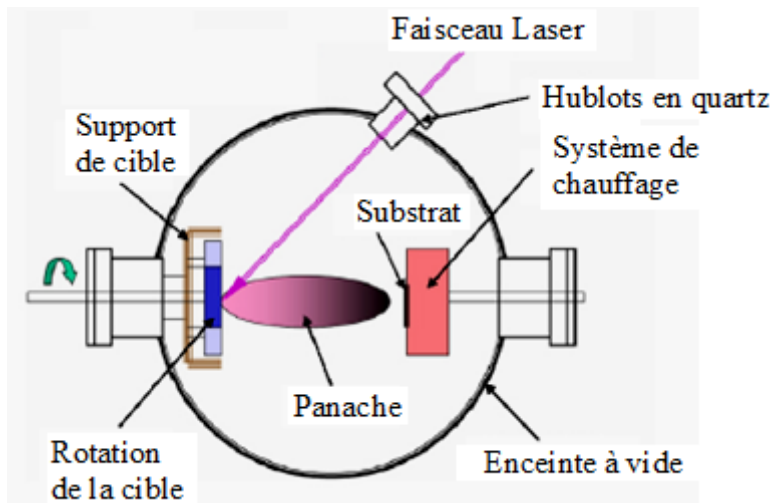


Figure III. 2: Schéma de la chambre d'ablation laser utilisée (LPMI-CDTA).

Les expériences ont été effectuées dans une chambre de pompage sous vide poussé à une pression de base de 10^{-6} mbar aidé d'une pompe turbo-moléculaire. La source laser excimer KrF (Lambda Physicscompex 102) opérant à 248 nm avec une durée d'impulsion de 25 ns et une fréquence de répétition de 10 Hz. La rotation de l'échantillon dans la chambre et son bombardement par le faisceau laser offre un moyen d'irradiation de grande surface de l'échantillon. La procédure donne un contrôle précis du nombre d'impulsions envoyées sur une région donnée de la cible. L'énergie émise par impulsion, fixé à 120 mJ, a été mesurée par un joule-mètre et dont la variation est effectuée au moyen d'un atténuateur. Le nombre typique d'impulsions utilisées dans les expériences varie entre 6000 et 15000 et la vitesse de rotation est de 10 tr/min.

Plusieurs pillars de Si ont été élaborés. La **Figure III.3** illustre le mécanisme d'ablation laser.

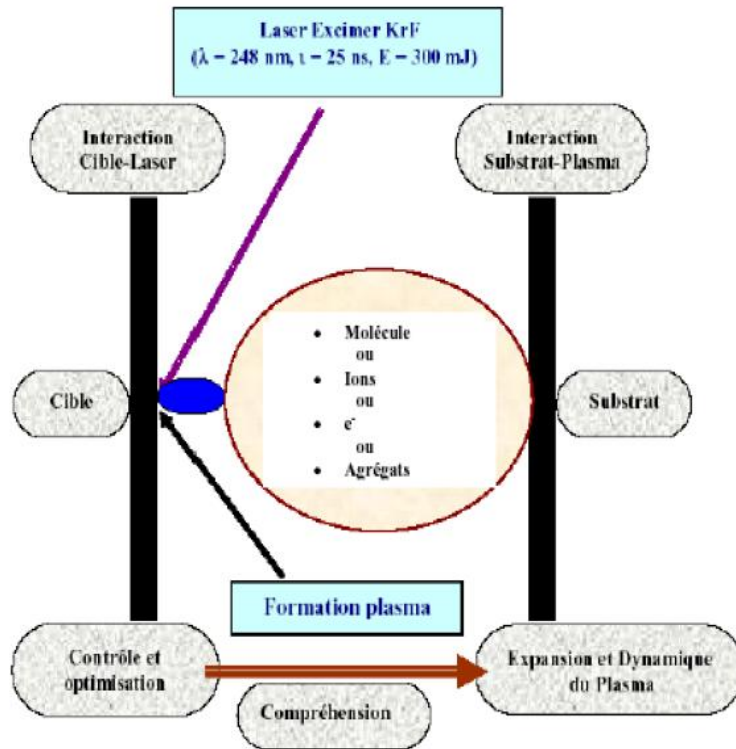


Figure III.3: Mécanisme de dépôt par ablation laser.

III.2 PARTIE B : Formation du Silicium poreux:

III. 2. 1 Confection de l'électrode

III.2. 1 Introduction :

La qualité et la reproductibilité des mesures de caractérisation 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 semiconducteurs sont considérablement affectées par les contaminants introduits lors de 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'orientation (100), de différentes résistivités, découpées dans des lingots obtenus par tirage Czochralski. Ces plaquettes ont une épaisseur voisine de 350 μm .

III. 2. 2 Préparation des échantillons :

a. Nettoyage des échantillons :

Les échantillons de silicium sont découpés sous forme carrée de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ mais avant leurs utilisations, 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 :

- Trichloroéthylène chauffé pendant 15 min.
- Acétone chauffé pendant 5min.
- Rinçage abondant à l'eau désionisée H_2O (DI)
- Séchage à l'air comprimé.

b. Montage 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 de 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 semiconducteur/électrolyte.

III.2. 3 Étude du dispositif de réalisation

III. 2. 3. 1 Description de la cellule électrochimique :

Pour nos études, nous avons utilisé une cellule électrochimique (**Schéma. III. 1**). Elle est constituée d'une enceinte rectangulaire en téflon, dans le fond de cette enceinte, un trou circulaire de diamètre 0.8 cm a été réalisé, sur le bord de ce trou à l'extérieur de la cellule repose un joint torique. La face avant de la cellule contient une fenêtre en plexiglas qui résiste à l'acide fluorhydrique.

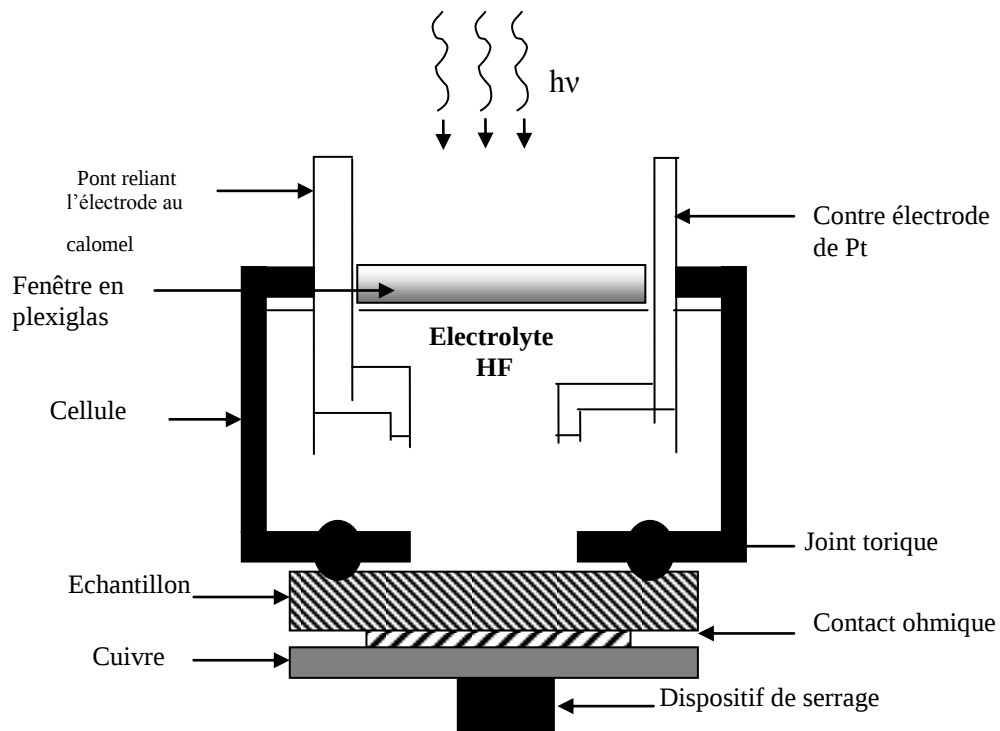


Schéma. III. 1: La cellule électrochimique utilisée pour l'anodisation du Silicium.

Le silicium qui est l'électrode de travail présente deux surfaces; la surface polie miroir, dite avant, est plaquée contre le joint, c'est la surface qui réagit avec l'électrolyte. Sur l'autre surface non polie, dite aussi surface arrière, est étalée une couche d'alliage indium-gallium (InGa) qui forme avec le silicium un contact ohmique. Un système de pression assuré par l'intermédiaire d'un ressort tient la plaque de cuivre et par conséquent l'électrode de travail contre le joint pour assurer une bonne étanchéité. A côté de l'électrode de travail plonge un pont

rempli d'une solution saturée de KCl qui est un conducteur ionique. Ce pont relie l'électrolyte à l'électrode de référence (électrode au calomel saturé).

De l'autre côté, une électrode de platine est immergée dans l'électrolyte, c'est une électrode inerte pour assurer uniquement l'échange électronique.

La Cellule électrochimique est constituée de :

❖ 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

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 celle 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 qui doit être inerte afin que le passage d'un courant ne modifie pas la composition de l'électrolyte. Dans notre cas, nous avons utilisé une électrode en platine.

Pour l'anodisation des substrats de silicium Si, un montage à deux électrodes (sans référence) a été utilisé.

III. 2. 3. 2 Caractéristique courant-tension (I-V) :

Le système de mesure de la caractéristique courant-tension (**schéma.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 $I(V)$, $I(t)$, $V(t)$.

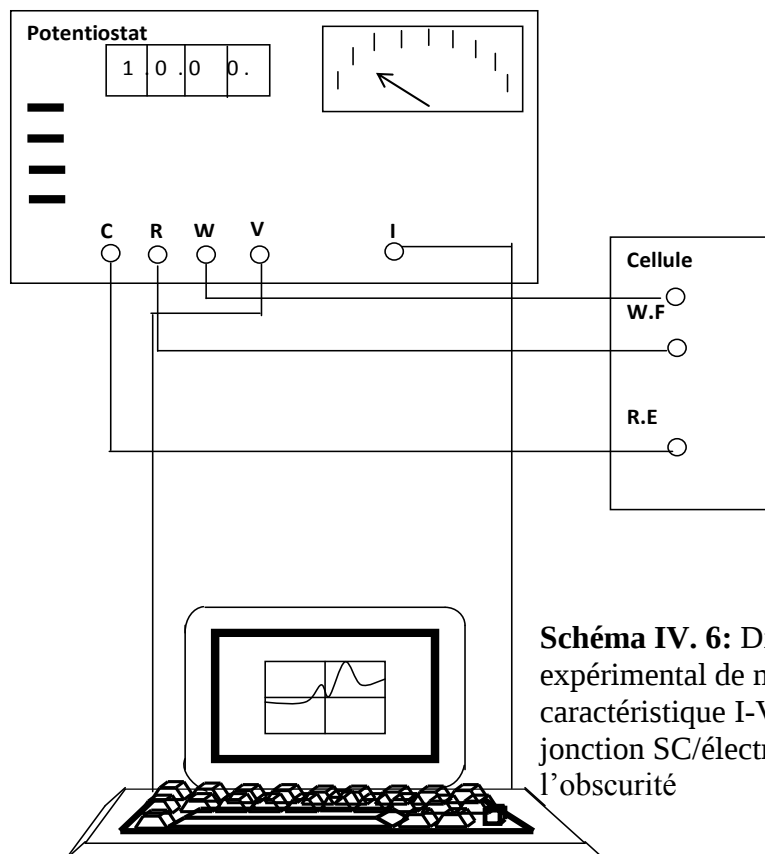


Schéma IV. 6: Dispositif expérimental de mesure de la caractéristique I-V de la jonction SC/électrolyte à l'obscurité

Schéma III. 2: Montage de mesure de la caractéristique I-V de la jonction SC/électrolyte à l'obscurité.

