

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI, TIZI OUZOU



FACULTE DES: SCIENCES

DEPARTEMENT: CHIMIE

THESE DE DOCTORAT

SPECIALITE : CHIMIE

OPTION: CHIMIE DES MATERIAUX

Présentée par: Mme DOUANI RACHIDA épouse ZOBIRI

Sujet:

Elaboration de nanostructures par gravure chimique assistée par l'argent sur le silicium cristallin et le silicium amorphe α -Si_{1-x}C_x: H

Devant Le Jury Composé De:

LOUNICI Hakim	Professeur	Université de BOUIRA	Président.
HADJERSI Toufik	Directeur De Recherche	CRTSE, Alger	rapporteur.
KEFFOUS Aissa	Directeur De Recherche	CRTS.E, Alger	Examinateur.
BEN BRAHIM Nassima	Professeur	UMMTO	Examinatrice.
CHAOUCHI Ahcene	Maître De Conférences A	UMMTO	Examinateur.
GUERBOUS Lakhdar	Maître De Recherche A	CRNA, Alger	Invité.

Soutenu le 24 octobre 2013

Dédicaces

A mes parents

A mon mari kamel et mes enfants Nassim, Sara et Agnès

A mes frères et sœurs

*Mourad et sa femme, Akli, Baya et son mari Belkacem, Hacene et sa femme,
Djamel, mehna, dalila et mokrane.*

A ma nièce Chanez

A tous mes petits neveux

Yacine, Yanis, Anime et Mehdi

A Tous mes ami(e)s

Remerciements

*C*e travail a été réalisé au Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour l'Energétique (CRTSE, Alger), Sous la direction de Mr HADJERSI Toufik à qui j'exprime ma profonde reconnaissance, pour avoir suivi mes travaux au plus près également pour sa patience, sa rigueur scientifique, et ses conseils très précieux. Il m'a accordé sa confiance et a toujours su se montrer disponible.

*P*arce que le fruit de ces travaux est avant tout un travail d'équipe, je tiens à remercier sincèrement toutes le personnel du CRTSE (ex UDTS).

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur LOUNICI Hakim, Professeur à l'Université de BOUIRA de l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de ma thèse.

*J*e tiens à remercier Mme BEN BRAHIM Nassima, Professeur à l'UMMTO (Université Mouloud MAMMER de Tizi- Ouzou), Mr KEFFOUS Aissa, Directeur de Recherche au CRTSE d'Alger, Mr CHAOUCHI Ahcene, Maître de Conférences à l'UMMTO pour avoir accepté d'examiner ce travail, pour leur collaboration et leurs remarques pertinentes.

*J*e remercie tout particulièrement Mr GERBOUS Lakhdar, Maître de Recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) d'avoir accepté d'honorer par sa présence dans le jury comme invité.

*J*e remercie également Mr François OZANAM, Directeur du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC) de l'Ecole Polytechnique de Palaiseau (France) et Mr Jean-Noël CHAZALVIEL de m'avoir accueillie dans leur laboratoire et avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour réaliser une partie de ce travail.

*J*e tiens à exprimer ma gratitude envers Mr Ionel SOLOMON qui m'a initiée d'une manière minutieuse au dépôt de couches minces du silicium amorphe par le procédé PECVD.

*J*e souhaite également exprimer ma reconnaissance à Mme DJABRI Lydia Professeur à l'UMMTO pour l'opportunité qu'elle m'a présentée de travailler sur ce sujet.

*J*e remercie chaleureusement le Directeur de Laboratoire de CAGC Mr TeZKRATT Said et plus particulièrement les membres de l'équipe de Laboratoire des Sous Produits Oléicoles Mr KADI Hocine, Mr MOUSSAOUI Ramdane et Mme BEKDA Hamida de m'avoir accueillie dans leur laboratoire pendant toute la période de rédaction de ce manuscrit.

*M*es remerciements vont à tous ceux et celles qui directement ou indirectement ont contribué à la réalisation de cette thèse.

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	2
<i>Références bibliographiques</i>	6

Chapitre I : Etude bibliographique

<i>I-1 Introduction</i>	9
<i>I-2 Semi- conducteurs</i>	9
<i>I-3 Silicium</i>	10
I-3-1 Définition.....	10
I-3-2 Différent type du silicium.....	10
I-3-3 Propriétés fondamentales du silicium cristallin	14
I-3-4 Propriétés fondamentales du silicium amorphe	15
<i>I-4 Silicium poreux</i>	16
I-4-1 Historique.....	16
I-4-2 Caractéristiques de silicium poreux	17
<i>I-5 Méthodes d'élaboration du silicium poreux</i>	22
I-5-1 Gravure électrochimique	23
I-5-2 Gravure chimique (stain etching)	25
I-5-3 Gravure chimique assisté par un métal (metal- assisted chemical etching)	26
<i>I-6 – Domaines d'utilisation du silicium poreux</i>	36
<i>Références bibliographiques</i>	39

Chapitre II : Procédé d'élaboration et techniques d'analyses

<i>II-1 Introduction</i>	46
<i>II-2 procédé expérimental</i>	46

II-2-1 Nature et préparation des substrats.....	46
II-2-2 Formation de couches poreuses.....	47
II-2-2 -1 Elaboration de silicium poreux par gravure chimique assistée par l'argent sur les substrats de type n.....	47
a-Dépôt métallique	47
b- Gravure chimique dans HF-agent oxydant	48
II-2-2 -2 Elaboration de silicium poreux par gravure chimique assistée par l'argent sur les substrats de type p.....	48
II-2-2 -3 Elaboration de silicium poreux par gravure chimique assistée par l'argent sur les couches de silicium amorphe hydrogéné et carboné (a-Si _{1-x} C _x : H).....	49
a-Dépôt des couches mince du silicium amorphe (a-Si _{1-x} C _x : H) par le procédé PECVD.....	49
b- Gravure chimique dans HF-AgNO ₃	51
<i>II-3 Techniques de caractérisation</i>	<i>51</i>
II-3-1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	51
II-3-2 Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)	52
II-3-3 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(FTIR)	52
II-3-4 Photoluminescence.....	53
II-3-5 La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS).....	53
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>55</i>

Chapitre III : Gravure chimique assistée par l'argent sur le silicium type n

<i>III-1 Introduction.....</i>	<i>57</i>
<i>III-2 élaboration du silicium poreux par gravure chimique assistée par l'argent dans une solution HF- Na₂S₂O₈.....</i>	<i>57</i>
<i>III-3 Elaboration du silicium poreux par gravure chimique assistée par l'argent dans une solution HF/ K₂Cr₂O₇.....</i>	<i>60</i>
<i>III-4 Elaboration du silicium poreux par gravure chimique assistée par l'argent dans une solution HF/ KMnO₄.....</i>	<i>61</i>

<i>III-5 Caractérisation des couches du silicium poreux</i>	63
III-5-1 Analyse par EDX	63
III-5-2 Analyse par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)	64
III-5-2 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(FTIR)	65
<i>III-6 Discussion des résultats et mécanisme de dissolution du silicium</i>	67
a- Les réactions mises en jeu.....	68
b- Le rôle de l'agent oxydant.....	68
<i>III -7 Conclusion</i>	70
<i>Références bibliographiques</i>	72

Chapitre IV : Elaboration de nanofils sur le silicium de type p

<i>IV-1 Introduction</i>	74
<i>IV-2 Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assisté par l'argent</i>	75
IV-2-1 Elaboration de nanofils de silicium dans une solution HF-AgNO ₃	75
IV-2-2 Elaboration de nanofils de silicium dans une solution HF- AgNO ₃ - Na ₂ S ₂ O ₈	76
<i>IV-3 Caractérisation des nanofils de silicium</i>	78
IV-3-1 Analyse par EDX.....	78
IV-3-2 Analyse photoluminescence	79
<i>IV-4 Porosification des nanofils de silicium</i>	80
IV-4-1 Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assisté par l'argent	80
IV-4-2 Gravure chimique des nanofils de silicium dans une solution HF-FeCl ₃	81
IV-4 -3- Analyse par photoluminescence	83
<i>Tableau IV-1 :Les valeurs estimées de la taille moyenne des nanocristallites élaborés sur les nanofils du silicium dans HF- FeCl₃</i>	85
<i>IV-5 Discussion des résultats et mécanisme de formation des nanofils</i>	85
<i>IV-6 Conclusion</i>	88
<i>Références bibliographiques</i>	89

Chapitre V : Elaboration de nanofils sur le silicium amorphe ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$)

<i>V-1 Introduction</i>	91
<i>V-2 Elaboration de nanofils sur le silicium amorphe hydrogéné $a\text{-Si} : \text{H}$ par gravure chimique assisté par l'argent</i>	91
V-2-1 Gravure dans la solution HF (8.15 M) -AgNO ₃ (0,05M)	92
V-2-2 Gravure dans la solution HF (8 .15 M) - AgNO ₃ (0,025M).....	94
V-2-3 Effet de temps et de la Concentration d'AgNO ₃ sur la longueur des nanofils.....	94
<i>V-3 Elaboration de nanofils sur le silicium amorphe hydrogéné $a\text{-Si}_{0.97}\text{C}_{0.03} : \text{H}$ par gravure chimique assisté par l'argent</i>	95
V-3-1 Gravure dans la solution HF (8 .15 M)- AgNO ₃ (0,05M).....	96
V-3-2 Gravure dans la solution HF (8.15M) -/ AgNO ₃ (0,025M)	98
V-3-3 Effet de temps et de la Concentration d'AgNO ₃ sur la longueur des nanofils.....	99
<i>V- 4 Elaboration de nanofils sur le silicium amorphe hydrogéné ($a\text{-Si}_{0.95}\text{C}_{0.05} : \text{H}$) par gravure chimique</i>	100
V-4-1 Gravure dans la solution HF (8.15 M) - AgNO ₃ (0,05M).....	100
V-4-2 Effet de temps sur la longueur des nanofils	101
<i>V-5 Effet de temps et de taux du carbone sur la longueur des nanofils</i>	101
<i>V-6 Mécanisme de formation des nanofils sur le silicium amorphe $a\text{-Si} : \text{H}$</i>	102
<i>V-7 Mécanisme de formation des nanofils sur le silicium amorphe carboné $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$</i>	104
<i>V-8 Conclusion</i>	106
<i>References bibliographiques</i>	107
<i>Conclusion générale</i>	110
<i>ANNEXES</i>	113
<i>Liste des symboles</i>	122
<i>Publications</i>	123

Introduction générale

Introduction générale

L'on a souvent qualifié le silicium de matériau du siècle. Avec ses multiples formes, ce matériau « providentiel » a connu des fortunes diverses et toutes exaltantes. De la structure mono et polycristalline des années 50 et 60, on est passé à une phase amorphe « hydrogénée » en couche mince qui a accaparé d'énormes efforts durant les années 70 et 80. La présence d'hydrogène dans le plasma de dépôt des amorphes a engendré la croissance directe d'une structure nanocristalline aux propriétés électroniques et optiques remarquables, présentant de réelles potentialités d'applications en microélectronique (transistors en film mince). L'intérêt continue à être porté à toutes ces formes dont les propriétés spécifiques exceptionnelles, combinées à la parfaite maîtrise de la technologie du silicium, ont conduit au quasi monopole de ce matériau sur l'industrie de la microélectronique avec plus de 95 % du marché. Le seul domaine qui échappe encore au silicium est celui de l'optoélectronique. Son emploi en ce domaine se heurte à deux inconvénients majeurs. Il y a, d'une part, la largeur de la bande interdite qui, à l'état massif correspond à des transitions radiatives inter-bandes se situant dans le domaine de l'infrarouge et non celui du visible. D'autre part, le caractère indirect des transitions en question, responsable du piètre rendement radiatif du silicium: il est 10000 fois plus faible que celui des matériaux ou composés à gap direct tels que l'arséniure de gallium GaAs, le phosphore d'indium InP, et dernièrement le nitrure de gallium GaN.

Cependant, cette situation est susceptible d'être radicalement bouleversée avec les perspectives ouvertes par la découverte de L.T. Canham d'une émission visible et intense à température ambiante du silicium poreux [1].

C'était en étudiant l'électropolissage du silicium par une solution d'acide fluorhydrique Uhlirs [2] découvre en 1956 une forme microstructurée du silicium sous la forme d'un film noir à la surface des échantillons. La nature poreuse de ce film est avancée par Turner [3] puis confirmée par les travaux de Watanabe et col. [4]). Puis, en 1990, Canham [1] et Lehman et Gösele [5] découvrent les propriétés de photoluminescence du silicium poreux. Motivé par les applications potentielles en optoélectronique, tel que les télécommunications ou un remplacement progressif d'électron par le photon, les études traitants du silicium poreux, se sont donc multipliées [6]. Enfin, récemment, le silicium poreux trouve des applications dans le domaine photovoltaïque par la réalisation de couches anti-reflet [7] ou comme couches

sacrificielles [8-9]. Plus particulièrement, les nanofils du Silicium ont été récemment présentés comme de bons candidats pour des applications thermoélectriques [10].

Quand à la structure amorphe, aujourd'hui une véritable industrie du silicium amorphe hydrogéné et des alliages est en place. Cela est dû en grande partie à la possibilité de le déposer à basse température (~250 °C) sur des substrats économiques tels que le verre, le plastique, le métal ou la céramique [11]. En outre, La recherche de nouvelles ressources énergétiques, ainsi que de nouvelles applications en font un matériau actuellement encore en pleine évolution.

Les propriétés de luminescence des alliages carbonés de silicium amorphe permettent d'envisager leur utilisation dans le domaine de l'affichage en grande surface contrairement aux structures à base de semi conducteurs (III-V). En effet, plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à l'électroluminescence de structures à base de a-Si:H et de ses alliages carbonés [12-3] mais le rendement de luminescence dans le visible de ces matériaux demeure insuffisant. En outre, le silicium amorphe carboné est connu pour décaler son émission vers les hautes énergies lorsque la concentration en carbone augmente. Lorsqu'on rend le matériau poreux (traitement électrochimique), on observe un décalage supplémentaire important [13].

De nombreuses méthodes de fabrication de nanostructures du silicium ont été développées, à savoir la croissance vapeur- liquide- solide, la décomposition par évaporation thermique, l'anodisation électrochimique et la gravure chimique assistée par un métal. Le choix de la méthode de synthèse dépend des applications ou étude envisagées.

La gravure chimique assistée par un métal est une méthode simple et bon marché pour fabriquer divers nanostructures du silicium tout en contrôlant les paramètres structuraux (forme, taille, longueur, l'orientation...etc.) [14]. Les nanostructures fabriquées par ce procédé ont démontré leurs potentielles applications dans différents domaines s'étendant de la conversion de l'énergie solaire [15-16] et le stockage de l'énergie [17] à la détection chimique et biologique [18-19].

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de l'élaboration de nanostructures du silicium par gravure chimique assistée par un métal, qui est un procédé simple et peut être utilisé à grande échelle. Au court de cette étude nous nous somme intéressé également à la synthèse de

nanofils sur le silicium cristallin de type p et pour la première fois à notre connaissance sur le silicium amorphe hydrogéné et ces alliages carboné (a- Si_{1-x}C_x: H).

Ce manuscrit se décomposera en deux parties, une partie bibliographique (chapitre I) et une partie expérimentale (chapitres II, III, IV et V).

Dans le premier chapitre, nous exposerons une étude bibliographique sur les propriétés du silicium, les méthodes de fabrication du silicium poreux, tout en décrivant les mécanismes et les paramètres qui gèrent le phénomène de formation des pores. Nous détaillerons aussi, les caractéristiques et les propriétés des couches poreuses ainsi que ses différentes applications potentielles.

Le deuxième chapitre abordera le procédé expérimental utilisé dans l'élaboration des couches du silicium poreux. Il décrira également les techniques utilisées dans la caractérisation des couches élaborées à savoir la microscopie électronique à balayage (MEB) analyse EDX, analyse PL, la spectroscopie de masse d'ions secondaire (SIMS) et la spectroscopie FTIR. Nous avons aussi détaillé le procédé PECVD utilisé pour le dépôt des couches minces du silicium amorphe.

Le troisième chapitre sera consacré à l'élaboration de structures poreuses sur le silicium cristallin de type n par gravure chimique assistée par l'argent (Ag). Dans ce chapitre nous allons étudier l'effet du type de l'oxydant utilisé dans la solution d'attaque sur l'évolution de la morphologie des couches poreuses en fonction de temps. Les propriétés chimiques des couches élaborées seront déterminées à l'aide de la spectroscopie infrarouge. En fin, Nous commenterons les résultats obtenus et nous proposerons un mécanisme de la gravure chimique.

Le quatrième chapitre sera réservé dans sa première partie à l'élaboration de couches de nanofils sur le silicium type p par gravure chimique assistée par l'argent (Ag). L'effet de l'ajout d'un oxydant dans la solution chimique sur la morphologie et les propriétés PL des couches de nanofils sera abordé. En second lieu, nous procéderons à la formation de nanostructures sur les nanofils par gravure chimique dans une solution contenant des ions métalliques. Nous discuterons ensuite l'ensemble des résultats obtenus.

Le cinquième chapitre présentera les résultats obtenus de la gravure chimique assistée par l'argent effectuée sur le silicium amorphe hydrogéné et carboné a-Si_{1-x}C_x: H. Après description des effets des paramètres expérimentaux à savoir, le taux de carbone dans les

Introduction générale

couches amorphes, le temps d'attaque et la concentration de l'oxydant dans la solution, nous commenterons les résultats obtenus et nous proposons un mécanisme de la gravure chimique.

Nous terminerons cette étude par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., Vol. 57 (1990) p. 1046
- [2] A. Uhlir, «Electronics Shaping of Germanium and Silicon» Bell Syst. Tech. J., , Vol.35 (1956) p. 333
- [3] D. R. Turner, J. Electrochem. Soc. Vol. 105, (1958) p. 402.
- [4] Y. Watanabe and T. Sakai, Rev. Electron. Commun. Labs. Vol. 19 (1971) p. 899
- [5] V. Lehman and U. Gösele, Appl. Phys. Lett., Vol. 58 (1991). p. 85
- [6] A. Ould Abbas et al., Rev. Energ. Ren. ICPWE : (2003) p.93-98
- [7] R.R. Bilyalov et al., 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997 p. 788.
- [8] J. H. Werner and R. B. Bergman, Technical Digest of International PVSEC-11, Sapporo, (1999) p. 923
- [9] H. Tayanaka, 2nd W.C.E.P.E.C., Vienna, (1998) p. 127.
- [10] E. Puyoo, «Caractérisation thermique de nanofils de silicium pour des applications à la thermoélectricité». Thèse de Doctorat de l'université de Bordeaux1 (2010).
- [11] F.Kail, «Etude in-situ par ellipsométrie et spectrométrie de masse du transport de l'hydrogène dans a-Si:H. Cinétique de diffusion et modifications de structure». Thèse de Doctorat de l'Université de Reims Champagne Ardenne (2005).
- [12] Mr Stéphane CHARVET, croissance et propriétés d'émission dans le visible de nanograins de silicium dans une matrice de silice : analyse par ellipsométrie spectroscopique. Thèse de Doctorat de l'université de CAEN (basse Normandie) (1999).
- [13] Kamila RERBAL, Etats électroniques localisés dans a-Si_{1-x}C_x:H massif et poreux: Spectroscopie IR et photoluminescence. Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (Paris) (2004).
- [14] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, U. Gösele, Adv. Mater. 23 (2011) p 285.
- [15] K. Q. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y. J. Yan, S. T. Lee, J. Zhu , Small 1 (2005)p. 1062 .

[16] V. Sivakov, G. Andra, A. Gawlik, A. Berger, J. Plentz, F. Falk, S. H. Christiansen, *Nano Lett.* 9 (2009) p. 549.

[17] K. Peng, J. Jie, W. Zhang, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 93(2008) p. 033105.

[18] B. H. Zhang, H. S. Wang, L. H. Lu, K. L. Ai, G. Zhang, X. L. Cheng, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) p. 2348.

[19] M. L. Zhang, C. Q. Yi, X. Fan, K. Q. Peng, N. B. Wong, M. S. Yang, R. Q. Zhang, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) p. 043116.

Chapitre I: Etude bibliographique

I-1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter de manière générale le matériau servant de base à cette étude. Après une rapide présentation du silicium sous ces différentes formes (cristalline et amorphe), on introduit une partie qui traitera les propriétés morphologiques et optiques du silicium poreux. Une autre partie sera consacrée aux procédés de dissolution aboutissant à la formation du silicium poreux ainsi que ces applications potentielles.

I-2 Semi- conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux (conducteur) et les isolants. Dans ce type de matériaux le courant électrique est favorisé par deux types de porteurs: les électrons et les trous. Lorsque le semi-conducteur est très pur, il est dit intrinsèque et présente une grande résistivité, les porteurs de charge ne sont créés que par des défauts cristallins ou par excitation thermique. Dans ce dernier le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence.

Les semi-conducteurs sont utilisés sous forme de monocristaux composés d'atomes très proches les uns des autres et régulièrement espacés. Le but de la théorie de bandes est de donner une description du comportement de la population totale des électrons du monocristal, considéré comme parfait et infini dans toutes les directions sans chercher de quel atome les électrons sont issus. Les valeurs d'énergie que peuvent prendre ces derniers forment des ensembles continus de bandes permises, celles-ci étant séparées les unes des autres par des bandes interdites [1]. Le diagramme de bandes est défini par:

✚ **La bande de valence (E_v):** dans laquelle se trouvent les électrons de la couche périphérique des atomes (électrons qui participent aux liaisons de valence) du solide.

✚ **La bande de conduction (E_c):** elle se situe au-dessus de la bande de valence, dans laquelle se trouvent les électrons qui participent à la conduction électrique.

✚ **La bande interdite (E_g):** elle sépare les deux bandes, elle s'appelle aussi la bande vide d'énergie (ou gap), elle est habituellement de l'ordre de quelques électron-volts. L'importance du gap « E_g », détermine l'échange des porteurs de charge entre les différentes bandes d'énergie et ainsi les propriétés électroniques du semi-conducteur.

Pour les métaux, le gap est inexistant et les électrons libres peuvent participer à la conduction. Pour les isolants, le gap est très grand et la conduction est quasiment impossible (Figure I-1).

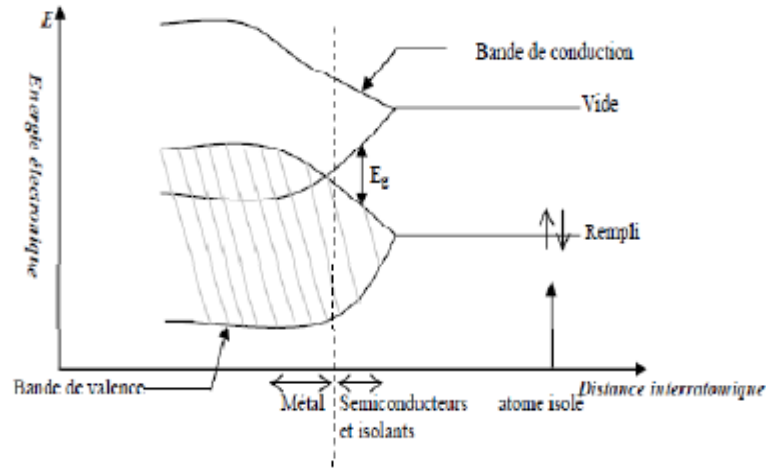


Figure I-1 : diagramme de bandes d'un métal, d'un semi -conducteur et d'un isolant [1].

I-3 Silicium

I-3-1 Définition

Le silicium est l'élément chimique de symbole Si et de numéro atomique 14. C'est l'élément le plus abondant sur la terre après l'oxygène (27%). Il n'existe pas à l'état libre, mais sous forme de composés tels le dioxyde de silice (dans le sable, le quartz, la cristobalite,... etc.) ou de silicates. C'est un faible conducteur d'électricité, il est quasiment insoluble dans l'eau et il est attaqué par l'acide fluorhydrique (HF) ou un mélange acide fluorhydrique/ acide nitrique (HNO₃). En tant que semi- conducteur, le silicium est aussi l'élément principal utilisé pour la fabrication des cellules photovoltaïques.

I-3-2 Différent type du silicium

Comme beaucoup d'autres éléments, le silicium peut exister sous différentes structures, dont les deux extrêmes sont respectivement l'état amorphe (a-Si) et l'état cristallin (c-Si). Il est habituel de considérer que le silicium polycristallin est composé d'une manière hétérogène de ces deux formes, c'est à dire de grains cristallins séparés par des zones amorphes.

I-3-2-1 Silicium cristallin

Dans un cristal idéal de silicium (c-Si) les atomes sont arrangés selon la structure diamant (figure I-2) avec une distance inter-atomique $d = 2.35 \text{ \AA}$. La liaison entre les atomes les plus proches est de caractère covalent [2]. A ce type de liaison correspondent des états électroniques, qui sont couplés entre eux dans le potentiel périodique dans le cristal, conduisant à des bandes d'énergie permises et interdites pour les électrons. La bande interdite séparant la bande de valence (BV) (pleine au zéro absolu), de la bande de conduction (BC) (vide au zéro absolu) est caractérisée par son énergie (E_g) qui est égale à 1.12 eV à température ambiante [3].

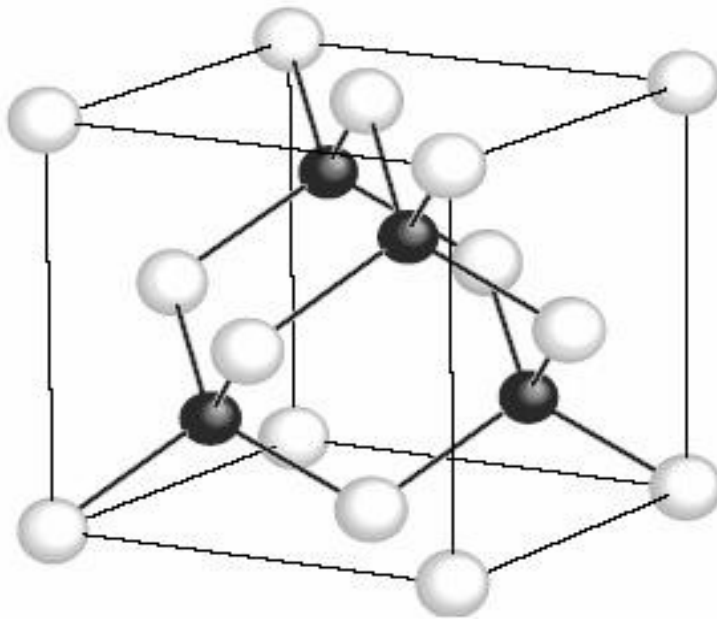


Figure I-2 : Maille cubique conventionnelle de la structure diamant [3].

Deux méthodes de croissance sont principalement pratiquées; «Czochralski et Float zone». La résistivité du matériau est ajustée lors du tirage du lingot de silicium par la concentration d'atomes de bore ou de phosphore produisant ainsi des substrats de type p et n respectivement [4].

✚ **Silicium de type p:** dans ce cas, un atome trivalent, généralement un atome de bore, est substitué à un atome de silicium dans le réseau cristallin. En conséquence, il manque un électron pour l'une des quatre liaisons covalentes des atomes de silicium adjacents, et l'atome

peut accepter un électron pour compléter cette quatrième liaison formant ainsi un trou. Quand le dopage est suffisant, le nombre de trous dépasse de loin le nombre d'électrons.

✚ **Silicium de type n:** dans ce cas un atome ayant cinq électrons de valence généralement le phosphore est incorporé dans le réseau cristallin, alors cette atome présentera quatre liaisons et un électron libre. Cet électron, qui n'est pas un électron de liaison, n'est que faiblement lié à l'atome et peut être facilement excité vers la bande de conduction. Comme l'excitation de ces électrons ne conduit pas à la formation d'un trou, le nombre d'électron dépasse de loin de nombre de trous.

I-3-2-2 Silicium amorphe

Le silicium amorphe (a-Si) est un matériau souvent comparé au silicium cristallin, Il est considéré lui aussi comme un semi-conducteur. Cependant, il se différencie du silicium cristallin par ces propriétés optiques; le gap optique du silicium amorphe est plus élevé (1,7 eV) et il est plus absorbant.

A l'opposé de la structure cristalline, le silicium amorphe (a-Si) ne présente pas une structure ordonnée à grande échelle, mais celle ci est tout de même plus ou moins préservée à l'échelle atomique. La distance interatomique est de $0,235 \text{ nm} \pm 2\%$ et les angles sont de $109^\circ \pm 10\%$ [5]. En effet, la structure amorphe fait que certaines liaisons Si-Si du matériau sont rompues, que l'on nomme aussi liaisons pendantes (dangling bond), elles créent ainsi des états dans le domaine interdit d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. Un très haut nombre de ces états conduit à ce que le matériau présente des propriétés semi-conductrices très mauvaises [6]. Ces liaisons pendantes sont des défauts qui agissent comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charges. La densité élevée de ces défauts ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) empêche le dopage de a-Si et par là, même son utilisation en tant que semi-conducteur. Cependant, contrairement au silicium cristallin, a-Si ne dispose pas de propriétés électroniques lui permettant d'être utilisable là où l'est c-Si [7]. Mais vers la fin des années soixante Chittick et coll [8]. observa qu'en déposant le silicium amorphe par un plasma du silane (SiH_4), plus de 99,9% des défauts étaient saturés par l'hydrogène (figure I.3) [9]. Contrairement au silicium amorphe non hydrogéné, il s'est avéré photoconducteur car beaucoup moins defectueux. De plus, il a été démontré qu'introduire de l'hydrogène dans le matériau permet d'y intégrer efficacement des atomes dopants [10- 11-12].