III. 2. 3. 3 Croissance de couches poreuses sur du silicium dans HF \ acide acétique

Introduction

Le silicium poreux est réalisé par anodisation du silicium monocristallin dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique. Selon la taille des pores, on distingue trois types de silicium poreux, le macro-poreux, le méso-poreux et le nano-

poreux. Un intérêt tout à fait particulier est porté sur ce dernier type pour la facilité des procédés de fabrication. En effet, ce matériau présente l'avantage d'avoir des propriétés optiques à savoir la photoluminescence qui dépend de sa porosité et son épaisseur. Toutefois, l'obtention de ce matériau en grande surface est ainsi possible à partir du silicium amorphe, qui permettra la réalisation d'afficheurs bon marché. Malheureusement une instabilité de croissance d'origine électrostatique limite l'épaisseur de la couche émettrice de la lumière engendrant des canaux avec un diamètre de l'ordre du micromètre, cela est dû à la forte résistivité du semiconducteur (ρ_s) comparée avec celle de l'électrolyte (ρ_e). Les différentes morphologies produites dépendent du type de substrat de silicium, des conditions de préparation ainsi que de l'orientation cristallographique. Le but de cette partie est de porosifier les pillars de silicium fabriqués par ablation laser pour des applications dans le domaine des capteurs de gaz. L'étude se fera en variant les conditions de travail (potentiel d'application, concentration en acide fluorhydrique (HF), du type et de la concentration du substrat de silicium). Nous avons exploré un autre solvant organique l'acide acétique mélangé à l'HF, plusieurs concentrations de la solution HF/CH₃COOH ont été testées. Les résultats obtenus ont montré que l'on pouvait obtenir des couches poreuses d'épaisseur pouvant dépasser les quatre microns.

Chapitre IV
Résultats et
discussions

IV.1 PARTIE A : Caractérisation et analyse des propriétés des pillars de silicium

IV.1.1 Morphologie et analyse élémentaire des pillars de silicium

a. Morphologie de la surface

a.1. Analyse des micro-colonnes par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) :

La **Figure IV.1.1.a** montre les micro-colonnes de silicium créés par irradiation d'un substrat Si de type-p d'orientation (100) dans le vide. Le laser est utilisé à une fréquence de répétition de 8000 tirs et l'échantillon est mis en rotation à environ 10 tr / min. Comme le montre la **figure IV.1.1.a**, le mouvement de rotation de l'échantillon aide à la production de couches uniforme, il lisse les inhomogénéités du faisceau. Elle montre aussi que l'irradiation laser produit des pointes coniques aléatoirement positionnées sur l'échantillon.

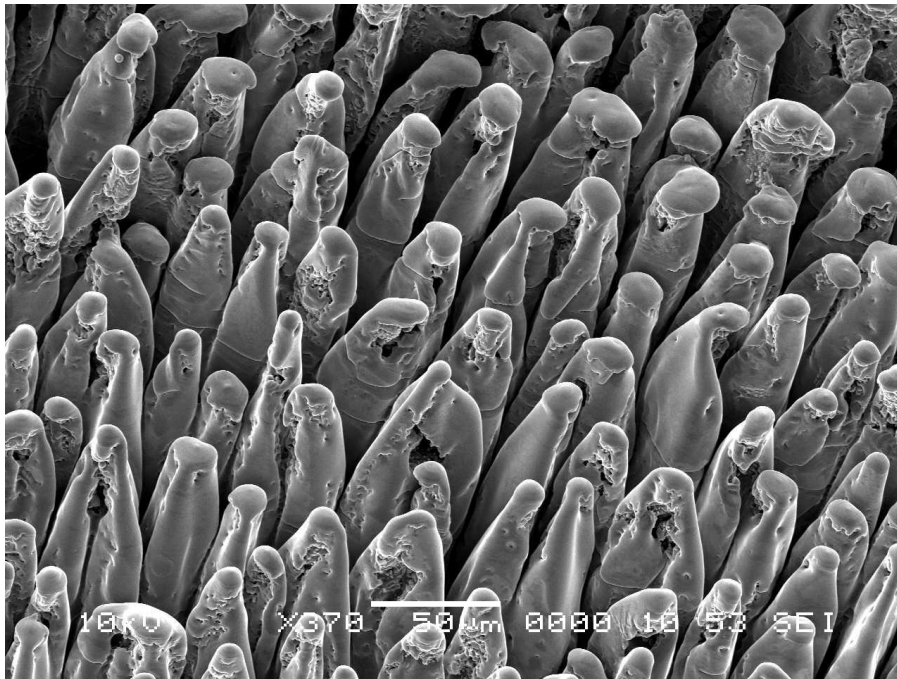


Figure IV.1.1.a. : Image MEB des micro-colonnes de Si formées par 8000 nombre de tirs de laser dans le vide.

En outre, le grossissement de la **figure IV.1.1.a**, montre que les cônes sont tranchants et ils sont recouverts par une calotte sphérique claire (**Fig.**

IV.1.1.b). Cette morphologie est similaire à celles observées par plusieurs auteurs pour la gravure en présence de SF_6 à 780-800 nm [4,7,18].

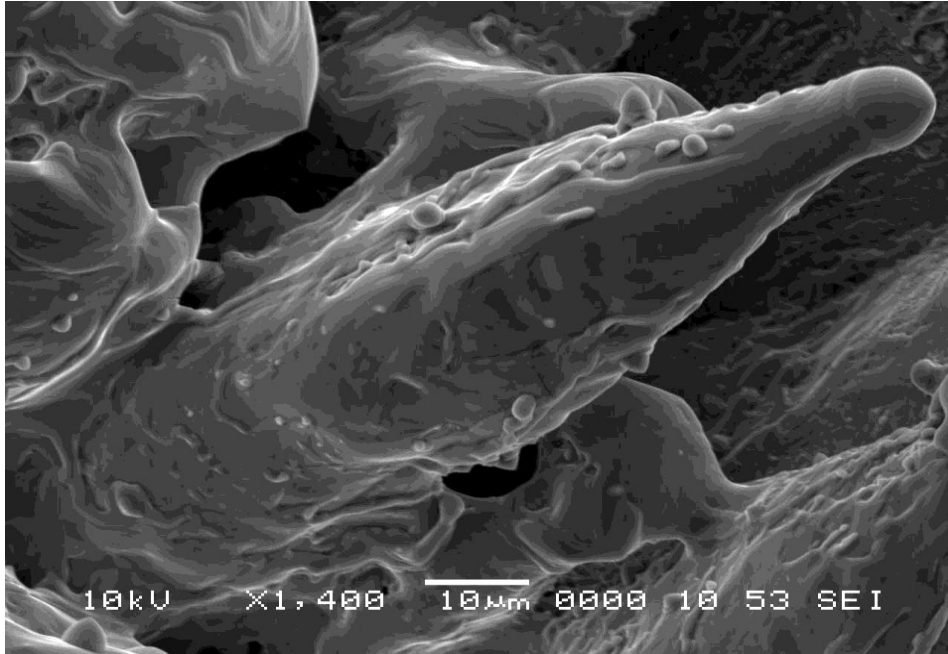


Figure IV.1.1.b. Agrandissement de la figure IV.1.1.a.

Un examen de la **Figure IV.1.1.b** révèle une re-déposition importante de la matière ablatée à l'extrémité et aux bords des pillars. En utilisant l'observation et les profils de SEM de la surface, Lowndes et al. ont révélé une importante émission de la matière ablatée redéposée près des bords et à l'extérieur du laser et la région irradiée [11]. Ils ont suggéré qu'un mécanisme de re-déposition doit être actif pendant la croissance des micro-colonnes. Ce mécanisme implique à la fois la fusion de l'extrémité des colonnes et la déposition, il ya des flux intenses de Si ablaté contenant de la vapeur qui est produite à chaque impulsion laser [4,19,20]. En plus du phénomène de re-déposition observé des pillars, des cavités sont également observées. Plusieurs auteurs ont attribué ces cavités sous les « têtes » des pillars à des contraintes thermiques [11, 13]. En outre, ils ont noté que les pillars les plus réguliers et les plus petits sont observés avec le gaz SF_6 . Le « craquage » de ces pillars est rarement observé. De plus, de grands et hauts pillars présentant un « cou » en dessous d'une calotte sphérique,

semblables à ceux observées sur la **Fig.IV.1.b**, ont également été formés dans 5% HCl / He [13]. Les pillars de la **figure IV.1.1.a** ont en moyenne 100 μm de hauteur avec une densité apparente de $1,9 \mu\text{m}^{-2}$. Toutefois, il a été démontré que la dimension des pillars dépend du nombre de tirs laser.

a.2 Variation de la hauteur des pillars en fonction de nombre de tirs laser

Pour mesurer la hauteur et la base des cônes, les échantillons ont été clivés et examinés en section transversale comme le montre la **figure IV.1.2**. La hauteur est mesurée à partir du sommet du cône au point médian des parcelles base.

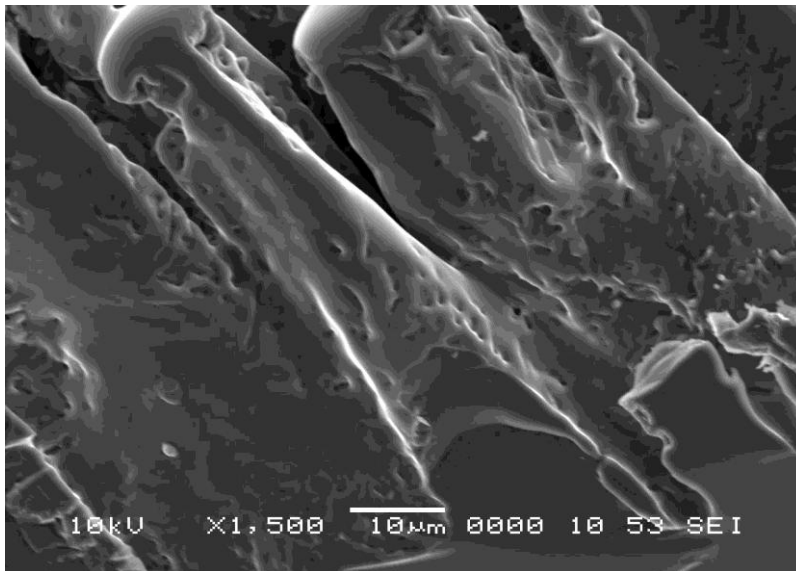


Figure IV.1.2 : Image MEB des micro-colonnes de Si formé par 10000 nombre de tirs laser.

La **Figure IV.1.2.a** montre la variation de la hauteur moyenne des pillars en fonction du nombre de tirs. Elle met en évidence une augmentation de la hauteur des pillars en fonction du nombre tirs atteignant un maximum à environ 10000 tirs puis diminue et atteint une valeur constante de l'ordre de 65 μm pour un nombre de tirs laser supérieur à 12000.

Les micro-colonnes de silicium se développent d'abord rapidement quand le nombre de tirs laser augmente mais la croissance semble s'arrêter quand elles

atteignent une certaine longueur [11]. La croissance ne se poursuit pas au-delà de cette limite pour des tirs laser supplémentaires, mais la nucléation de nouvelles colonnes s'effectue continuellement jusqu'à obtenir une concentration importante de pillars de Si. Plusieurs auteurs ont montré qu'un certain nombre d'impulsions sont nécessaires pour entamer la croissance de micro-colonnes. Dans nos expériences ce nombre de tirs est d'environ 5.

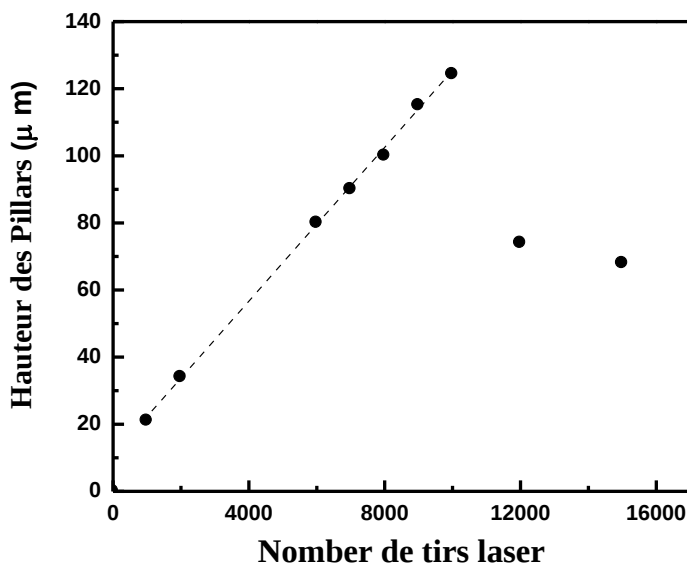


Figure IV.1.2.a. Variation de la hauteur des pillars en fonction de nombre de tirs laser.

a.3 Variation de la base des pillars en fonction de nombre de tirs laser

La figure IV.1.2.b représente l'évolution de la base des pillars en fonction du nombre de tirs laser. Elle montre que l'accroissement de la largeur de la base avec l'augmentation du nombre de tirs laser est proportionnelle jusqu'à atteindre une valeur quasi-stationnaire pour un nombre de tirs laser supérieur à 12000. Au-delà de cette dernière valeur, l'augmentation du nombre de tirs laser induit une cassure des têtes des pillars. Nous avons également remarqué, qu'en augmentant le nombre de tirs laser, il y a eu une formation de nouveaux pillars.

Cette procédure se fait continuellement, jusqu'à ce que l'épaisseur du substrat soit atteinte (totalement érodée).

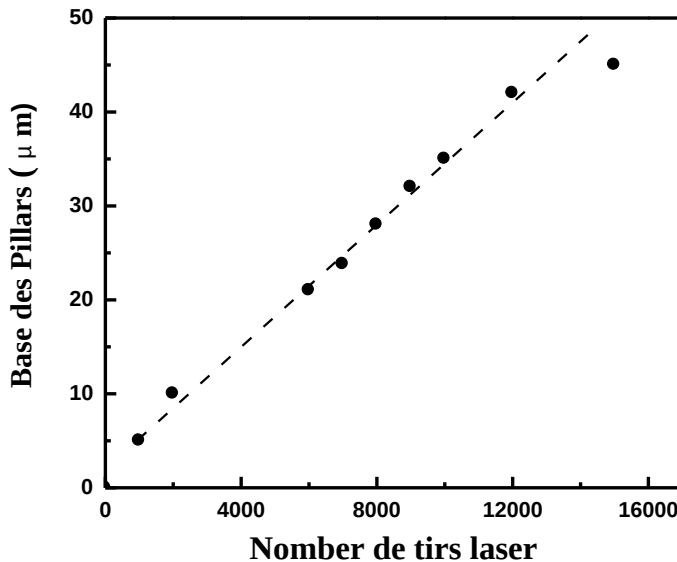


Figure IV.1.2.b Variation de la base des pillars en fonction de nombre de tirs du laser.

a.4 Variation de la densité des micro-colonnes (pillars) en fonction de nombre de tirs laser

La **figure IV.1.3.c** montre l'évolution d'un autre paramètre des micro-colonnes qui est la densité des pillars en fonction du nombre de tirs laser. Pour mesurer la densité des cônes, les échantillons ont été clivés et examinés en section transversale (**figure IV.1.3**).

Ici encore, la densité des micro-colonnes suit à peu près un comportement identique à la hauteur des pillars, elle croît avec l'augmentation du nombre de tirs, et atteint une densité maximale de $2500/\text{mm}^2$, puis décroît pour des nombres de tirs laser supérieur à 12000.

Cette évolution montre aussi qu'à partir de 12000 tirs nous avons un changement dans la formation des pillars et leurs diminutions. C'est un processus de

« formation/destruction » périodiques des pillars, jusqu'à la consommation totale du Si.



Figure IV.1.3 : Image MEB des micro-colonnes de Si formées par 8000 nombre de tirs laser.

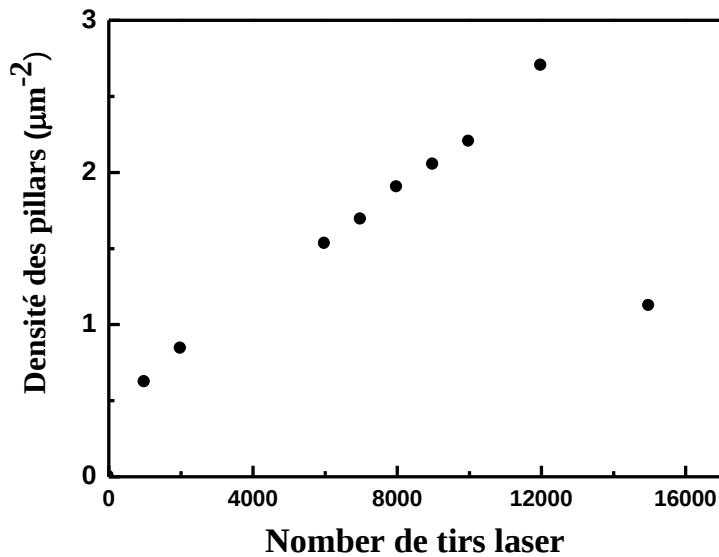


Figure IV.1.3.c .Variation de la densité des pillars en fonction de nombre de tirs laser.

a.5 Distance moyenne inter-pillars en fonction de nombre de tirs laser

Un autre paramètre géométrique intéressant, la distance moyenne entre les cônes, en fonction du nombre de tirs laser est représentée sur la **Figure IV.1.4**. Cette figure montre clairement une diminution de la distance moyenne de séparation avec l'augmentation du nombre de tirs laser. Elle atteint son minimum pour un nombre de tirs compris entre 10000 et 12000, puis augmente par la suite. Ce résultat confirme la densification des pillars quand le nombre de tirs laser augmente. Toutefois, la limite de cette densification se trouve pour 12000 tirs laser. Pour des valeurs supérieures à la distance inter-pillars, on peut noter qu'il n'y a aucune dépendance entre la formation des micro-colonnes avec la valeur ou le type de dopage, résultat en accord avec plusieurs travaux [11, 4].

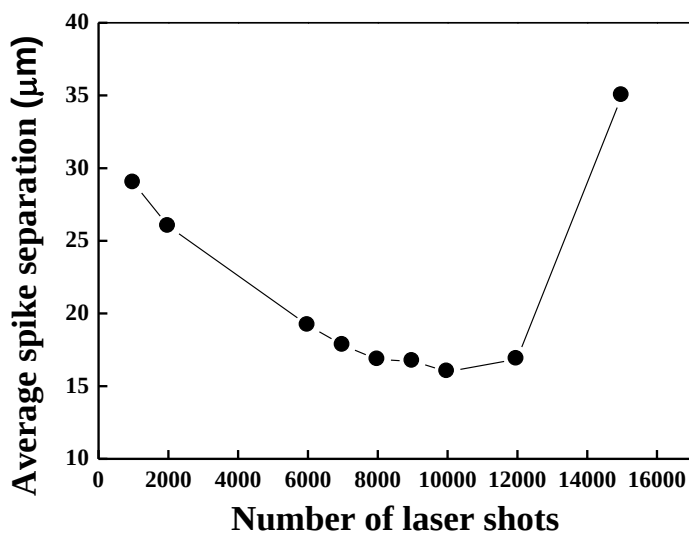


Figure IV.1.4 Variation de la distance moyenne entre les pillars en fonction de nombre de tirs laser.

a.6 Evolution du rapport h / b des pillars en fonction de nombres de tirs laser

La Figure IV.1.5 montre l'évolution du ratio de la hauteur (h) et de la largeur de la base (b), le rapport h / b des cônes, en fonction du nombre de tirs laser. La hauteur et la base des cônes ont été mesurés par le clivage de l'échantillon et examinées dans la coupe transversale comme pour les autres échantillons. Cette figure montre que le rapport h / b augmente avec l'augmentation du nombre de tirs laser et atteint une valeur maximale pour 7000 coups suivie d'une diminution, qui atteint une valeur quasi-stationnaire pour les nombres de tirs laser jusqu'à 13000. Il a été montré que l'augmentation de la hauteur des pillars en fonction du nombre de tirs laser atteint son maximum à environ 10000 tirs puis diminue. La taille des micro-colonnes augmente rapidement avec l'augmentation du nombre de tirs laser. La croissance semble s'arrêter quand ils atteignent une certaine longueur [14]. On peut noter que dans tous les échantillons les pointes des pillars sont orientées selon la direction du faisceau laser incident, indépendamment de l'orientation cristallographique des plaquettes. A l'inverse de la variation de la hauteur des pillars, la largeur de base varie linéairement avec le nombre de tirs laser et atteint alors une valeur quasi-stationnaire.