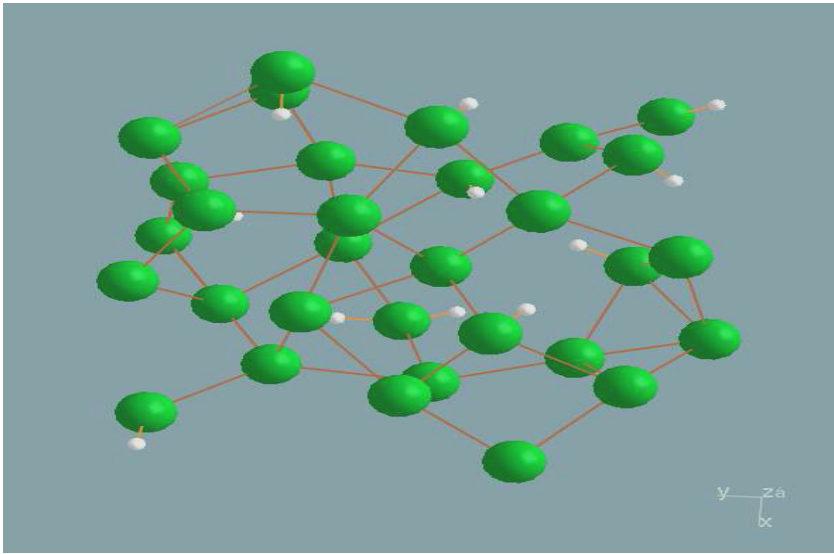


Figure I-3 : Représentation tridimensionnelle d'un assemblage amorphe d'atomes de silicium et d'hydrogène construite avec le logiciel v_Sim. Ce type de structure est typique des couches minces de silicium amorphe hydrogéné pouvant être obtenues par dépôt en réacteur plasma [12].

L'incorporation du carbone dans le réseau de silicium amorphe peut augmenter le gap. Anderson [13] a rapporté la préparation des films de $a\text{-Si}_{(1-x)}\text{C}_x\text{:H}$ avec un gap aussi haut que 2,5 eV en employant le processus RF (radio fréquence) et l'éthylène en tant qu'un des composants de gaz précurseur avec le silane et l'hydrogène. Tawada [14] a produit plus tard une meilleure qualité de matériau en employant le CH_4 . Il a observé que l'augmentation du gap a été obtenue avec l'incorporation accrue du carbone [15]. L'augmentation de l'énergie de gap dans le silicium amorphe carboné est à l'origine de décalage de son émission vers les hautes énergies [11].

De nos jours, plusieurs techniques sont utilisées pour le dépôt du silicium amorphe hydrogéné ($a\text{-Si:H}$) et ses dérivés, telles que la pulvérisation cathodique d'une cible de silicium cristallin, la décomposition chimique en phase vapeur (CVD) d'un hydrure avec différents procédés: dissociation catalytique sur un filament chaud (HWCVD), photo-CVD, micro-onde CVD et CVD assisté par un plasma continu ou radiofréquence (RF). Cette dernière technique, plus connue sous l'appellation PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), opérant en plasma radiofréquence à 13.56 MHz, reste la plus utilisée à

l'échelle industriel pour le dépôt du a-Si:H, du silicium microcristallin ($\mu\text{-Si:H}$) et des dispositifs à base de ces matériaux [16]

I-3-2-3 silicium polycristallin

On peut imaginer les structures intermédiaires entre ces deux états extrêmes. En particulier, il peut exister des phases constituées de l'état cristallin et de l'état amorphe, c'est ainsi que l'on définit le silicium polycristallin, ce matériau est constitué de grains monocristallins séparés entre eux par des zones désordonnées et riches en défauts cristallins, que l'on peut assimiler au silicium amorphe et que l'on nomme joints de grains [3].

I-3-3 Propriétés fondamentales du silicium cristallin

Le silicium cristallin est un semi-conducteur qui n'a plus de secret pour les scientifiques que ce soit pour son obtention ou pour ses propriétés en volume. Ce matériau idéal a pourtant un inconvénient majeur si nous voulons qu'il émette de la lumière de façon efficace: sa bande interdite (gap en anglais) est indirecte (figure I.4b). En effet le minimum de la bande de conduction ne correspond pas au maximum de la bande de valence dans l'espace réciproque. Pour qu'un électron passe de la bande de conduction à la bande de valence et émette un photon d'énergie correspondant au gap, il faut faire intervenir un phonon. La probabilité pour qu'un phonon soit généré et permette le passage d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence est très faible et limite fortement l'émission d'un photon. Le gap indirect du silicium se situe autour de 1.12 eV, c'est-à-dire dans le domaine du proche infrarouge [17].

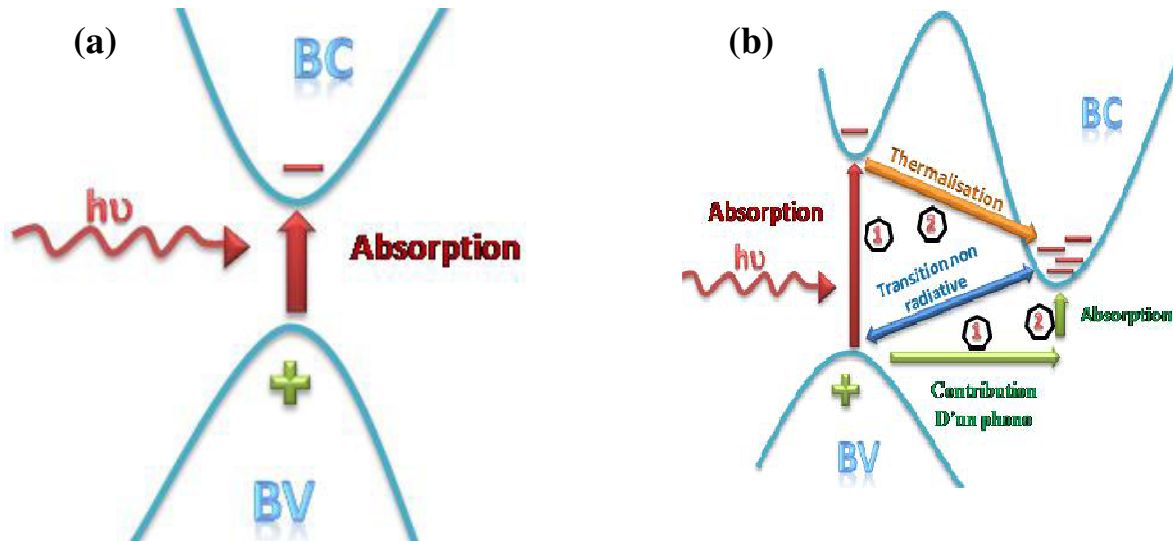


Figure I-4 : Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur. Le cas a) correspond à un semi-conducteur à gap direct, le cas b) à un gap indirect [18].

Pour l'industrie de la microélectronique, le silicium présente l'intérêt d'être un semi-conducteur élémentaire, son oxyde est stable et imperméable aux impuretés. Il possède un gap plus grand que le germanium et une meilleure tenue en température [19].

I-3-4 Propriétés fondamentales du silicium amorphe

Les différents types de défauts que nous pouvons rencontrer dans la structure cristalline peuvent créer des états discrets dans les bandes interdites (figure I-5a). Pour ce qui est de la structure amorphe, la présence de liaisons pendantes crée des états profonds dans la bande interdite. Quant au désordre et aux distorsions des angles entre les liaisons, ils sont à l'origine de l'apparition d'une queue de bande de conduction et d'une queue de bande de valence dans la bande interdite du matériau (figure I-5(b)). La figure I-5 montre le passage de l'état cristallin, caractérisé par des bandes de conduction et de valence bien marquées, séparées par une bande interdite pouvant contenir des états discrets (en faible nombre, associés aux défauts ponctuels ou impuretés du matériau) à l'état amorphe, caractérisé par une densité d'états qui chute quasi-exponentiellement avec l'énergie aux extrémités des bandes de valence et de conduction. Il est à noter que dans les matériaux amorphes, le désordre de structure rend le dopage difficile. Avec les matériaux amorphes hydrogénés, l'hydrogène vient saturer les

liaisons pendantes et abaisse la densité des états profonds d'une manière considérable. Il entraîne alors une meilleure efficacité du dopage [11].

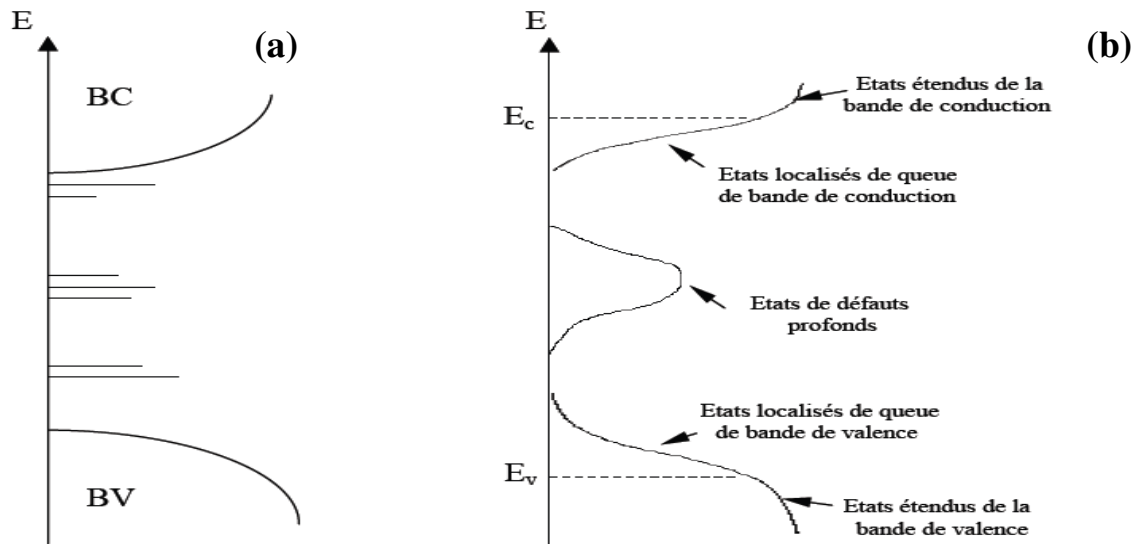


Figure I-5: Distribution de densité d'états dans la structure cristalline (a) et la structure amorphe (b) [11].

I-4 Silicium poreux

Le silicium poreux est un matériau nano-structuré composé d'un réseau de cristallites de Si et de pores interconnectés.

I-4-1 Historique

L'histoire du silicium poreux a commencé depuis maintenant un demi-siècle lorsqu'Uhlir [20] puis Turner [21] observent un film coloré de nature inconnue à la surface de leurs échantillons, en mettant en point une méthode électrochimique pour le polissage du silicium. Quelques années plus tard, les travaux de Memming et Schwandt [22] puis Theunissen [23], montrèrent que la formation de ce film résulte d'une dissolution localisée du silicium et non d'un dépôt en surface. C'est Watanabe [24] qui parla en premier de la nature poreuse de cette couche, et ses études ont permis de conclure que ce n'était pas une redéposition du silicium en surface, mais il s'agissait d'une dissolution localisée du substrat de silicium. C'est seulement en 1990, avec la découverte de la forte luminescence à température ambiante du silicium poreux, que ce matériau attira l'attention du monde entier [25]. Depuis, un grand nombre

d'études a été réalisé afin de mieux comprendre les propriétés physiques du silicium poreux et de l'adapter à des applications de natures différentes [26].

I-4-2 Caractéristiques de silicium poreux

I-4-2-1 Caractéristiques structurales

Une couche de Si poreux peut être caractérisée par plusieurs paramètres structuraux a savoir la morphologie, l'épaisseur, la porosité et la surface spécifique.

a- Morphologie

Par morphologie nous entendons principalement deux types de caractéristiques que sont la taille et la forme des pores [4]. Ces différentes morphologies sont classifiées selon le diamètre de leurs pores comme le préconise la norme de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (tableau I-1) [27].

Morphologie	Dimension des cristallites	Diamètre des pores
Silicium microporeux (nanoporeux)	Inférieure ou égale à 2 nm.	Inférieure ou égale à 2 nm.
Silicium mésoporeux	Entre 2 et 100 nm.	Entre 2 et 50 nm.
Silicium macroporeux	Entre 0,1 et 10 μm .	Supérieure à 50 nm.

Tableau I-1: différentes morphologies du silicium poreux

La morphologie du silicium poreux est tout d'abord déterminée par le type du dopage et la résistivité du substrat initial du silicium.

✚ ***Le silicium mésoporeux***: obtenu soit à partir de silicium de type p fortement dopé (p^+), soit à partir de silicium de type n fortement dopé (n^+). Les pores obtenus sont des canaux orientés dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon et présentent de multiples ramifications annexes [28].

✚ **Le silicium macroporeux:** obtenu à partir du silicium de type n faiblement dopé sous obscurité. Les pores sont colonnaires, perpendiculaire à la surface du substrat.

✚ **Le silicium nanoporeux:** obtenu soit à partir du silicium de type p faiblement dopé, soit à partir du silicium de type n faiblement dopé sous éclaircissement. Leur morphologie est spongieuse, homogène et isotrope, avec des cavités quasi-sphériques et interconnectées entre elles [1- 29-30].

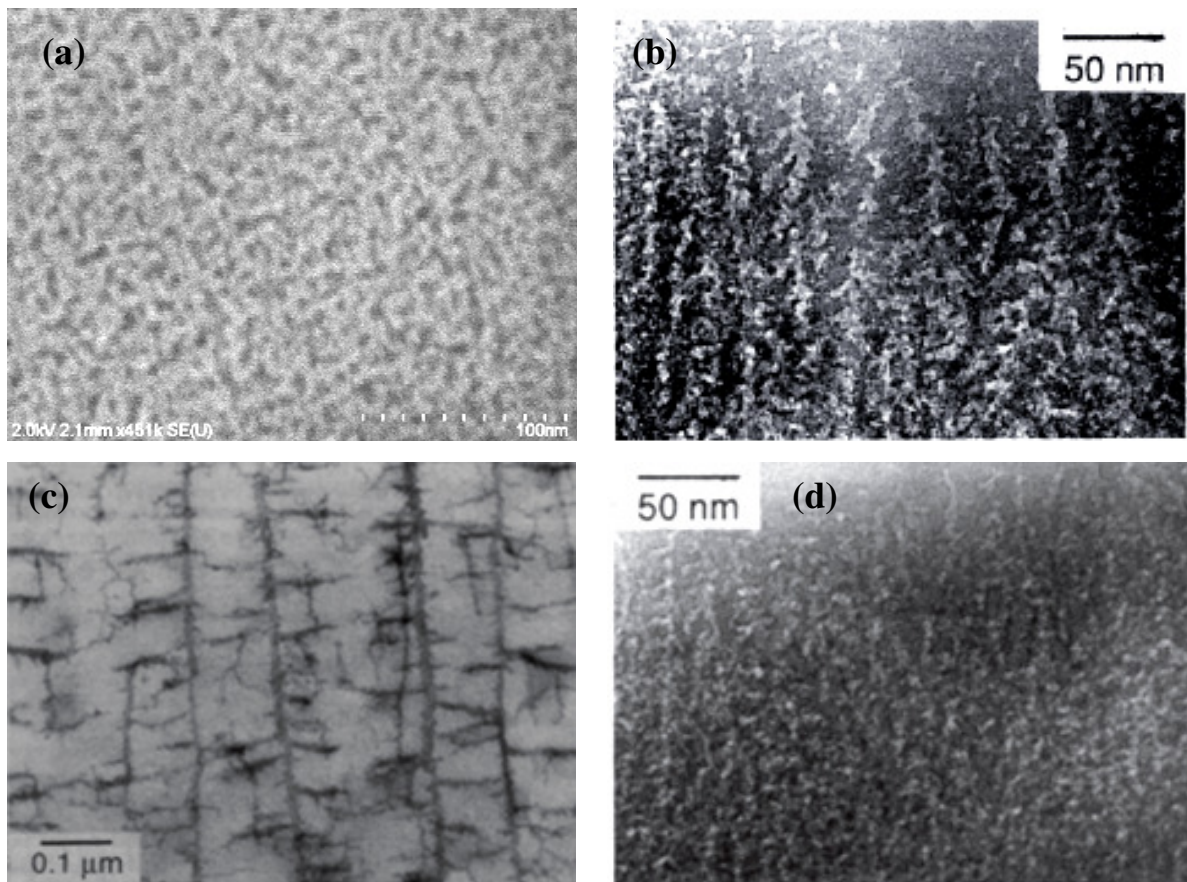


Figure I-6: Image MEB montrant les différentes morphologies du silicium amorphe sur a) type p [1], b) type p⁺, c) type n et d) type n⁺ [31].

La morphologie peut aussi être modifiée par l'orientation cristallographique du substrat, sur un substrat de type n orienté (100) les macropores sont de forme carré, tandis que dans le cas de substrats (111), les pores sont plutôt de forme triangulaire (figure I-7).

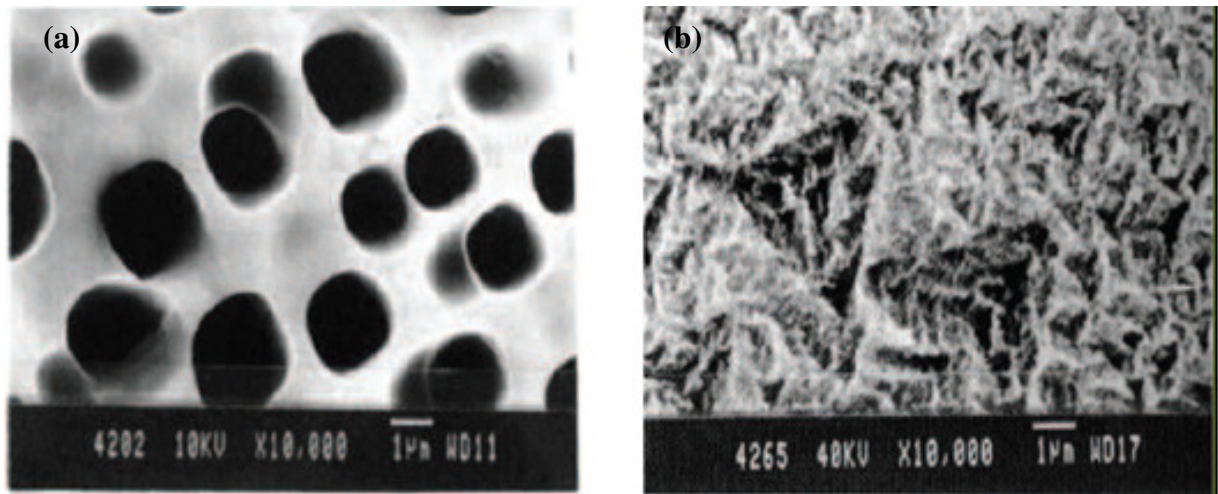


Figure I-7: Image MEB de la surface de Si macroporeuse réalisée sur un substrat a) type n orienté (100), b) type n orienté (111) [32].

b- Surface spécifique

La surface spécifique est la surface de silicium accessible (appelée surface développée) par unité de volume de matière poreuse. Elle s'exprime en m^2/cm^3 ou m^2/g . Elle dépend de la porosité du substrat et également de la taille des pores. Dans le cas du silicium méso poreux, il est possible d'atteindre des surfaces spécifiques de $50 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour des fortes porosités jusqu'à $200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour des faibles porosités [33].

c- Porosité

La porosité est définie comme le pourcentage volumique d'air (vide) dans le matériau. Cette caractéristique macroscopique peut être mesurée par gravimétrie, de préférence sur des couches épaisses. Les valeurs accessibles en silicium poreux sont typiquement comprises entre 15 et 90% [34]. La porosité est une caractéristique importante des couches poreuses mais elle ne nous donne pas de renseignements concernant la morphologie des échantillons: deux échantillons ayant la même porosité peuvent avoir des morphologies complètement différentes [35].

I-4-2-2 Caractéristiques optiques

Concernant les propriétés optiques du silicium poreux, c'est d'abord sa luminescence qui a été à l'origine de nombreuses études. Elle peut être provoquée par une lumière (photoluminescence) ou par un courant électrique (électroluminescence).

Les propriétés luminescentes du silicium nanométrique ont suscité un large intérêt qui a conduit un bon nombre de théoriciens et d'expérimentateurs à élaborer des modèles d'interprétation dont la diversité reflète les résultats variés obtenus par les différentes équipes de recherche. Brièvement, le spectre de photoluminescence intense du silicium nanométrique possède une ou deux bandes (rouge et/ou bleue) dont le comportement apparaît tributaire de la méthode de fabrication et des traitements auxquels sont soumis les échantillons après leur élaboration. Plus d'un mécanisme semble donc régir le phénomène de l'émission dans le visible du silicium nanostructuré qui, de surcroît, s'est manifesté selon les auteurs dans la phase cristalline ou amorphe. Certains autres auteurs, peu nombreux, l'ont imaginé appartenir à une configuration de type moléculaire [36].

a- Photoluminescence (PL)

La photoluminescence est l'émission spontanée de la lumière par des matériaux optiquement excités. Le mécanisme de la PL est relativement simple; quand une lumière avec une énergie suffisante est dirigée sur la surface d'un matériau, les photons sont absorbés et une excitation électronique est créée. Par la suite ces électrons se détendent et reviennent à l'état initial. Si la relaxation radiative se produit, la lumière émise est appelée photoluminescence. Cette lumière émise sera collectée et analysée, ainsi on pourra obtenir des informations concernant le matériau photoexcité. Le spectre de la PL fournit les niveaux de l'énergie de transition [38].

b- Electroluminescence

L'électroluminescence du silicium poreux a d'abord été observée en 1991 par Halimaoui et Bsiesy [39] lors de l'oxydation anodique du silicium poreux. Cette observation revêt un caractère très important. En montrant que le silicium poreux pouvait émettre de la lumière sous excitation électrique, son application pour l'optoélectronique devenait évidente [40].

Elle présente des caractéristiques spectrales similaires à celles de la photoluminescence: elle est observable à l'œil nu et à température ambiante. Il apparaît donc, comme pour la photoluminescence, que l'origine de l'émission soit la recombinaison des porteurs dans des cristallites de silicium de taille quantique. Cependant, à la différence de la photoluminescence, les porteurs ne sont pas directement générés dans la structure poreuse [4].

c- Origines de la luminescence

La photoluminescence (PL) a été essentiellement observée dans le domaine du visible sur des couches du silicium poreux formées sur des substrats de type P. Par contre, la PL du silicium poreux élaboré sur des substrats de type P⁺ est faible. Après oxydation partielle, la luminescence diminue dans le visible due à la réduction des tailles des cristallites. Après une oxydation totale, la luminescence disparaît complètement dans le visible pour apparaître dans le domaine du proche Infra-Rouge. En effet, la luminescence du silicium poreux en différentes régions a été expliquée par la présence de plusieurs mécanismes: présence d'impuretés, silicium amorphe hydrogéné ou de confinement quantique.

La position du pic sur le spectre de PL est centrée autour de 1,7 eV. La durée de vie de cette luminescence est de l'ordre de quelques dizaines de μ s à température ambiante et peut atteindre la dizaine de millisecondes à basse température. La PL bleue a été observée la première fois sur des échantillons vieillis (type P), cette luminescence n'est observée que pour des couches conservées à l'air, ou après une oxydation thermique. Les auteurs attribuent cette PL à la présence d'oxyde à la surface du silicium poreux [29- 34].

La luminescence en proche infrarouge a été mesurée pour la première fois par P. M. Fauchet. Elle est centrée autour de 8.7 eV. Son intensité est faible après la formation des couches poreuses et augmente après un traitement thermique à 500°C, à cette température, l'hydrogène qui se trouve à la surface des cristallites forme des liaisons Si - H_x qui sont responsables de la bande infrarouge [41-29- 34].

Le confinement quantique des porteurs de charge à l'intérieur des nanograins de silicium a été le principal argument avancé par l'ensemble des chercheurs. Ce modèle a été proposé pour la première fois par L.T. Canhan en 1990 [37] pour expliquer la photoluminescence visible du silicium poreux et en 1993 Calcott et col. [42] ont fourni la première évidence expérimentale en sa faveur [43]. Son principe est lié à l'existence d'un rayon de Bohr

excitonique bien supérieur à la (ou les) dimension(s) du système qui les renferme. Dans le silicium, ce rayon étant de 5 nm environ, toute réduction de la taille du cristal jusqu'à une valeur comparable ou inférieure résulte en un confinement de l'exciton qui voit son énergie de liaison se modifier. Pour en rendre compte, l'approche la plus simple consiste à assimiler le nanograin à un puits de potentiel sphérique qui reflète une forme possible des cristallites. La barrière de potentiel est assurée par la silice environnante dont la bande interdite voisine de 8,8 eV est très supérieure à celle du silicium. La largeur de bande interdite dans le grain est donnée par [36].

:

$$E_{gap} = E_{gap,0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (I-1)$$

Où $E_{gap,0}$ est la largeur de bande interdite pour le silicium massif monocristallin, R est le rayon du puits de potentiel sphérique, m_e^* et m_h^* sont respectivement les masses effectives de l'électron et de trou

En outre, la localisation des porteurs, conjuguée à la passivation de la surface des cristallites par des liaisons Si-H ou Si-O augmente de façon drastique la part relative des recombinaisons radiatives [29- 34]; la présence d'une phase amorphe oxydée ou hydrogénée (a - SiOHx ou a - Si : H) crée lors de l'anodisation et connue par sa luminescence dans le visible, les molécules luminescentes siloxanes (Si₆O₃H₆) ont des propriétés d'émission très semblables à celle du Si poreux, et peuvent être considérées comme l'origine de la luminescence de ce dernier [44].

1-5 Méthodes d'élaboration du silicium poreux

Le silicium poreux peut être élaboré en utilisant deux voies qui sont;

- ✚ La voie humide: elle regroupe l'anodisation électrochimique, la gravure chimique, la gravure photochimique et la gravure chimique assistée par un métal.
- ✚ La voie sèche qui se fait par ablation laser, pulvérisation cathodique...etc.

Dans la suite on va s'intéresser à la synthèse humide, essentiellement à la méthode chimique assistée par un métal, qui est le procédé utilisé au cours de ce travail.

I-5-1 Gravure électrochimique

La technique consiste en une attaque du substrat par une solution d'acide fluorhydrique (HF) en présence d'un courant d'anodisation, la polarisation est appliquée entre l'électrode de silicium (anode) et la contre électrode inattaquable (cathode). Le mécanisme amenant la porosification n'est pas totalement élucidé à ce jour. Lehmann et Gösel ont proposé un modèle [6] qui est aujourd'hui le plus communément admis. Le substrat de silicium après avoir été immergé dans l'acide fluorhydrique et avant qu'il y ait passage de courant dans le système, présente une surface saturé en liaisons Si-H, qui stabilisent la structure en complétant la couche externe du silicium. Quand le circuit est fermé, un électron arrive à la cathode et un trou à l'anode. La présence d'un ion de fluore favorise la rupture d'une liaison Si-H selon la réaction:



A cause de la polarisation induite par cette première liaison, un autre ion F^- peut se substituer à un atome d'hydrogène et ainsi former une deuxième liaison Si-F, avec la production d'une demi-molécule d'hydrogène et l'injection d'un électron dans l'électrode. Pour casser deux liaisons superficielles Si-H, deux électrons sont donc nécessaires; pour mettre un atome de silicium en solution, il faut casser les deux liaisons Si-Si selon la réaction:



qui est favorisée du point de vue énergétique (la polarisation induite de deux liaisons Si-F induit une diminution de la densité électronique des deux liaisons Si-Si restantes et permet l'attaque de l'acide fluorhydrique). Ce type de processus est appelé divalent; il faut en effet deux trous pour mettre en solution un atome de silicium sous la forme d'une molécule de SiF_4 , pendant que la surface est à nouveau passivée par des liaisons Si-H qui permettent à la réaction de continuer. La surface est donc alternativement recouverte d'atomes d'hydrogène et de fluor [26]. Le mécanisme est présenté sur la (figure I.8).