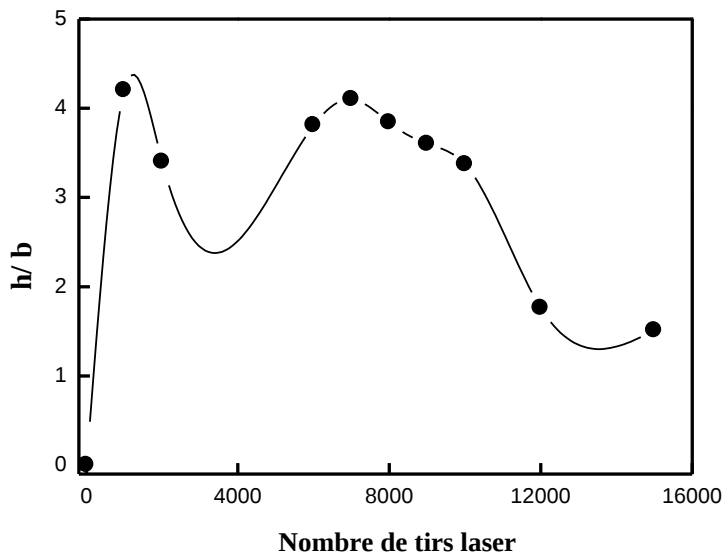


Figure IV.1.5 Evolution du rapport h / b des pillars en fonction de nombre de tirs laser.

b. Analyse chimique élémentaire (EDS)

L'analyse chimique effectuée sur les échantillons pillars de silicium à l'aide d'un microscope électronique à balayage (*JEOL JSM96360LV*) du CDTA, muni d'un système d'analyse des éléments chimiques dit par dispersion d'énergie (EDS), a révélé une présence significative du Si (**Figure IV.2**). Notons que l'élément Si détecté dans cette analyse se trouve en concentration beaucoup plus élevée comparée à une faible quantité d'oxygène et de carbone. La présence de ces éléments (C,O) est due au stockage de l'échantillon dans l'air, et sa présence dans la chambre d'analyse elle-même.

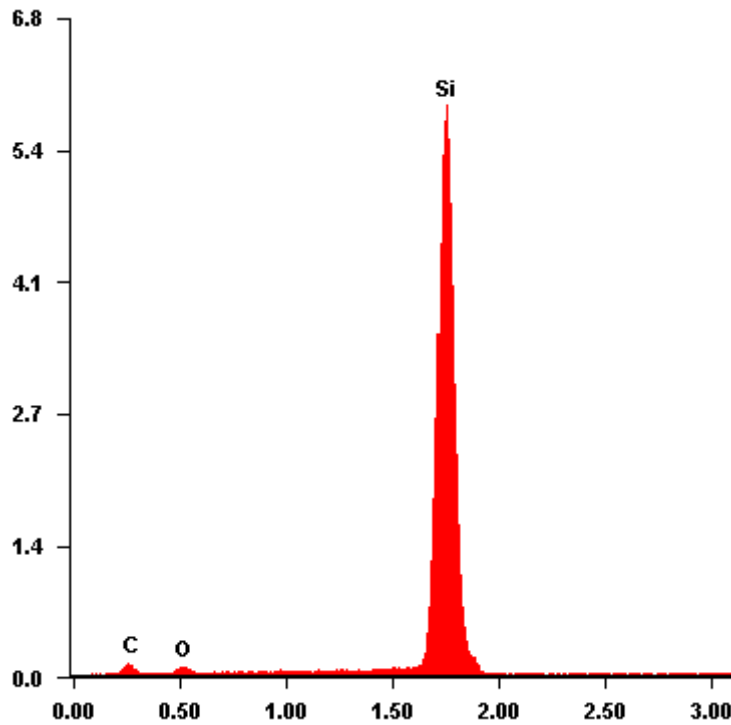


Figure IV.2: Spectre EDS des pillars de silicium.

IV.1.2 Caractérisation structurale

IV.1.2.1 Analyse des pillars du silicium par diffraction de rayons X

L'analyse par diffraction de rayons X des micro-colonnes de silicium élaborées par ablation laser (PLD), formées à 6000 tirs laser, a été effectuée en utilisant un diffractomètre de type *D8 AdvanceBruker AXS* (LMI-CDTA). Comme le montre la **Figure IV.3**, le spectre présente un pic principal à 28° , correspondant à une orientation préférentielle le long de la direction (111). Elle montre également la présence de raies de faible intensité associées aux directions (220) et (311), ainsi que d'autres pics de diffraction sans doute originaires des micro-colonnes. La présence de pics K_β est due à la non-utilisation du monochromateur dans l'acquisition du système de DRX.

La dispersion d'énergie spectroscopique (Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)), les analyses réalisées avec SEM (non présenté ici) indiquent que les micro-colonnes sont constituées principalement de silicium.

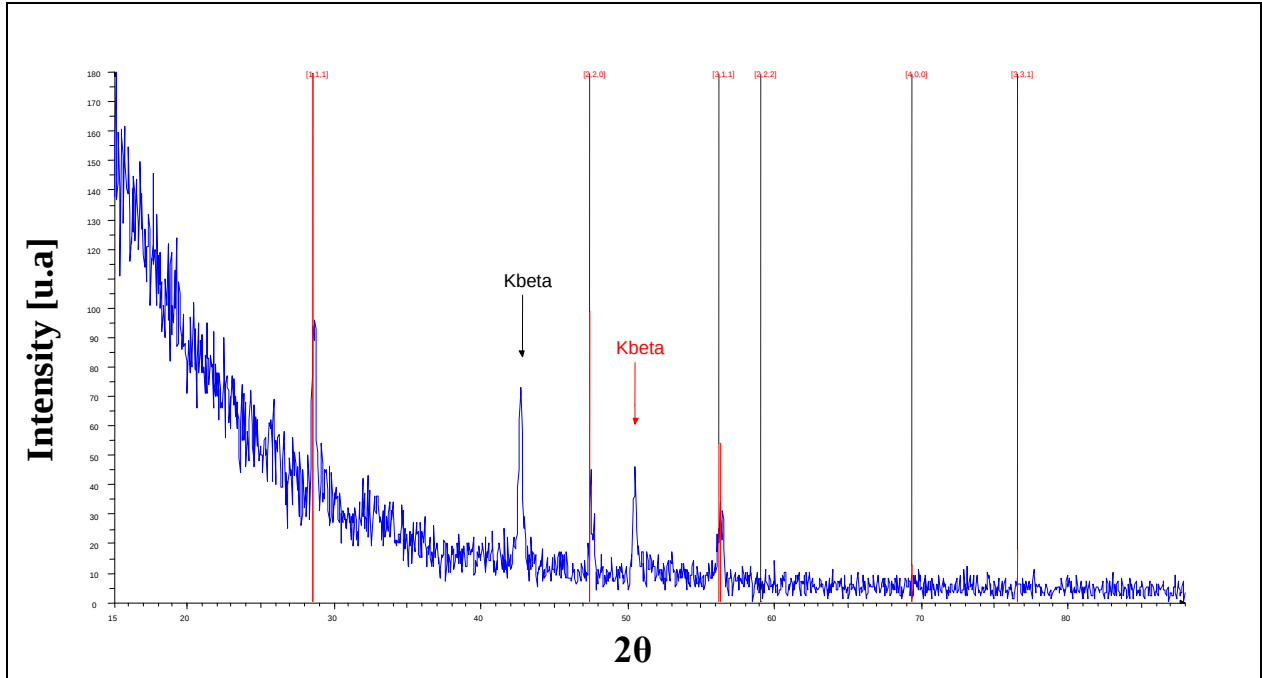


Figure IV.3 : Spectre de diffraction de rayons X des micro-colonnes du silicium.

IV.1.3 Caractérisation optique

IV.1.3.1 Spectrophotométrie UV-Visible des pillars de silicium

L'analyse spectro-photométrique a été effectuée en utilisant un spectromètre modèle *CARY 500 - VARIAN* UV-VIS-Proche infrarouge (UDTS). La figure IV.4 montre l'évolution du facteur de réflexion dans la gamme 350-2500nm de différents échantillons de silicium ablatés à différents nombres de tirs laser. La réflectance du substrat de silicium de base est d'environ 37%. Une diminution de la réflectance est observée dans le domaine visible après formation de pillars. Cela indique que les pillars de silicium induisent une réduction de la vitesse de recombinaison, élargissent et améliorent la région de la sensibilité spectrale de réponse ainsi que les porteurs de charge photo-générés [21]. En outre, elle montre que, dans la région de longueur d'onde 375-800nm (3,3-1,55 eV) la valeur

de réflexion maximale est indiquée pour 10000 tirs alors que la valeur de réflectance minimale (5-6%) est observée pour 7000 tirs laser. Un tel résultat est très intéressant pour les applications dans les cellules solaires. On peut aussi noter que pour toutes les courbes, une réflexion minimale est observée à 1,4 eV (870 nm) en raison d'une forte absorption du silicium dans le proche IR. En outre, le coefficient de réflexion total, à cette longueur d'onde, s'annule pour un nombre de tirs laser de 7000.

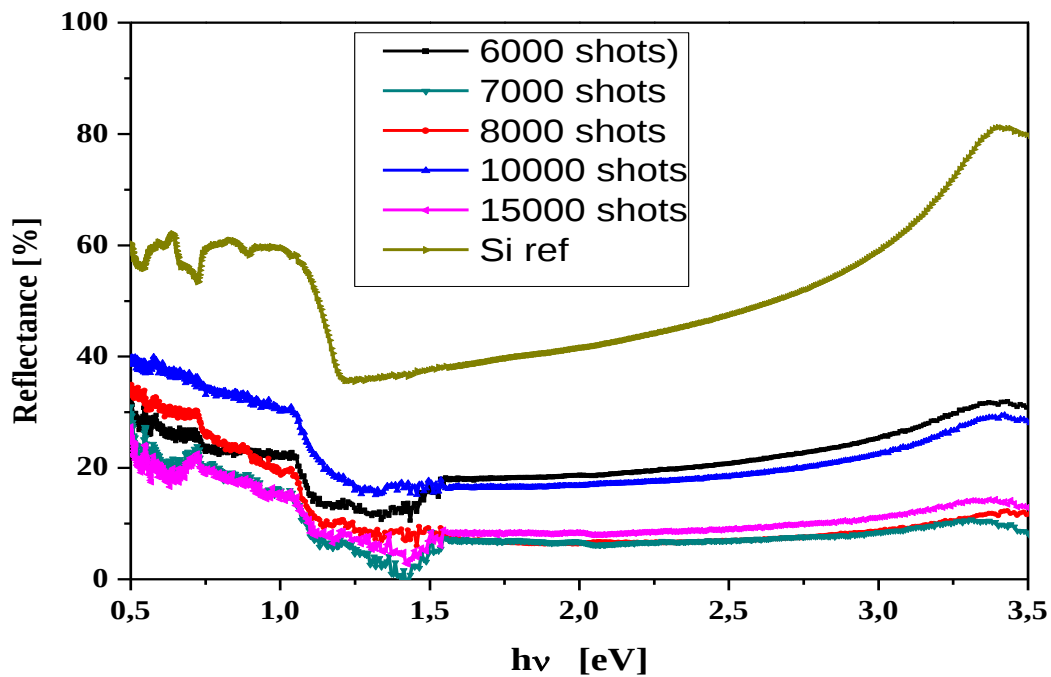


Figure IV.4. Spectres de réflectance des pillars Si formés à différents nombres de tirs laser dans le vide.