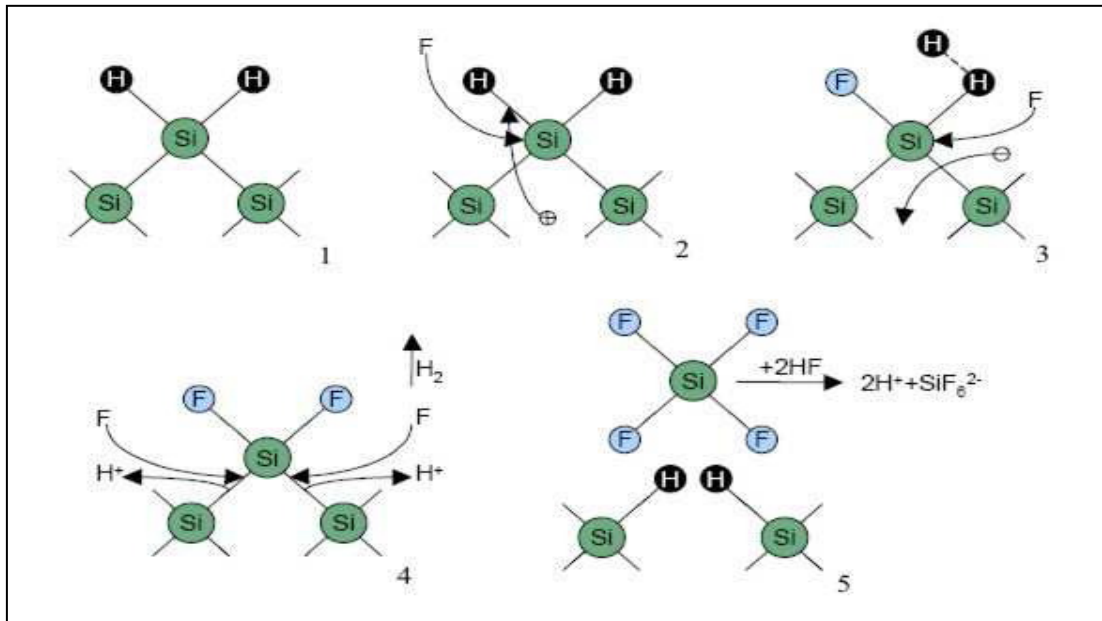
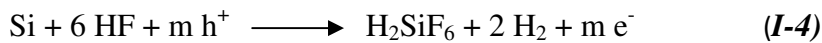


Figure I-8 : Mécanisme de formation du silicium poreux proposé par Lehmann et Gösele [45].

Bilan de la réaction :



Dans les conditions de dissolution divalente, des molécules de SiF_6^{2-} sont dissoutes dans la solution en laissant à la surface des lacunes de la taille d'un atome de silicium. Ces lacunes sont initiées à un endroit plutôt qu'à un autre à cause des différences d'activité chimique en différents points de la surface, due à la présence de défauts de surface. Ces cavités sont considérées comme des points de nucléation car elles constituent des points avec des rayons de courbure très faibles, augmentant ainsi le champ électrique à l'intérieur de ces cavités et abaissant la barrière d'énergie dans ces régions (où la probabilité pour que les trous atteignent la surface est plus grande). Par conséquent, les trous migrent préférentiellement au niveau de ces inhomogénéités et amorcent la formation des pores en accélérant la dissolution localisée au fond des pores initiés [1].

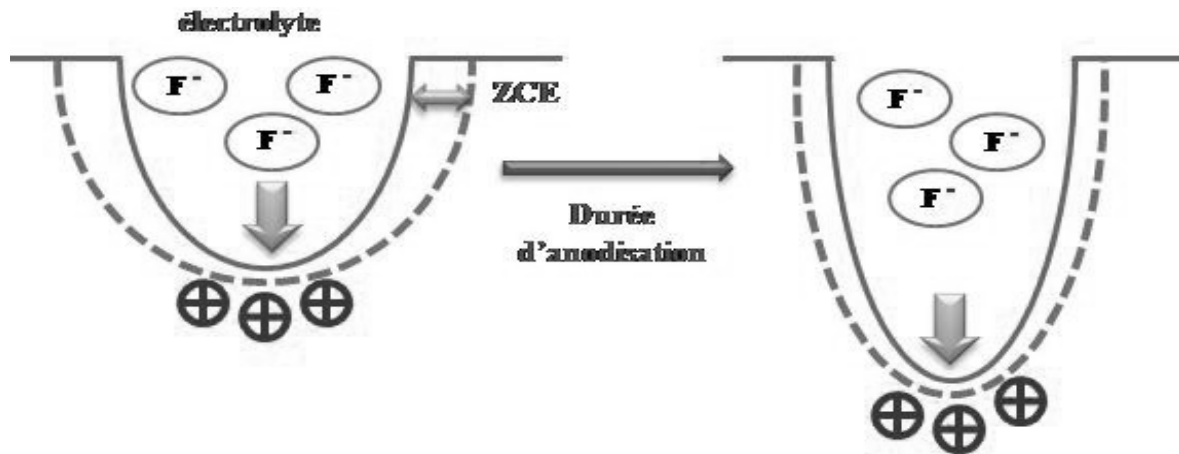


Figure I-9: propagation d'un pore lors de l'anodisation électrochimique : a) amorçage d'un pore au niveau d'une inhomogénéité, b) propagation du pore [46].

Les propriétés de la couche de silicium poreux, comme la porosité, l'épaisseur et le diamètre des pores, dépendent de façon critique des paramètres de formation tels que:

- ✚ La nature du substrat: le type (p ou n), l'orientation cristallographique et le niveau de dopage,
- ✚ La concentration d'acide fluorhydrique dans la solution et son pH,
- ✚ La température de la solution,
- ✚ La densité de courant anodique de formation et le temps d'anodisation,
- ✚ L'éclairement éventuel du substrat.

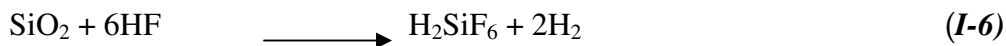
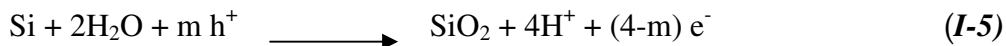
I-5-2 Gravure chimique (stain etching)

Pour l'attaque purement chimique, appelée aussi "Stain-Etching", elle a été découverte par Archer [47] en 1960. Plus simple que l'anodisation électrochimique, la gravure chimique s'effectue sans application ni de lumière ni de tension électrique, elle consiste simplement à immerger le substrat du silicium dans une solution chimique adéquate. Fathauer et col. ont rapporté en 1992 la formation de couches du silicium poreux luminescentes à l'aide de cette méthode [48].

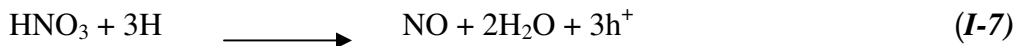
Turner propose que la gravure chimique puisse être considérée comme un processus électrochimique localisé, c'est-à-dire, il y a des sites d'anodes et de cathodes locales sur la surface du semi-conducteur avec des courants de cellules locales circulant entre eux. Par conséquence, le film poreux se forme par oxydation du silicium qui passe ainsi en solution au niveau de l'anode locale et la réduction de l'agent oxydant sur la cathode.

La formation du silicium poreux par gravure chimique et comme dans toutes les autres méthodes d'élaboration est initié par l'injection de trous dans la bande de valence de silicium à proximité de la surface du substrat. Afin d'expliquer ce phénomène de nombreux modèles ont été proposés. Le mécanisme suivant a été proposé pour une solution composée de HNO₃, HF et H₂O [49- 50]:

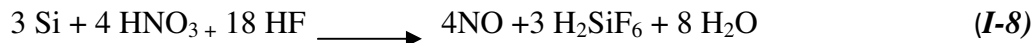
Anode:



Cathode:



Globale:



La réaction sur la cathode locale est une réduction du HNO₃ qui produit NO et l'eau, cette réduction entraîne l'oxydation des atomes de silicium par l'injection des trous. L'oxyde de silicium ainsi formé réagit avec l'HF pour former un complexe (H₂SiF₆) soluble dans l'eau [29].

Cette technique présente deux inconvénients: i) la gravure est auto-limitée; c'est à dire que la réaction s'arrête après quelques centaines de secondes, ii) la gravure n'est pas uniforme puisque les deux réactions chimiques se produisent aussi bien sur une face que sur l'autre de silicium. Cette méthode peut être très utile pour certains besoins technologiques et scientifiques car elle ne nécessite aucun appareillage spécifique [51].

I-5-3 Gravure chimique assisté par un métal (metal- assisted chemical etching)

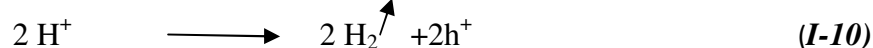
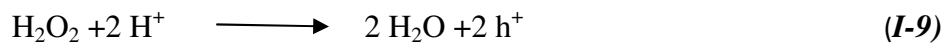
La gravure chimique assistée par un métal consiste à déposer une fine couche métallique sur la surface du substrat de silicium avant son immersion dans une solution chimique contenant l'acide fluorhydrique (HF) et un agent oxydant. Les métaux nobles sont souvent les plus utilisés, ils peuvent être déposés sur le substrat de silicium par diverses méthodes, tels que l'évaporation thermique [52-53], la pulvérisation cathodique [54- 33- 56] et l'électrodéposition dans des solutions contenant des ions de métal noble. Cette dernière peut être considéré comme un processus électrochimique localisé (galvanique) [57], les particules métalliques de dimension nanométrique agissent comme des cathodes locale et elles s'interposent à la réduction de l'oxydant, d'où l'injection de trous dans la bande de valence du silicium qui s'oxyde et passe en solution. Le silicium poreux se forme préférentiellement dans la région où le métal a été déposé [58].

I-5-3-1 Mécanismes de la gravure chimique

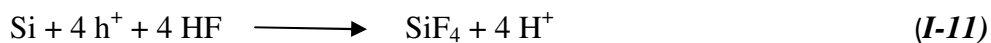
Depuis sa découverte en l'an 2000 jusqu'à ce jour les chercheurs ont développé trois processus :

I- Développée pour la première fois par X. Li et cols. [56], ils ont rapporté qu'une couche du silicium poreux peut être formée par une simple immersion dans une solution d'HF et de H₂O₂ d'un substrat du silicium couvert d'un film métallique (Au, Pt, Al...) déposé par évaporation thermique ou pulvérisation cathodique. Le mécanisme d'attaque proposé dans le cas d'un substrat couvert d'une fine couche de platine (Pt) est le suivant [56]:

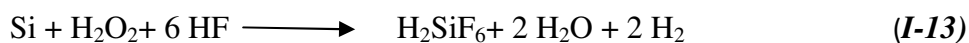
La cathode (metal):



L'anode (Si):



Réaction globale:



Le mécanisme schématisé sur la figure (I-10) explique l'injection de trous dans la bande de valence du silicium. Ces trous proviennent de la réduction de H_2O_2 et de H_2 sur les particules métalliques (cathode équations (I-9) et (I-10)) induisant ainsi l'oxydation du silicium (anode équations (I-11) et (I-12)). Ce mécanisme indique que le silicium poreux peut être généré de la même façon indépendamment de type et de niveau de dopage. Cependant, la différence de niveau de dopage se reflète uniquement dans la profondeur d'attaque.

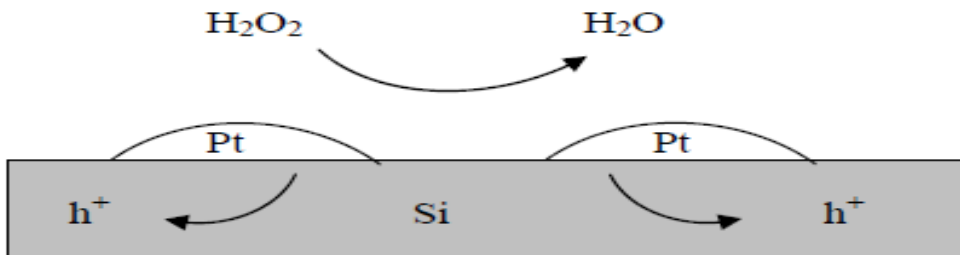


Figure I-10: Illustration Schématique de la réduction de H_2O_2 sur un substrat de silicium couvert d'une couche de platine (Pt) et l'injection de trous dans le silicium pendant la gravure chimique [29].

2- Peng et cols ont montré en 2003 que le mélange chimique $HF/AgNO_3$ permet à la fois le dépôt des particules d'argent sur la surface du silicium et la formation d'une couche poreuse. Dans ces conditions de gravure ils ont abouti à une couche de nanofils bien alignées et perpendiculaire à la surface du substrat (figure I-11) [59].

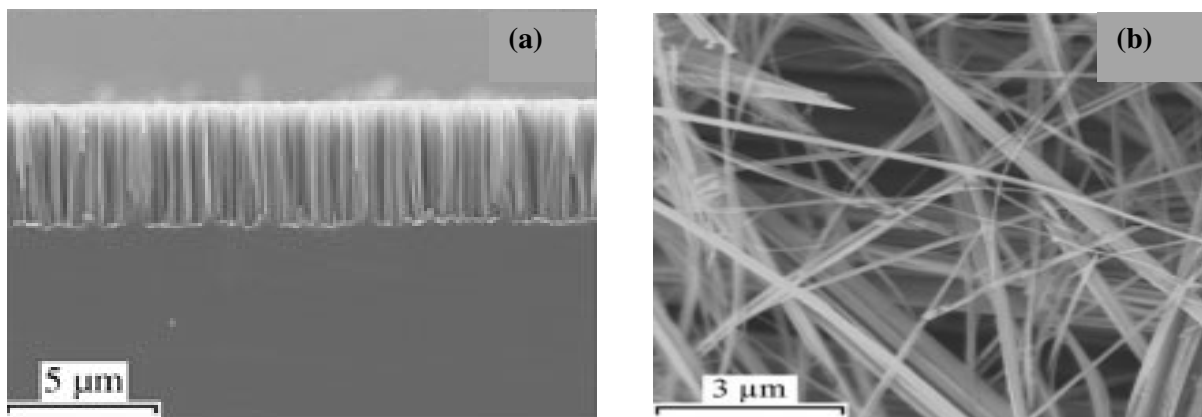


Figure I-11. Images MEB de nanofils de silicium préparés dans une solution d' $HF/AgNO_3$, a) vue en coupe [60], b) vue en plan [59]

Deux phénomènes se déroulent simultanément [61]:

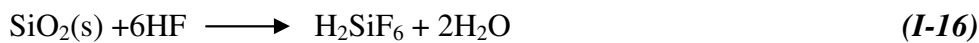
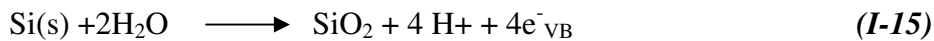
✚ La réduction des cations Ag^+ : les Ag^+ arrachent des électrons de la bande de valence du silicium (équation (I-14)) et se déposent sur la surface sous forme de particules métalliques (Ag) et ces particules jouent le rôle de la cathode locale.

Réaction cathodique



✚ L'oxydation du silicium pour donner le Si^{+4} qui, en présence d' O_2 forme le SiO_2 (équation I-15) qui réagit à son tour avec l' HF (équation I-16) pour former un complexe soluble dans l'eau (H_2SiF_6)

Réaction anodique



Réaction globale



Un schéma de principe est présenté sur la figure I-12. Les nanoparticules d'argent étant plus électronégatives que le silicium donc elle sont chargées négativement, en conséquence les ions Ag^+ vont préférentiellement être attirés par ces dernières plutôt que par le silicium. Les particules d'argent assurent donc le transfert localisé des électrons de la bande de valence du silicium vers les cations Ag^+ qui sont en solution. Ce transfert est d'autant plus favorisé par la faible barrière d'énergie à l'interface Ag/Si et on aboutit rapidement à un excès de transfert d'électrons sous la particule d'argent. Cela conduit à l'oxydation excessive du silicium. Le SiO_2 est immédiatement gravé par l' HF présent dans la solution et la particule d'argent descend dans le pore ainsi formée [62].

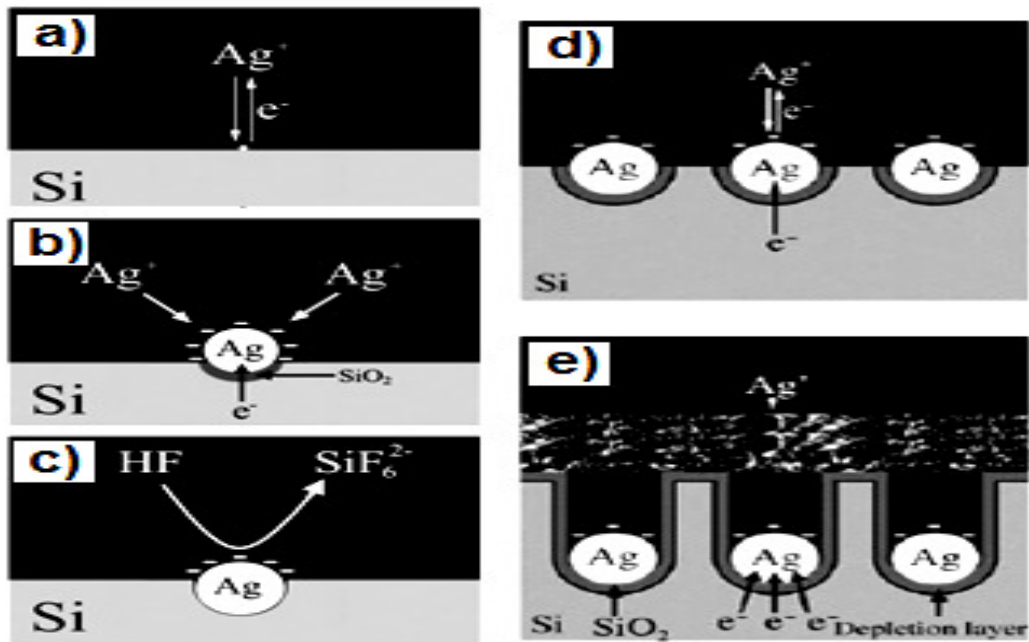


Figure I-12. Principe de formation de nanofils de silicium par gravure chimique dans une solution aqueuse d'HF/AgNO₃ [61,62].

Il y a aussi le phénomène parallèle du dépôt de métal sur métal, menant à l'apparition de particules de taille plus importante. Quand on augmente le temps d'immersion du substrat dans la solution la taille des particules s'élargit pour former un dépôt épais d'argent qui donne naissance à des structures dendritiques d'argent (figure I-13).

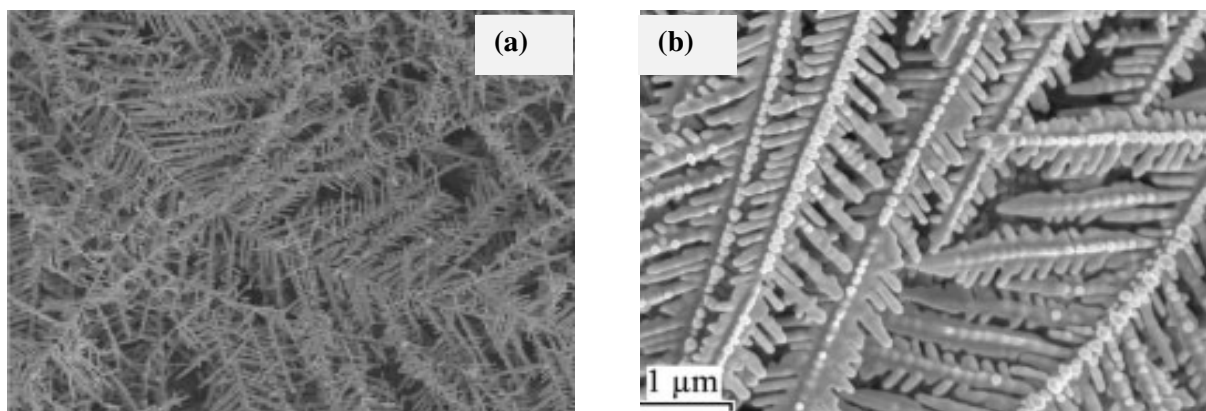


Figure I-13: Images MEB a) dendrites d'argent déposés sur la surface [59], b) Image au fort grossissement de dendrites d'argent [63].

3- Peng et cols. en 2005 [60] ont procédé par deux étapes: **i)** dépôt par voie chimique (en solution) d'une couche de particules métalliques généralement des métaux nobles tels que Ag, Au, Pd, Cu et Pt sur la surface du substrat. **ii)** immersion du substrat ainsi obtenu dans une solution chimique constituée d'HF et d'un agent oxydant $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Ils ont rapporté le cas d'un substrat de silicium avec un dépôt de particules d'argent déposée dans une solution HF/AgNO₃, puis gravé dans un mélange composée d'HF et de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et ils ont également proposé un mécanisme de dissolution [60]. Il est bien admis que les réactions chimiques ou électrochimiques surviennent préférentiellement à proximité du métal noble. Donc, le mécanisme d'attaque peut être interprété par les réactions électrochimiques données ci-dessous:

✚ La première étape de cette méthode repose sur le dépôt de nanoparticules d'argent sur le substrat de silicium (équation I-18) par voie chimique dans une solution d'HF/AgNO₃ selon la réaction:



Les particules d'argent déposées sur la surface vont jouer par la suite le rôle de la cathode locale qui permettra la réduction des ions Fe^{3+} . En effet, les atomes d'argent assurent le transfert d'électrons entre la bande de valence de silicium et les ions Fe^{3+} .

✚ La deuxième étape consiste à immerger l'échantillon dans une solution chimique d'HF/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Au niveau de la particule d'argent, il y a réduction des ions Fe^{3+} selon la réaction (équation I-19).

Réaction cathodique (Ag):



Réaction anodique (Si) :



Ces mêmes auteurs ont constaté que la présence des particules d'Ag à la surface de Si augmente la vitesse de la gravure. Ceci peut être interprété comme étant une diminution de l'énergie d'activation (E_a) de la réaction cathodique. Les nanoparticules métalliques sur la

surface du silicium ont une forte activité catalytique accélérant la dissolution de silicium et la vitesse de la réaction cathodique. Les nanoparticules d'argent étant plus électronégatives que le silicium, attirant donc vers elles les ions Fe^{3+} . Elles agissent comme des microcathodes locales stables pour la réduction des ions Fe^{3+} et réduisent son E_a . Les équations (I-20 et I-21) expliquent la réaction anodique (anode locale) sous la nanoparticule d'argent [64- 61]. La figure I.10 présente une illustration schématique des différentes étapes du processus de la gravure [60].

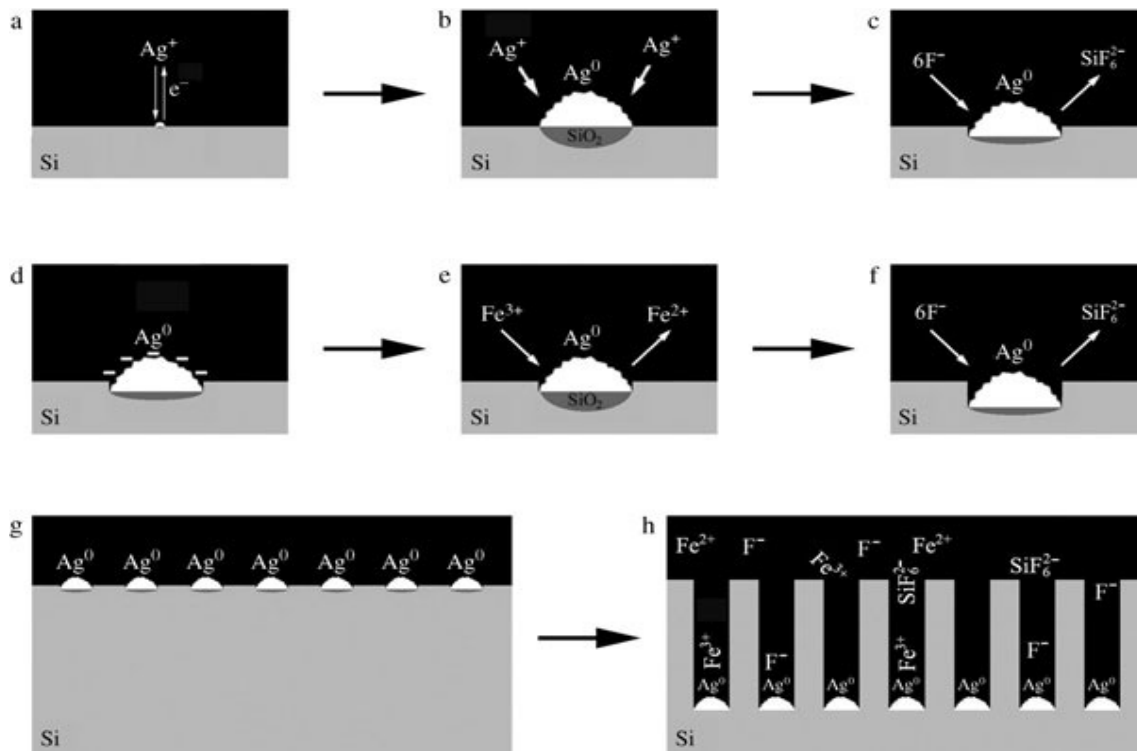


Figure I-14: modèle illustrant le processus de dépôt d'Ag dans $HF/AgNO_3$ et la gravure du silicium $HF/Fe(NO_3)_3$. [60].

I-5-3-2 Rôle de métal dans la gravure chimique

Le transfert de charges est nécessaire pour l'oxydation et la dissolution du silicium. Le métal noble agit comme cathode microscopique sur laquelle se produit la réduction de l'agent oxydant [55- 59- 65- 66], les trous ainsi générés sont injectés dans le substrat du silicium qui est en contact avec le métal. Par conséquent, les atomes du silicium en dessous des

particules métalliques sont oxydés et passent en solution en présence d'HF. Chattopadyay et cols. [67] ont proposé un schéma représentatif des niveaux d'énergie de bande de valence et de conduction du silicium ainsi que le potentiel oxydoréduction du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, ils suggèrent que les trous sont injectés profondément dans la bande de valence de silicium par le biais des particules de platine (Pt) dans le cas d'un substrat couvert de platine immergé dans une solution HF/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. De même, Peng et cols [60], pour expliquer la gravure du silicium dans HF/ AgNO_3 ont comparé les niveaux d'énergie électrochimique des bords de bandes et le potentiel électrochimique de cinq couples redox (figure I.15). Ils ont suggéré que la réduction de Ag^+ se fait au alentour des particules d'argent déjà déposées, au dessous desquels les atomes du silicium sont oxydés et dissouts. Le transfert de charge entre le silicium et le métal noble peut être considérablement affecté par la courbure de bandes à la surface du silicium, ce qui n'a pas été pris en considération dans les modèles de Peng et cols [60]. et Chattopadyay et col. [67]. Tandis que la courbure de bandes à la surface du silicium est déterminée par le type et le niveau de dopage, l'état de surface du substrat, le niveau de fermi, la taille des particules métallique et la composition de la solution. Ces facteurs n'ont pas été discutés dans les mécanismes de la gravure du silicium dans la littérature.

La littérature montre clairement l'implication des niveaux d'énergie dans le processus de transfert de charges (c'est-à-dire, le substrat du Si et le métal noble) mais le rôle des niveaux d'énergie dans la gravure chimique assistée par métal reste méconnu. De plus, puisque la génération de trou et le transfert ultérieur de l'électron pour l'oxydation du silicium se produit à la surface de silicium, l'état de surface de ce dernier est d'une grande importance dans l'exploration du mécanisme de gravure. Jusqu'à maintenant, l'effet de l'état de surface de silicium dans la gravure chimique assistée par un métal n'a pas été étudié expérimentalement [68].

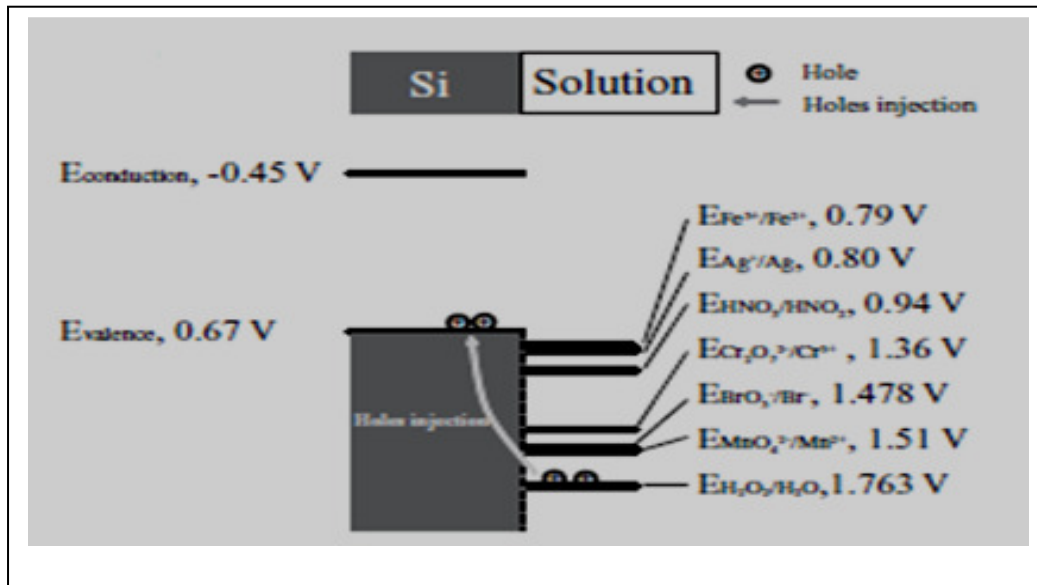


Figure I-15: Schéma représentant la structure de bandes de silicium et les potentiels standards de quelques oxydants (a) [68].