IV.1.3.1.1 Transmission et Réflexion des pillars de silicium: calcul du gap optique

Sur la **Figure IV.5** sont représentées les courbes relatives au produit carré de réflectance diffuse et énergie ($h\nu$) en fonction de l'énergie pour différents échantillons de silicium ablatés à différents nombres de tirs laser.

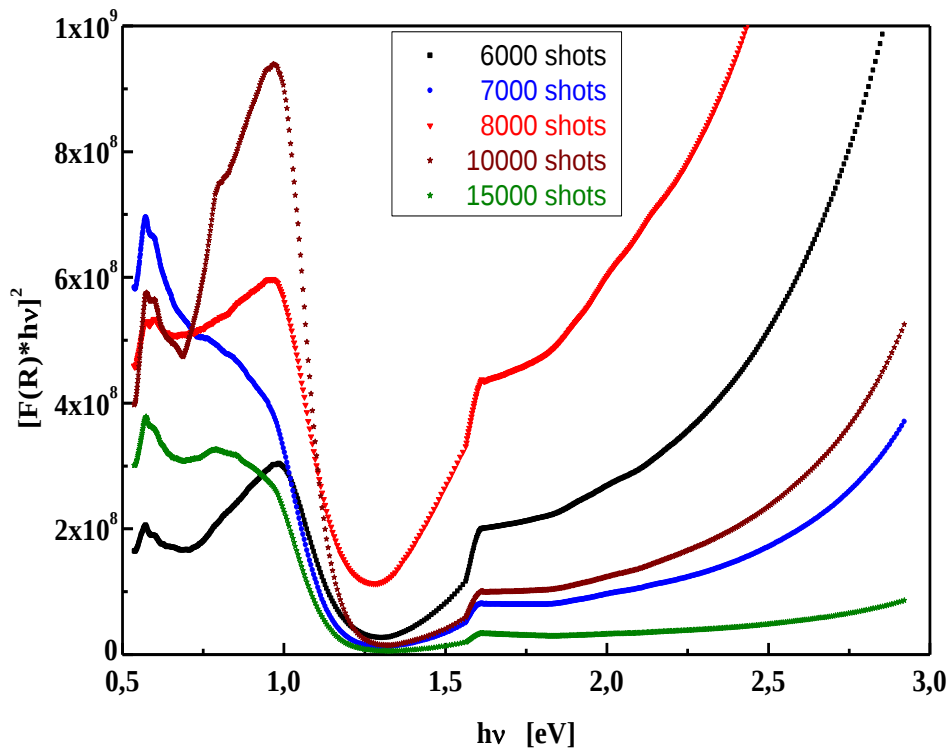


Figure IV.5. Détermination du gap optique par la relation Karvaly et Hevesi des piliers de silicium.

Cette figure montre clairement une diminution de la réflectance diffuse avec l'augmentation du nombre de tirs laser. Elle atteint son minimum pour un nombre de tirs compris entre 8000 et 9000, puis augmente par la suite. Ce résultat pourrait indiquer que la rugosité de la surface des piliers de silicium évolue avec la dimension des piliers (hauteur de la base ...). La rugosité maximale est observée pour 15000 tirs laser. La valeur du gap optique des échantillons de piliers de silicium a été déterminée par la méthode décrite par Karvaly et Hevesi [23] en utilisant la fonction de Schuster-Kubelka-Munk $F(R)$, où :

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

(1)

Où R est le coefficient de réflexion.

Le tracé de $[F(R).hv]^2 = f(hv)$ et l'extrapolation de la courbe avec l'axe des énergies permet la détermination de la valeur du gap optique du matériau.

Rappelons que la technique de transmission optique n'est pas applicable aux échantillons opaques tels que le silicium (matériau utilisé dans notre cas comme support). La mesure de la réflexion spéculaire sur des surfaces planes en utilisant une sphère intégrante (recouverte d'un matériau diffusant et peu absorbant), permet d'augmenter la fraction du rayonnement arrivant sur le détecteur, le pourcentage de réflexion est ensuite comparé et envoyé sur l'échantillon. L'absorption de l'échantillon s'exprime en fonction de la réflectance ou pouvoir de réflexion $R = I/I_0$. Mais comme la relation entre la réflectance et l'absorption réelle de l'échantillon dépend de nombreux facteurs (coefficient d'absorption, profondeur de pénétration, réflexion spéculaire, domaine de longueur d'onde...), on utilise généralement la fonction de *Schuster-Kubelka-Munk*:

Une des caractéristiques d'un matériau semiconducteur est sa largeur de la bande interdite E_g , associée aux transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction. Cette transition se traduit dans les spectres par une forte absorption aux longueurs d'onde inférieures à une valeur de seuil $\lambda = 1240/E_g$. La largeur de la bande interdite apparente a été déterminée par la méthode décrite par *Karvaly et Hevesi* [15], en utilisant la fonction de Schuster-Kubelka-Munk, $F(R)$. La méthode consiste à représenter $[F(R).hv]^2 = f(hv)$, puis à extrapoler la portion linéaire de la courbe obtenue jusqu'à absorption nulle.

Les valeurs du gap optique obtenues à différents nombres de tirs laser sont indiquées dans la **Figure IV.5**. Cette figure montre clairement une augmentation à partir de 1,12 eV, correspondant au gap du silicium non irradié, et atteint une valeur quasi-stationnaire de 1,30 eV pour des tirs laser supérieurs à 6000 coups. L'augmentation du gap optique des pillars de silicium peut être expliquée par

l'augmentation de la densité pillars de silicium et de la densité des nanostructures créées sur le corps de pillars par le stress.

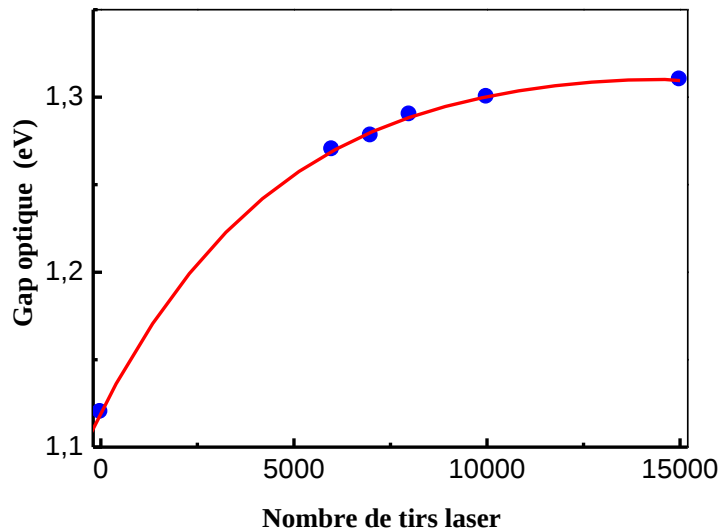


Figure IV.5.1 : Détermination du gap optique par la relation Karvaly et Hevesi des pillards de silicium.

IV.1.3.2 Résultats d'analyse FT-IR

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés des micro-colonnes (pillars de silicium) par spectroscopie infrarouge (FT-IR) en utilisant un spectromètre *Thermo-Nicolet-Nexus*.

L'analyse FT-IR est largement utilisée pour caractériser les propriétés des liaisons de surfaces du silicium.

La **Figure IV.6** illustre les spectres IR de silicium ablaté à 6000 tirs laser. Les spectres infrarouges des pillars de silicium ont été mesurés en mode absorbance. Leur référence est un seul échantillon de silicium cristallin. La bande de forte absorbance dans la gamme $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration d'élongation de Si-O-Si. Le groupe Si-O-H a une bande IR forte impliquant de la bande d'étirement Si-O à $815-940\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres FT-IR dans la gamme $560\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ présente un pic intense à 607 cm^{-1} , qui est affecté à la fois aux liaisons Si-C et Si-Si (modes d'étirement). Ces vibrations sont observées avant et après l'ablation laser. Enfin, les mêmes pics d'absorption dans la gamme $415\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ (attribués aux liaisons oxydes Si-O_x) sont observés dans les travaux des références [16, 17].

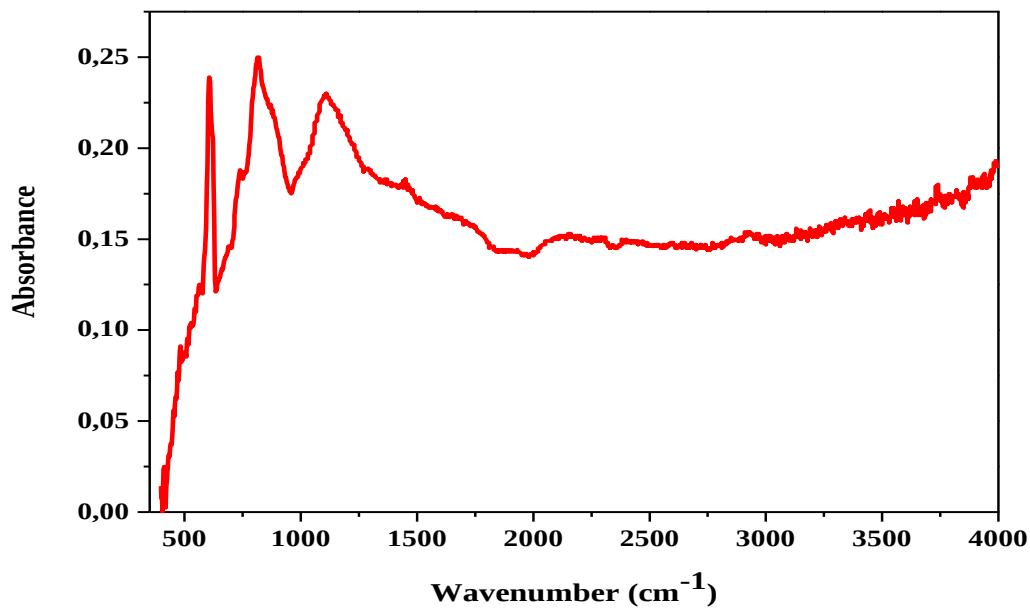


Figure IV.6: Spectre Infrarouge des pillars de silicium

IV.1.3.3 Photoluminescence des pillars de silicium

En général, la photoluminescence se produit en trois étapes: la photo-excitation, la transmission d'énergie et la recombinaison radiative de paires électron-trou respectivement. C'est ce dernier mécanisme qui gère la photoluminescence. Les recombinaisons radiatives vont se produire en bas de bande ou sur des défauts radiatifs et l'énergie du photon émis dépend alors du gap ou du type de défaut radiatif.

Dans le cas de semiconducteurs à gap direct tel que le GaAs par exemple, les processus radiatifs sont très efficaces et très rapides (de l'ordre de quelques

ns) puisqu'ils ne font intervenir que l'électron et le trou. Par contre, dans le cas d'un semiconducteur à gap indirect tel que le Si, pour vérifier la condition de conservation du moment cinétique, il faut qu'une troisième particule (en l'occurrence un phonon) intervienne. Il s'agit alors d'un processus à trois particules qui va être beaucoup moins efficace que les processus non radiatifs.