I-5-3-3 Evolution de la forme et le mouvement des particules du métal pendant la gravure chimique

Bien que ce se nomme un catalyseur dans la littérature, le métal noble est probablement oxydé et dissous dans la solution, selon les relations relatives entre le potentiel électrochimique de l'oxydant et le métal noble. Les particules de Pt et d'Ag étaient stables dans la solution même en présence de H_2O_2 qui est un oxydant fort, et elles maintiennent leurs formes initiales pendant la gravure chimique [69]. Par contre, il a été démontré qu'un processus de dissolution et/ou de redéposition se produit pour des particules d'Ag, en raison du potentiel électrochimique relativement bas du couple Ag^+/Ag . À l'étape initiale de la gravure chimique, les particules de forme irrégulière d'Ag se sont aléatoirement déplacées dans diverses directions, ayant comme résultat la formation des pores. Au cours de la gravure les particules d'Ag sont devenues sphériques et la gravure commence à se produire suivant la direction verticale. Les particules d'Ag ont subi une réduction de la taille accompagnée de la formation de beaucoup de particules de faible diamètre. En conséquence, les structures gravées chimiquement sont apparues en tant que grands pores de forme conique, induits par les particules initiales d'Ag, entourées par beaucoup de pores de faible diamètre, qui ont résulté de la gravure assistée par des particules redéposées de diamètre plus petit [70].

Les morphologies des structures obtenues par gravure chimique assistée par un métal seraient habituellement définies par la forme du catalyseur (métal) parce que le silicium sous le catalyseur est gravé beaucoup plus rapidement que le silicium non couvert (nu) de métal. Un dépôt de particules bien séparées induit habituellement la formation de pores. Tandis que pour les distances entre les particules plus petites, la gravure aboutie à des murs ou des fils. Dans le cas d'un dépôt d'argent ou d'or, il a été démontré que des particules bien séparées permettent la formation de pores isolés sur la surface [61]. Tandis que, si la densité de particules augmente on obtient des nanofils. En effet, une particule simple d'Au ou d'Ag descend dans le substrat du silicium et le grave pour former un pore. Le pore pourrait être élargi pour les raisons suivantes. D'abord, le silicium nu (sans dépôt de métal) est aussi gravé en raison de la diffusion latérale des trous injectés dans le mur du pore [71], bien que le taux de gravure chimique soit beaucoup plus petit que pour la surface couverte de métal. En second lieu, la dissolution et la redéposition de la particule métallique sur la paroi latérale des pores contribue également à la porosification du mur de pore [54- 72- 56]. Troisièmement, le silicium non couvert de dépôt métallique se dissout lentement dans la solution [73]. En conséquence, le pore gravé exhibe habituellement une forme conique, avec le diamètre de l'ouverture sur la surface du substrat plus grand que le diamètre initial de la particule de métal noble [38]. Si les distances entre les particules de métal noble sont suffisamment petites, les pores se recouvrent, formant ainsi des nanofils de silicium [61- 75- 76].

I-5-3-4 Dissolution du silicium

Il a été spéculé que les atomes du silicium sont oxydés et dissouts à l'interface métal noble/substrat du silicium et que le réactif et le sous-produit diffusent le long de cette interface (model I, le schéma 2) [60-75]. Cette hypothèse est probable dans le cas où la gravure est assistée par des particules métalliques de taille réduites, ce qui permet de réduire la distance que doit parcourir le réactif et le sous-produit le long de l'interface métal/silicium. Cependant, en raison des difficultés dans l'étude in situ de processus de la gravure chimique, il n'y a pas des résultats expérimentaux explicites qui soutiennent cette hypothèse. D'autre part, bien qu'il n'ait pas été discuté dans la littérature, dans le processus de la gravure chimique assistée par un métal, il y a une autre possibilité au sujet de transfert de masse Pendant la gravure. C'est-à-dire, les atomes du silicium qui sont en contact avec le métal

noble sont dissous dans ce dernier puis transférés à l'interface métal /solution, où ils sont oxydés et dissouts dans la solution (model II, la figure I-16). Par ailleurs, jusqu'à présent il n'y a aucune preuve directe dans la littérature prouvant clairement lesquels des deux procédés de diffusion dominant pendant la gravure.

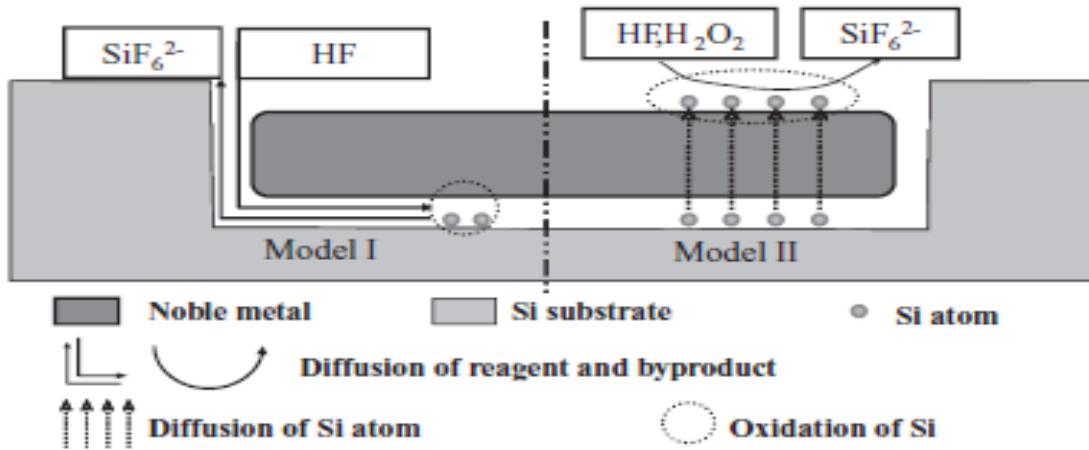


Figure I-16. Schéma des deux modèles de diffusion durant la gravure chimique assistée par un métal [68]

I-6 – Domaines d'utilisation du silicium poreux

Grace à ces étonnantes propriétés, les applications du silicium poreux sont nombreuses et variées, son succès vient également de la maturité technologique dus à son utilisation en microélectronique.

La conservation de la direction cristallographique du substrat initial dans les nanostructures du silicium poreux permet l'utilisation de ce matériau comme le germe pour la croissance épitaxiale de silicium dans l'industrie photovoltaïque. Par ailleurs, le silicium poreux offre des propriétés intéressantes comme matériau sacrificiels et couches antireflets, améliorant ainsi l'efficacité da la conversion énergétique photovoltaïque. Il a été aussi étudié comme isolant thermique ou électrique, comme explosif, comme réservoirs d'hydrogène à des fins énergétiques, ou encore pour la réalisation de photo-détecteurs [33].

L'autre propriété du silicium relevée il n'y a pas longtemps: la possibilité de l'utilisation comme photo-synthétiseur effectif de l'oxygène singulet. L'oxygène singulet joue un rôle principal dans la chimie et la biologie. Il modifie les structures biologiques l'oxygène singulet qui est appliqué intensivement dans la thérapie photodynamique de traitement du cancer.

L'état fondamental des molécules d'oxygène à l'état naturel est triplet. Deux bas états excités d'oxygène sont les états singlets. Les nanocristaux du silicium poreux en passant de l'état fondamental à l'état excité peuvent transmettre l'énergie d'excitation aux molécules d'oxygène qui se trouve près de la surface des nanocristaux, créant ainsi l'oxygène singlet.

En plus, étant non toxique et grâce à son importante surface spécifique, le silicium poreux est envisagé comme un bon candidat pour une application en biologie et en médecine [50]. Par exemple; un biocapteur à effet de champs sensible à la pénicilline est réalisé par Thust et col. Des molécules de pénicillase (enzyme sensible à la pénicilline) en solution aqueuse sont absorbées dans une couche de silicium poreux oxydé. Une variation de la caractéristique capacité-tension en présence de la pénicilline permet d'en déterminer la concentration. Il peut être également utilisé pour la détection de nombreux éléments. Il a fait l'objet d'études pour la détection de gaz, de solvants et de polluants. Dans ce contexte, le paramètre morphologique qui va régir la sensibilité du capteur est essentiellement sa nature poreuse, qui permet une importante variation de l'indice de réfraction par simple infiltration de la substance à détecter dans les pores.

Les nanofils qui sont une structure particulière du silicium poreux ont attiré une attention considérable grâce à leurs nouvelles propriétés résultantes de leur nature unidimensionnelle. [76] Jusqu'à présent, ils sont présent dans un large éventail d'applications telles que les appareils électroniques, [77- 78- 79- 80] sondes biochimiques, [81] dispositifs de stockage de l'énergie [82- 83]. Récemment, les nanofils du silicium ont suscité la grande attention pour des applications photovoltaïque [80-84]. En présentant des jonctions PN, les cellules photovoltaïques basées sur les nanofils du silicium peuvent être fabriqué avec une efficacité de collection de porteurs de charges sensiblement améliorée comparée aux cellules fabriquées avec le silicium massif. Frang et autres rapporte que des cellules solaire à base de nanofils du silicium peuvent présentées une efficacité de conversion de 11,37% [85]. Des mesure de réflectivité effectuées sur des couches de nanofils élaborées sur le silicium cristallin [88] et sur le silicium polycristallin [87] mets en évidence ses excellentes performances en tans que couches antireflets pour des applications dans les cellules photovoltaïques. Les nanofils du silicium élaborés par la gravure chimique assisté par un métal ont été également employés en tant qu'un matériel anodique dans les batteries au lithium [83]. Ils ont démontré également un grand potentiel pour la réalisation de nouveaux dispositifs pour l'électronique (transistors à

effet de champs) [78], des diodes, des afficheurs,...etc. Dans le domaine biologique, les nanofils du silicium couvert d'une couche d'argent sont les substrats prometteurs pour la détection moléculaire en utilisant la spectroscopie Raman, [88- 89] et la biofonctionnalisation des nanofils permettent de construire des capteurs pour une détection directe et sensible d'interactions biomoléculaires.

Références bibliographiques

- [1] Nabila SAM, «Complexes bioinorganiques de silicium poreux fonctionnalisé avec des métaux de transition». Thèse de Doctorat de l'USTHB (Algérie) (2010).
- [2] M. SHUR, M. HACK, «Physics of amorphous silicon based alloy field effect transistor», J. Appl. Phys., Vol.55, N°.10, (1984), p.3831
- [3] Hahemi BOURIBAH, «Etude des propriétés de couches minces de silicium dopé azote obtenus par LPCVD et implantées au bore pour grille polysilicium de transistor MOS». Thèse de Doctorat de L'université Mentouri-Constantine (Algérie).
- [4] Gilles LERONDEL, « Propagation de la lumière dans le silicium poreux. Application à la photonique », Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier Grenoble I – CNRS (1997)
- [5] Larbi TOUHIR «Nouvelles architectures de biopuces à base de silicium amorphe». Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique (France) (2010).
- [6] AboubaçaNr AMODA, «Dégradation (effet staebler- wronski) et caractérisation des cellules solaires à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H)». Thèse de Doctorat de l'Université de Metz (1999).
- [7] Nans PHAM, «Contribution à l'étude des effets liés au transport de l'hydrogène dans les couches minces et les dispositifs à base de silicium amorphe et microcristallin». Thèse de Doctorat de l'Université Reims Champagne Ardenne (2009).
- [8] R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H.S. Sterling, J. Electrochem. Soc. 116, (1969) p. 77.
- [9] Amira KHALED, «Elaboration de nouvelles phases de silicium en couches minces». Mémoire de Magister L'université Mentouri-Constantine (Algérie) (2008).
- [10] A. MENELLE, «Détermination expérimentale de l'ordre local dans le silicium amorphe hydrogéné diffusion des neutrons exafs au seuil K du silicium». Thèse de Doctorat de L'Université de Paris VI (1987).
- [11] kamelia RERBAL, «Etats électroniques localisés dans a-Si_{1-x}C_x:H massif et poreux: Spectroscopie IR et photoluminescence». Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique (France) (2004).
- [12] Wilfried FAVRE, «Silicium de type n pour cellules à hétérojonctions: caractérisations et modélisations». Thèse de Doctorat de Paris Sud 11(2011).
- [13] D. A. Anderson, W.E. Spear, Phil. Mag. 35 (1977) p.1.

- [14] Y. Tawada, H. Okamoto, Y. Hamakawa, « a-SiC:H/a-Si:H heterojunction solar cell having more than 7.1% conversion efficiency». *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 39 (1981) p. 237.
- [15] Ibrahim Farouk BOUGUENNA, «Modélisation et Optimisation d'une Cellule Solaire Tandem a-Si:H/a-SiGe». Mémoire de Magister de l'Université Mohamed Boudiaf d'Oran (2009).
- [16] Fatiha KAIL, «Etude in-situ par ellipsométrie et spectrométrie de masse du transport de l'hydrogène dans a-Si:H. Cinétique de diffusion et modifications de structure». Thèse de Doctorat de Reims Champagne Ardenne (2005).
- [17] Jérôme GUILLOT, «Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico – chimique». Thèse de l'Université de Bourgogne (2002).
- [18] Mourad OUDDAH, «Étude du silicium poreux destiné aux cellules solaires». Mémoire de magister de l'Université Mohamed MENTOURI de Constantine (2009).
- [19] MELLHAOUI Xavier, «Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium». Thèse de Doctorat de L'Université D'Orlean (2006).
- [20] A. Uhler, «Electrochemical shapping of Germanium and Silicon», *Bell Syst. Tech.J.*35 (1956) p.333.
- [21] D. R. Turner, *Journal of Electrochemical Society*, 105 (1958) p.402.
- [22] R. Memming, G. Schhwandt, «Anodic dissolution of Silicon in hydrofluoric acid solution», *Surface SCI*, 4:2 (1966) p.109.
- [23] MJJ. Theunissen, JA. Appels, W. Vekuylen, «Application of preferential electrochemical etching of silicon to semiconductor device technology», *J. Electrochem Soc*, 1970.
- [24] Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, X. Igarash, «Formation and propriétés of porous Si and its application», *J. Electrochem.Soc*, 122:10 (1978) p.1351.
- [25] Malika Yala Ait Hammouda, «Etude et réalisation de microcateur de flux thermique en technologie silicium». Thèse de Doctorat de l'Université de LILLE (2007).
- [26] Mohamed DRIBEK, «Etude et réalisation de nanostructures photoniques à base de silicium poreux chimiquement fonctionnalisé en vue d'une application biocapteur», Thèse de Doctorat de L'université de RENNES 1 (2010).
- [27] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott. «The structural and luminescence properties of porous silicon». *J. Appl. Phys.*, vol. 82(3), (1997) p. 909.
- [28] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart. *Mater. Sci. Eng. B.*, Vol. 69-70, (2000) p. 11.
- [29] Toufik HADJERSI, «Etude et réalisation d'un dispositif optoélectronique à base de silicium poreux obtenu par voie chimique». Thèse de Doctorat de USTHB (Algerie), (2005).