La **figure IV.7** représente la photoluminescence (PL) à température ambiante des échantillons de silicium ablatés à 6000, 8000 et 10000 tirs. Le silicium nu ne présente pas de propriétés de la photoluminescence, ce qui implique que la PL observée est attribuée à la taille des pillars de silicium. Comme première observation, les résultats démontrent clairement que l'intensité de la PL des pillars de silicium est diminuée au fur et à mesure que le temps d'exposition de l'échantillon de silicium est augmenté. La recombinaison radiative est alors affectée de façon significative au moment de l'ablation. En outre, les courbes PL présentent une bande bleue autour de 430 nm et une bande dans l'ultraviolet atteignant un sommet à 380 nm suivie d'une disparition de l'émission verte à 530 nm. L'émission des pillars de Si dans le bleu peut être attribuée soit à la présence :

- de l'oxyde de silicium,
- des états de surface.

La première semble être la plus appropriée pour expliquer l'émission, en raison de la corrélation observée entre l'intensité de la bande PL dans le bleu et l'intensité des bandes d'absorption Si-O.

Des résultats similaires ont été trouvés par Chen et al **[18]** à partir d'un échantillon de silicium poreux ayant subi une oxydation thermique rapide (RTO) à l'air libre, à la température de (650-1200 ° C) pendant 30s. , où une bande bleue autour de 430 nm avec une un épaulement dans l'ultraviolet (370 nm) ont été observés. Le silicium nanocristallin ordonnée embarqués dans les colonnes de

dioxyde de silicium a été suggéré d'être responsable de l'émission dans le bleu [19,20].

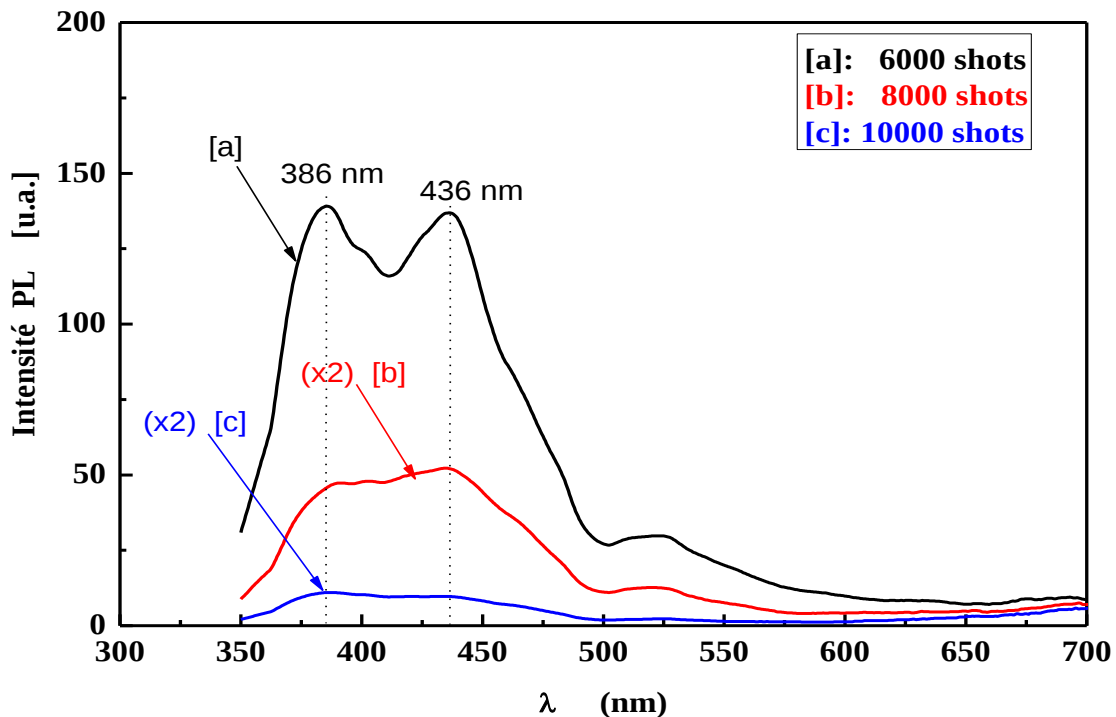


Figure IV.7 : Spectre de la photoluminescence des pillars de silicium.

En outre, Tamura et al. [21] ont effectué un recuit thermique à sec de nano-cristaux de Si déposés, censés contenir des quantités importantes d'hydroxyles adsorbées de molécules d'eau, en raison de traitements de post-déposition à l'eau bouillante.

Les auteurs ont fait remarquer l'amélioration de la PL dans la région bleue pour les échantillons recuits à une température comprise entre 100-500°C. Ils ont attribué la PL dans le bleu aux groupes silanols (Les silanols sont des composés chimiques contenant au moins un atome de silicium directement lié à un groupe hydroxyle. Ils sont les analogues structuraux siliciés des alcools comme les silanes le sont aux alcanes).

L'origine de la bande dans l'ultraviolet a pu être attribuée à différents types de défauts dans l'oxyde de silicium à la surface des pillars de silicium comme suggéré par plusieurs auteurs [18,22].

La présence de l'émission PL à 560 nm pourrait être due au phénomène des calottes observées dans le cou des pillars. Les nanostructures des pillars avec des cavités et avec certaines dimensions émettent dans la région du «jaune». Cependant, la densité des nanostructures créées n'est pas significative pour créer l'intensité PL comparable à celle dans le bleu ou dans l'UV.

IV.2 PARTIE B : Caractérisation et analyse des propriétés des couches poreuses

IV. 2. 1 Effet de la concentration de HF\AC

Dans cette partie, nous avons étudié l'évolution de la morphologie de la couche poreuse en fonction de la concentration de HF dans l'acide acétique (AC).

Il a été observé que pour des faibles concentrations en HF (12.5 %) comme le montre la **figure. IV .8**, la présence d'une couche fine nano-poreuse de l'ordre de $0.1\ \mu\text{m}$ suivie d'une couche méso-poreuse de l'ordre de $0.85\ \mu\text{m}$. À la fin de cette couche on remarque la formation de cavités de diamètre de l'ordre de $0.9\ \mu\text{m}$ indiquant le début de la couche macro-poreuse.

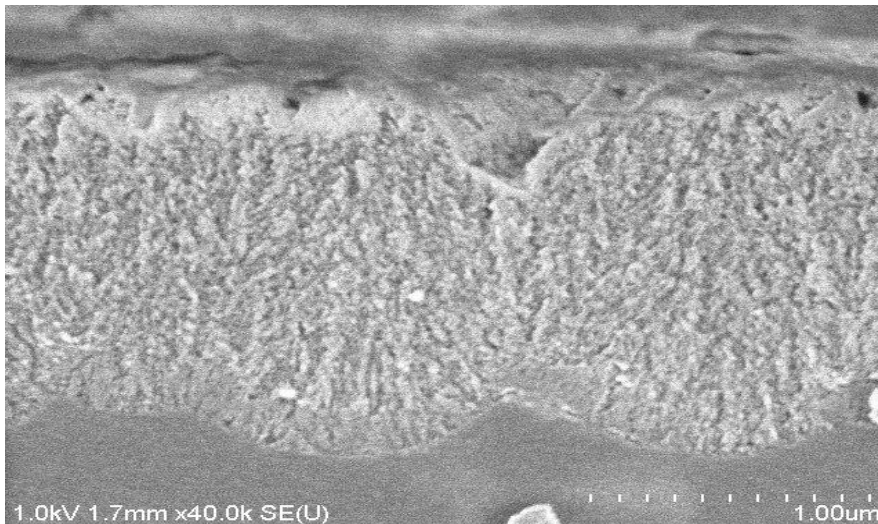


Figure .IV .8 : Photo MEB en clivage de Si ($380\text{-}450\ \Omega\text{cm}$) attaqué dans HF 12.5 % /AC.

L'augmentation de la concentration de HF à 25 % (**figure IV.9**) montre la croissance d'une couche méso-poreuse ($2\ \mu\text{m}$), la diminution de la couche nano-poreuse de l'ordre de $0.02\ \mu\text{m}$ et toujours la présence de canaux larges de diamètre de l'ordre de $0.8\ \mu\text{m}$, indiquant la limite de la couche méso-poreuse et le début de la couche macro-poreuse.

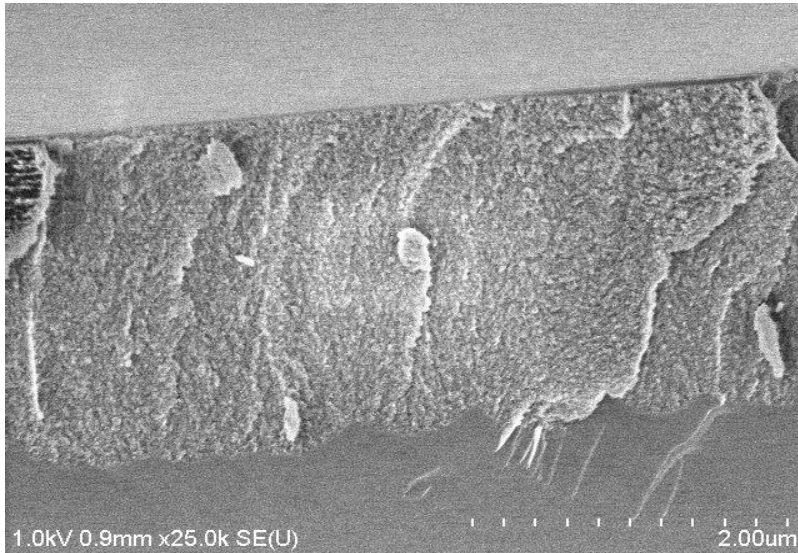


Figure. IV .9 : Photo MEB en clivage de Si ($380\text{-}450\ \Omega\text{cm}$) attaqué dans HF 25% /AC.

Pour une concentration plus forte en HF (37 %), la **figure IV.10** montre une couche poreuse de morphologie spongieuse. En clivage, on observe une couche méso-poreuse uniforme d'épaisseur $2.8\mu\text{m}$. Cette épaisseur semble être la limite de la couche méso-poreuse où l'on ne note pas la présence de canaux (début de macro-pore).

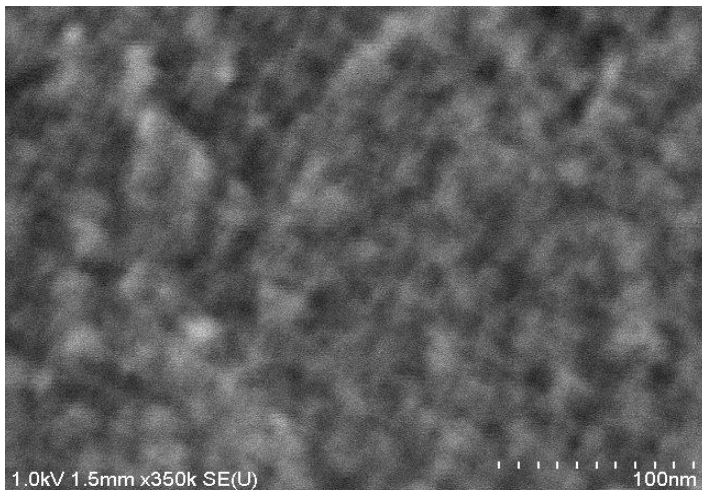


Figure. IV .10: Photo MEB en surface de Si ($380\text{-}450\ \Omega\text{cm}$) attaqué dans HF 37% /AC.

IV. 2. 2 Effet de la résistivité et du temps d'attaque

L'étude de la prosification du silicium dans une solution HF/ AC a été effectuée en faisant varier la résistivité du substrat de 100 à 800 Ωcm et le temps d'attaque de 5 à 20 minutes.

L'augmentation de la résistivité de 100 à 800 Ωcm montre que l'épaisseur de la couche méso-poreuse diminue de 4 à 2 μm . Ceci met en évidence l'effet de la résistivité du substrat sur la croissance de la couche méso-poreuse.

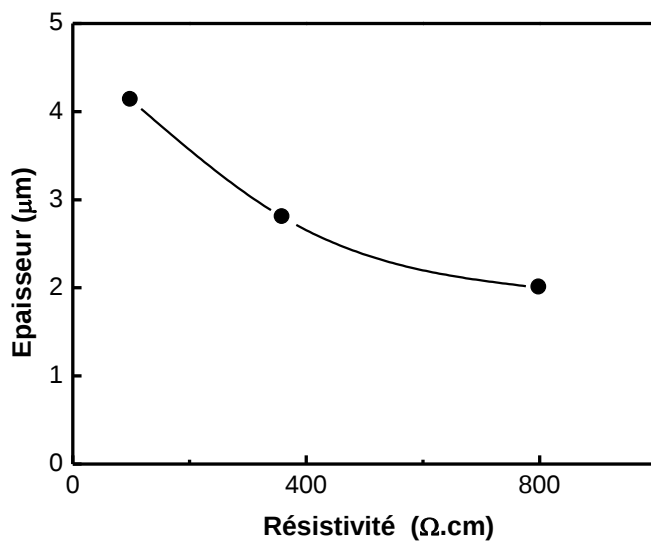


Figure .IV .11 : La variation de l'épaisseur en fonction de la résistivité.

Par-ailleurs, l'augmentation du temps d'anodisation à des temps supérieurs à 20 min a pour effet d'induire la formation d'une couche macro-poreuse (**figure IV.12**). Ceci est vrai pour des résistivités supérieures à 350 Ωcm et pour des concentrations en HF supérieurs 37 %.

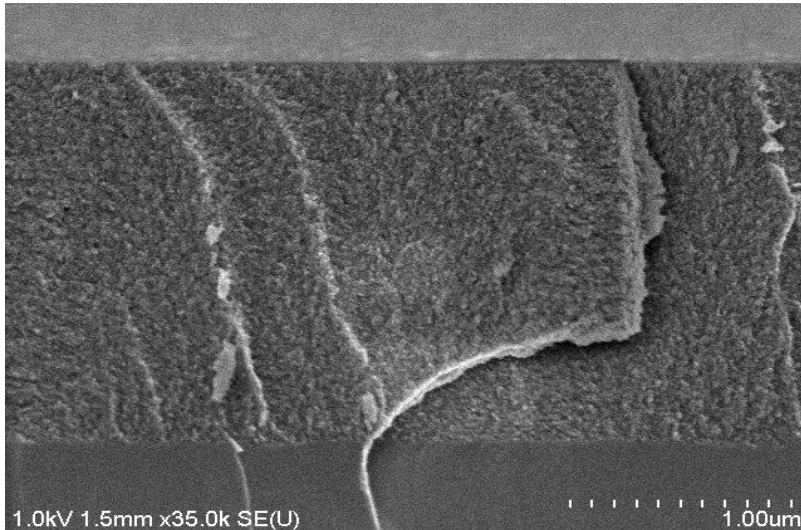


Figure .IV .12: Photo MEB en clivage de Si (600-800 Ω cm) attaqué dans HF 37% /AC.

IV. 2. 3 Photoluminescence

Les couches poreuses formées ont été caractérisées par la technique de photoluminescence. La **figure IV.13** montre un spectre de photoluminescence obtenu en utilisant un laser UV ($\lambda = 405$ nm). Le spectre montre un pic principal à 645 nm, correspondant à une émission dans le rouge et un épaulement dans le proche infrarouge à 756 nm.

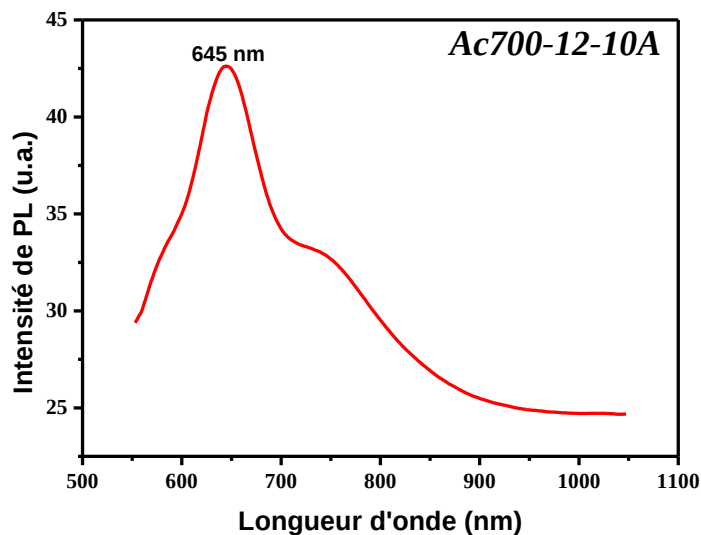


Figure IV.13 : Spectre de la photoluminescence de la couche poreuse.

Ce comportement est similaire à celui généralement observé sur le silicium poreux S_{IP} (non résistif) anodisé dans HF /éthanol.

IV.3 Applications des pillars à la détection de gaz :

IV.3.1 Réalisation de la structure Al / pillars / p-Si :

Les capteurs réalisés sont de dimensions $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Un contact métallique a été réalisé par un dépôt d'Aluminium (Al) pur à 99.99% par évaporation thermique sur les bordures de l'échantillon d'une largeur de $250 \mu\text{m}$. Dans notre expérience le gaz utilisé est la fumée de la cigarette.

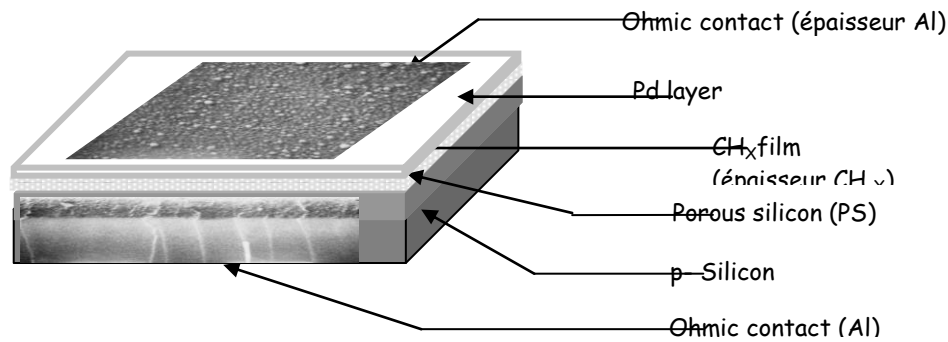


Figure .IV .1 : Structure Al / pillars / p-Si.

IV.3.2 Caractéristique courant-tension $I(V)$ de dispositif :

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 en utilisant un programme écrit sur LAB-View.

Dans la **figure IV.14**, les caractéristiques $I(V)$ montrent que la diode ne réagit pratiquement pas avec le gaz (la fumée de cigarette). Ceci peut-être corrélé à la densité des particules (ions) de gaz adsorbés en surface des pillars (densité des pillars) et donc à la surface spécifique du capteur.

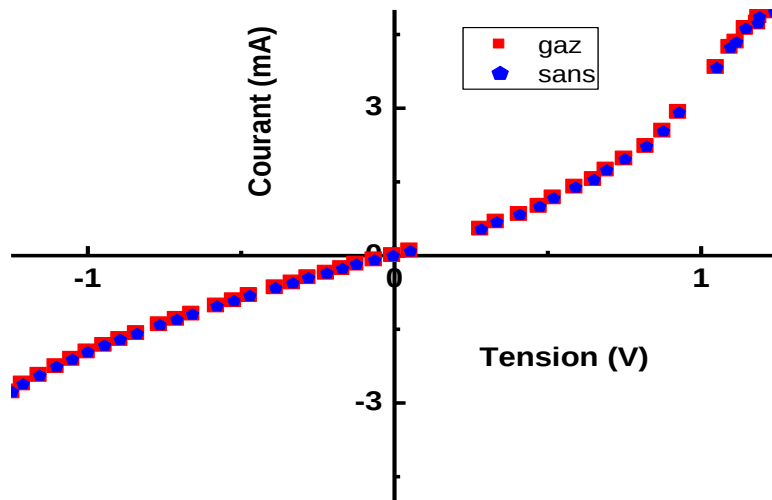


Figure IV.14 : Caractéristique courant-tension $I(V)$ de la structure Al/pillars (6000 tirs)/p-Si.

Le changement de l'allure de la **figure IV.15** de notre 2ème diode, sous pression atmosphérique (sans gaz) et en présence d'un gaz connu (dans notre cas fumée de cigarette), nous permet de déduire qu'il y a réellement détection de gaz. Le capteur de gaz réagit proportionnellement à la densité des pillars.

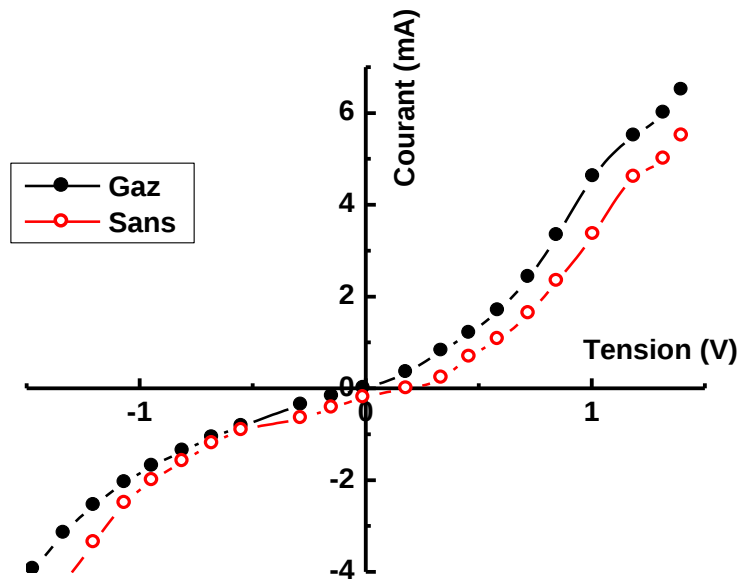


Figure IV.15 : Caractéristique courant-tension $I(V)$ de la structure Al/pillars (10000 tirs)/p-Si.

Conclusion

Des réseaux denses de pillars de silicium ont été formés par irradiation cumulée d'un laser pulsée Excimer sur du silicium dopé p- et n-, orienté selon les directions (100) et (111). Une forte dépendance de la taille de la séparation des cônes en fonction des tirs laser a été observée. Il a été constaté que les micro-colonnes de silicium augmentent rapidement avec le nombre de tirs laser, mais que la croissance semble être interrompue lorsque les pillars de silicium atteignent une certaine longueur. Toutefois, avec la nucléation supplémentaire induit par les tirs laser, de nouvelles colonnes sont créées jusqu'à l'obtention d'une concentration dense de pillars Si. À partir des spectres de la réflexion, un coefficient de réflexion minimum nul est trouvé à une longueur d'onde d'environ 870 nm.

Les propriétés optiques des réseaux denses des pillars de silicium ont été étudiées en fonction du nombre de tirs laser. Nous avons montré que la PL et la réflectance diffuse dépendent fortement du nombre de tirs laser. Les nanocristallites de silicium, ordonnées dans les colonnes, ont été suggérées d'être responsables de l'émission dans le bleu. L'origine de la bande ultraviolette a été attribuée à différents types de défauts dans l'oxyde de silicium.

Le spectre de réflectance diffuse indique que la rugosité de la surface des pillars de silicium évolue avec la dimension des pillars (hauteur de la base ...).

Par ailleurs nous avons vu qu'il était possible de porosifier le silicium résistif où les pillars de silicium avec une solution de HF/AC. De plus, la réalisation de dispositifs de type Al / Pillars de silicium / Si montre qu'ils peuvent être de bons candidats pour les capteurs de gaz.

En effet, cette porosification permet d'augmenter la sensibilité du capteur de gaz.

- [1] V. V. Zhirnov, E. I. Givargizov ; P. S. Plekhanov : J. Vac. Sci. Techno. B 13, (1995) 418.
- [2] P. B. Clapham, M. C. Hutley : Nature 244 (1973) 281.
- [3] D. V. Mc Allister, M. G. Aller, and M. R. Prausnitz, Annu, Rev, Biomed. Eng. 2, (2000) 289.
- [4] S. Henry, D. McAllister, M. Allen et al: J. Pharm. Sci. 87 (1998) 922.
- [5] S. W. P.Turner, M. Cabodi, and H. G. Craighead, Phys. Rev. Lett. 88. (2002)
- [6] S. Jesse, a. J. Pedraza, J. D. Fowlkes, and J. D. Budai, J. Mater. Res. 17, 1002(2000)
- [7] A. J. Pedraza, S. Jesse, Y. F. Guan, and J. D. Fowlkes, J. Mater. Res. 16, 3599(2001)
- [8] T.-H. Her, R. J. Finlay, C. Wu, S. Deliwala, and E. Mazur, Appl. Phys. Lett. 73, 1673(1998)
- [9] C. Wu, C. H. Crouch, L. Zhao, and E. Mazur, Appl. Phys. Lett. 81, 1999(2002)
- [10] D. Riedel, J. L. Hernandez-Pozos, K. W. Kolasinski, and R. E. Palmer, Appl. Phys. A: Mater. Sci.Process. 78, 381(2004)
- [11] R. Giuly, J. A. Corno, J. L. Gle, Mat, Letts. 62 (2008) 2704.
- [12] A. J. Pedraza, J. D. Fowlkes, D. H. Lowndes, Appl. Phys. Lett. 74(16) (1999) 2322.
- [13] T. H. Ker, R. J. Finlay, C. Wu, E. Mazur, Appl. Phys. A. 70 (2000) 383.
- [14] D. H. Lowndes, J. D. Fowlkes, and A. J. Pedraza, Appl. Surf. Sci. 154 (2000) 647.
- [15] D. Mills, K. Lolasinski, J. Vac. Technol., A22 (2007) 1647.
- [16] W. J. Salcedo, F. J. Ramirez, E. Galeazzo, Baraziilian Journal of Physics, Vol. 27, N° 4 (1997) 158.
- [17] F. Vivet, A. Bouchoule, and L. Boufendi, J. Appl. Phys. 83, 12 (1998) 7474.

- [18]** Q. Chen, J. Zhu, X.-G. Li, C. G. Fan, Y. H. Zhang. Phys. Lett. A 220 (1996) 293.
- [19]** Q. Chen, G. Zhou, J. Zhu, C. Fan, X.-G. Li and Y. Zhang, Phys. Lett. A, Vol (224), 1-2 (1996) 133-136.
- [20]** H. Koyama, Y. Matsushita, N. Koshida. J. Appl. Phys. 83, 3 (1998) 1776.
- [21]** H. Tamura, M. Rueckschloss, T. Wirchem, and S. Veprek, Appl. Phys. Lett. 65, (1994) 1537.
- [22]** H. Z. Song, X. M. Bao, N. S. Li, and X. L. Wu, Appl. Phys. Lett. 72, 356 (1998).
- [23]** B. Karvaly, I. Hevesi, Z. Naturforsch. A. Vol. 26 (1971) 245.
- [24]** Jean-Christophe Orlianges
Thèse de Doctorat, Université de Limoges 2003.
- [25]** G. A. Shafeev, L. Bellard, J.M. Themlin, C. C. Fauquet-Ben Ammar, A. Cross and W. Marine, Surface Coating and Technology., Vol. 80 (1996) 224.
- [26]** G. A. Shafeev, L. Bellard, J.M. Themlin, C. C. Fauquet-Ben Ammar, A. Cross and W. Marine, Applied Physics Letters., Vol. 68 (1996) 773.
- [25]** D. Dykkamp, T. Vankatesan
Appl. Phys. Lett., Vol. 51 (1987) p619.
- [26]** D. Degout
Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1987.
- [27]** C. Girault
Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1990.
- [28]** D. Damiani
Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1991.
- [29]** F. Garrelie
Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1998.
- [30]** C. Champeaux
Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1992.

[31] B. Angleraud B

Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1995.

[32] C. Germain

Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1993

[33] A. KEFFOUS

Thèse de Doctorat de l'USTHB, 2009.

[34] L. Ottaviani

Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon, 1999.

[35] www.biophyreserach.com/pdf/ftir.pdf

[36] S.J. Xu, M. B. Yu, S. F. Che

Appl. Phys. Lett., Vol. 76 (2000) 2560.

[37] L. S. Liao, X. M. Bao, Z. F. Yang, and N. B. Min

"Intense blue emission from porous β -SiC formed on C⁺-implanted silicon"

Appl. Phys. Lett., Vol. 66 (1995) 2382.

[38] J. Van de Lagemaat, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly.

J. Appl. Phys., Vol. 83, N°11 (1998) 6089.

[39] P. E. Eberahart

"Méthode Physique d'étude des Minéraux et Matériaux solide", 1976

[40] A. Keffous, K. Bourenane, M. Kechouane, N. Gabouze, T. Kerdja, L. Guerbous, S.Lafane

"Effect of anodization time on photoluminescence of porous thin SiC layer grown onto silicon"

Journal of Luminescence., Vol. 126 (2008) 561.

[41] M. Chappey

"Composants à semiconducteurs réalisation, fonctionnement, caractéristique"

Dunod, p5

[42] J.D. Chatelon

"Dispositifs à semi-conducteurs traité d'électricité, d'électronique et d'électrochimique"

Neiryneck-Dunod, p2

[43] M. Chappey

"Composants A. semi-conducteurs réalisation, fonctionnement, caractéristique"

Dunod, p8

[44] S.M. Sze

"Physics of semiconductor services"

1st, Ed, New York (1969), p 312.

[45] L. S. Liao, X. M. Bao, Z. F. Yang, and N. B. Min

"Intense blue emission from porous β -SiC formed on C⁺-implanted silicon"

Appl. Phys. Lett., Vol. 66 (1995) 2382.

[46] M.J.J. Theunissen, Etch channel formation during anodic dissolution of N-type silicon in aqueous acid, J. Appl. Phys., 71(1992) R1.

[47] R. Memming and G. Shwandt, Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solution, Surf Science, 4109(1965).

[48] H. Gerischer et M. Lubke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92, 573 (1988).

[49] J. -N. Chazalviel et F. Ozanam, J. Electrochem. Soc., 139 2501 (1992).

[50] J. -N. Chazalviel et F. Ozanam, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 96 1809 (1992).

[51] H. Foll M.Christophersen, J. Carstensen. G. Hasse. Mat Sci and Engineering R 39 (2002) 93-141.

[52] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand and J.L. Ginoux, Porosity and pore size distributions of porous silicon layers, J. Electrochem. Soc., 134 (8) 1994 (1987)

[53] G. Bochmil, A. Halimaoui and R. Herino, porous silicon : Material and its application to SOI technologies, Microelectronic Engineering, 8 293 (1988).

[54] C. Bertrand, " Préparation et caractérisation du silicium poreux", these de 3^{ème} cycle, INPG, Grenoble (1986).

- [55] A. Halimaoui, Porous silicon science and technology, Porous silicon material processing proprieties and applications, Winter school, les Houches, 8-12 February.
- [56] H. Gerischer, Surf Sci., 18, 97, (1960).
- [57] W. N. Hasen and D. M. Kolb, J. Electroanal. Chem., 100, 493, (1979).
- [58] S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 52, 313, (1974).
- [59] H. Foll Appl. Phys. A, 53, 8 (1991).
- [60] V. P. Parkutik, in Porous silicon, 1 sted., Z. C. Feng and R. Tsu, Editions, P. 301, World scientific, Singapore (1994).
- [61] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D.J. Callott, J. Appl. Phys., 82, 909, (1997).
- [62] Billat Sophie, Contribution a l'étude de l'électroluminescence du silicium poreux de type p fortement dopé, thèse de doctorat., Chapitre I, Université Joseph Fourier R. Grenoble (1994).
- [63] V. Lehmann and U. Cosele, Appl. Phys. Lett., 58, 856 (1991).
- [64] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990).
- [65] V. Lehmann, R. Stengle, A. Luigart Materials Science and Engineering B 69-70 (2000) 11-22.
- [66] V. Lehmann AND u. Gosele, Adv. Mat., 4 (1992) 114.
- [67] R. L. Smith, and Collins, J. Appl. Phys., 71 (1992) R1.
- [68] V. Lehmann, Electrochem. Soc. 140 (1993) 2836.
- [69] V. Lehmann and S. Ronnebeck. J. Electrochem. Soc., 146, 2968 (1999).
- [70] V. Lehmann and U. Gruning, Thin Solid Films, 297, 13 (1997).
- [71] Christopheren, J. Carstensen, A. Feuerhake, H. Foll, " Crystal Orientation and Electrolyte dependence fore Macropore Nucleatio and stable Growth on p-type- silicon", Mat. Sci. Eng. B, 69-70, 194 (2000).