- [30] Sébastien QUOIZOLA, «Epitaxie en phase vapeur de silicium sur silicium mésoporeux pour report sur substrats économiques et application photovoltaïque bas cout». Thèse de Doctorat de l'Institut des Sciences Appliquées de Lyon (2003).
- [31] R.L.SMITH et S.D. Collins, «Porous Silicon Formation Mechanism», Journal of applied physics, vol,7 no, 8 (1992) p. R1.
- [33] C. Levy -Clement, Porous silicon science and technology, lecture 20, Les Editions de Physique-Springer, (1994) p327.
- [32] Elisa Guillermain, «Dispositif nanométriques à onde de surface en silicium poreux: Technologie et Application à la Bio-Détection». Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2007).
- [34] Patrick Ferrand, «Structures guidantes à bande interdites photonique à base de silicium nanoporeux». Thèse de Doctorat de L'université de Joseph Fourier- Grenoble1 (2001).
- [35] Susanna SETZU, «Réalisation et etude de structures a modulation d'indice optique en silicium poreux». Thèse de Doctorat de L'université de Joseph Fourier- Grenoble1 (1992).
- [36] Stéphane CHARVET, «Croissance et propriétés d'émission dans le visible de nanograins de silicium dans une matrice de silice: analyse par ellipsométrie spectroscopique». Thèse de Doctorat de L'université de CAEN (Basse Normandie), (1999).
- [37] L. T. Canham, «Silicon quantum wire array fabrication by electrochemicaland chemical dissolution of wafer». App. Phys. Lett., Vol : 157, N°10 (1990) p. 1046.
- [38] Billel SALHI, «Synthese et caracterisation de nanofils et des nanostructures 3d a base de silicium». Thèse de Doctorat de L'université de Lille (2007).
- [39] A. Halimaoui, G. Bomchill, C. Oules, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon and F. Muller, 'Electroluminescence in the Visible Range of Porous Silicon Films during Anodic Oxydation', Appl.Phys. Lett., Vol. 59, (1991) p.304,.
- [40] Z. Fekih*, F. Otmani, N. Ghellai, N.E. Chabane-Sari, «Caractérisation optique du silicium poreux». Revue des Energies Renouvelables, (2007) p. 321.
- [41] Adel NAJAR, «Amplification optique dans des guides d'onde en silicium poreux dopés aux terres rares ». Thèse de Doctorat de l'Université de rennes 1(2007).
- [42] P. D. T. Calcott, K.J. Nash, L.T.Canham et al. « Identification of radiative transition in highly porous silicon». J. Phys. Condens. Matter, Vol: 5. (1993) p. L91.
- [43] Jorge DE LA TORRE Y RAMOS, «Etude des propriétés photoelectroniques de structures et des composants à base de nanostructures de Si». Thèse de Doctoratdel'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2003).

- [44] Dorra ABIDI, «Couches minces et membranes auto supportées de silicium poreux : nanocomposites hybrides et apport de la diffusion Raman infrarouge». Thèse de Doctorat de l' Université Pierre et Marie Curie et de l'Université de Tunis El-Manar (2009).
- [45] V. Lehman, U. Gösele. *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) p. 856.
- [46] E. Mery, «Intégration du silicium poreux dans des microsystèmes fluidiques: application aux laboratoires sur puce». Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2006).
- [47] R.J. Archer, Stain films on silicon, *J.Phys. Chem. Solids.* 14 (1960) p. 104.
- [48] R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov and R.P. Vasquez, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) p.995.
- [49] J. L. Coffey, L. T. Canham, Institution of Engineering and Technology, London, ISBN 0-85296-932-5, (1997) p.23.
- [50] D. Dimova-Malinovska, *Opto-Electronics Review* 8 (2000) p.353.
- [51] Tetyanna NYCHYPORUK, «Nouvelles morphologies dus silicium nanostructuré issues de l'anodisation électrochimique : élaboration, propriétés physico- chimique et application». Thèse de Doctorat de L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2006).
- [52] H. Fang , Y. Wu , J. H. Zhao , J. Zhu , *Nanotechnology* 17 (2006) p.3768 .
- [53] Z. P. Huang , H. Fang , J. Zhu , *Adv. Mater.* 19 (2007) p. 744.
- [54] Z. P. Huang , T. Shimizu , S. Senz , Z. Zhang , X. X. Zhang , W. Lee , N. Geyer , U. Gösele , *Nano Lett.* 9(2009) p. 2519.
- [55] X. Li , P. W. Bohn , *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) p. 2572.
- [56] Z. P. Huang , X. X. Zhang , M. Reiche , L. F. Liu , W. Lee , T. Shimizu, S. Senz , U. Gosele , *Nano Lett.* 8 (2008) p. 3046.
- [57] Y. H. Ogata , K. Kobayashi , M. Motoyama , *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 10 (2006) p. 163.
- [58] M. W. Cao , X. Y. Song , J. Zhai , J. B. Wang , Y. L. Wang , *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) p. 13072 .
- [59] K. Peng, Y. Yan, S. Gao, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) p. 127
- [60] K. Q. Peng, Y. Wu, H. Fang, X. Y. Zhong, Y. Xu, J. Zhu, *Angew, Chem. Int. Ed.* 44 (2005) p. 2737.

- [61] K. Q. Peng, H. Fang, J. J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. J. Yan, S. Lee, *J. Chem.–Eur.* 12 (2006) p. 7942.
- [62] Gaëlle PIRET, «Nanofils de silicium pour une analyse sensible de biomolécules par spectrométrie de masse et pour l’adressage fluide de cellules, en vue des applications laboratoires sur puce et biopuces». Thèse de Doctorat de l’Université de Lille 1 (2009)
- [63] K. Q. Peng, Z. Huang, J. Zhu, *Adv. Mater.*, vol:16, No:1. (2004).
- [64] Nacera MEGOUDA, «Elaboration et caractérisation de nanostructures de silicium par gravure chimique assistée par un métal : application en photocatalyse». Thèse de Doctorat de l’Université de Tizi Ouzou ((2012).
- [65] T. Hadjersi, N. Gabouze, E. S. Kooij, A. Zinine, A. Ababou, W. Chergui, H. Cheraga, S. Belhousse, A. Djeghri, *Thin Solid Films* 459 (2004) p. 271.
- [66] K. Tsujino, M. Matsumura, *Adv. Mater.* 17 (2005) p 1045.
- [67] S. Chattopadhyay, X. L. Li, P. W. Bohn, *J. App. Phys.* 91 (2002) p. 6134.
- [68] Zhipeng Huang, Nadine Geyer, Peter Werner, Johannes de Boor, and Ulrich Gösel. *Adv. Mater.*, 23 (2011) p. 285.
- [69] K. Tsujino, M. Matsumura, *Electrochem. Solid St. Lett.* 8 (2005) p. C193.
- [70] C. L. Lee, K. Tsujino, Y. Kanda, S. Ikeda, M. Matsumura, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) p.1015.
- [71] C. Chartier, S. Bastide, C. Levy-Clement, *Electrochimica Acta* 53 (2008) p. 5509.
- [72] M. L. Zhang, K. Q. Peng, X. Fan, J. S. Jie, R. Q. Zhang, S. T. Lee, N. B. Wong, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) p. 4444.
- [73] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials, and Applications*, Wiley-VCH, (2002).
- [74] K. Q. Peng, J. J. Hu, Y. J. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. T. Lee, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) p. 387.
- [75] T. Qiu, X. L. Wu, Y. F. Mei, G. J. Wan, P. K. Chu, G. G. Siu, *J. Cryst. Growth* 277 (2005) p. 143.
- [76] Y. Wu, H. Yan, M. Huang, B. Messer, J. H. Song, P. Yang, *Chem. Eur.J.* 6 (2002) p. 1261.
- [77] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, C. M. Lieber, *Nano Lett.* 3 (2003) p. 149.
- [78] J. Goldberger, A. I. Hochbaum, R. Fan, P. Yang, *Nano Lett.* 6 (2006) p. 973.
- [79] V. Schmidt, H. Riel, S. Senz, S. Karg, W. Riess, U. Gösele, *Small* 2(2005) p. 85.

- [80] B. Tian , X. Zheng , T. J. Kempa , Y. Fang , N. Yu , G. Yu , J. Huang , C. M. Lieber , *Nature* 449 (2007) p. 885.
- [81] Y. Cui , Q. Wei , H. Park , C. M. Lieber , *Science* 293 (2001)p. 1289.
- [82] C. K. Chan , H. L. Peng , G. Liu , K. McIlwrath , X. F. Zhang , R. A. Huggins , Y. Cui , *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) p. 31.
- [83] K. Peng , J. Jie , W. Zhang , S. T. Lee , *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) p. 033105.
- [84] Garnett, E.; Yang, P. D. *Nano Lett.* 10 (2010) p. 1087.
- [85] H. Fang , X. D. Li , S. Song , Y. Xu , J. Zhu , *Nanotechnology* 19 (2008) p. 25.
- [86] K. Q. Peng , Y. Xu , Y. Wu , Y. J. Yan , S. T. Lee , J. Zhu , *Small* 1 (2005) , p. 1062 .
- [87] K. Tsujino , M. Matsumura , Y. Nishimoto , *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) p. 100.
- [88] B. H. Zhang , H. S. Wang , L. H. Lu , K. L. Ai , G. Zhang , X. L. Cheng , *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) p. 2348.
- [89] M. L. Zhang , C. Q. Yi , X. Fan , K. Q. Peng , N. B. Wong , M. S. Yang , R. Q. Zhang , S. T. Lee , *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) p. 043116.

*Chapitre III: Gravure chimique assistée
par l'argent sur le silicium de type n*

II-1 Introduction

Le but de ce chapitre est d'expliquer le procédé expérimental utilisé pour la réalisation des structures poreuses sur le silicium, et rappeler le principe des techniques de caractérisation structurale et optique utilisées au cours de ce travail. Il nous permettra aussi d'introduire succinctement la technique de dépôt de précurseurs chimiques en phase vapeur assistée par plasma (PECVD en anglais) utilisé pour la réalisation des couches minces du silicium amorphe hydrogénées et carbonées $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$.

II-2 Procédé expérimental

La gravure chimique assistée par un métal est un procédé très simple et facile à réaliser. La réaction s'effectue dans un bécher en téflon contenant le substrat du silicium et la solution chimique composée d' HF - AgNO_3 - oxydant. L'ensemble est plongé dans un bain marie placé sur une plaque chauffante.

II-2-1 Nature et préparation des substrats

Au cours de ce travail nous avons élaboré des couches poreuses sur deux types du silicium. Dans les chapitres III e IV nous avons utilisé respectivement des substrats du silicium monocristallin dopé n et p obtenus par une croissance cristalline Czochralski (Cz) avec une seule surface polie. Dans le chapitre V les couches poreuses sont obtenues sur des couches minces du silicium amorphe hydrogénées et ces alliages carbonés ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) déposées sur des plaques de verre par le procédé PECVD.

Les substrats de silicium utilisés sont:

- i) Des substrats monocristallins d'orientation cristallographique $\langle 100 \rangle$, de type n avec une résistivité de $1,6 \Omega\text{cm}$.
- ii) Des substrats monocristallins d'orientation cristallographique $\langle 100 \rangle$, de type p avec une résistivité de $100 \Omega\text{cm}$.
- iii) Des couches minces de silicium amorphe hydrogénées et carbonées ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) déposée sur des plaques de verre, elles contiennent 0, 3 et 5 % de carbone.

La qualité et la reproductibilité des couches poreuse dépendent fortement de l'état de surface des échantillons. Il est donc fondamental de disposer d'une surface chimiquement propre. Afin, d'éliminer toutes les impuretés et graisses présentes à la surface, les échantillons

subissent préalablement une étape de nettoyage pendant 5 minutes dans les solutions suivantes sous ultrasons:

- Trichloroéthylène,
- Acétone,
- Eau désionisée (EDI),
- Séchage au jet d'azote.

II-2-2 Formation des couches poreuses

II-2-2 -1 Elaboration de silicium poreux par gravure chimique assistée par l'argent sur les substrats de type n

La gravure chimique assistée par un métal est réalisée sur des échantillons du silicium de type n, d'orientation cristallographique $\langle 100 \rangle$ et d'une résistivité de $1,6 \Omega\text{cm}$. Les échantillons ont une forme carrée de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$. Ils sont découpés à l'aide d'une pointe en diamant à partir d'une plaquette de silicium, sur laquelle un film d'argent (Ag) d'environ 20 nm est préalablement déposé par évaporation thermique. Les solutions chimiques utilisées dans le procédé sont des mélanges d'acide fluorhydrique et des oxydants.

a-Dépôt métallique

Les couches métalliques ont été déposées à l'aide d'un évaporateur LEYBOLD-HERAEUS (à l'UDTS). Les échantillons à métalliser sont posés sur des masques mécaniques délimitant la forme des dépôts, puis déposés sur un support métallique, à l'intérieur d'un bâti d'évaporation sous vide. Le métal à évaporer est placé dans un creuset en tungstène, à une distance d'environ 20 cm au-dessous des échantillons. L'ensemble est mis sous un vide secondaire de quelques 10^{-6} torrs. Le creuset est ensuite chauffé jusqu'à la température de fusion du métal. Ce dernier fond puis se vaporise sur la surface du silicium. La vitesse et l'épaisseur du dépôt sont contrôlées par une balance en quartz. La fréquence de vibration du quartz dépend de l'épaisseur et de la densité du métal déposé. L'épaisseur des couches métalliques déposées est de l'ordre de 20 nm.

b- Gravure chimique dans HF-agent oxydant

Le silicium poreux est élaboré dans trois solutions aqueuses qui sont des mélanges HF-agent oxydant. Nous avons utilisé trois oxydants; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et le KMnO_4 . La gravure est réalisée à température ambiante. La concentration de HF est de 22.5 (M) et celle de l'oxydant elle est de 0.05 M. Après un temps d'attaque qui vari entre 1 et 80 minutes les échantillons sont rincés à l'eau d'ionisée et séchés au jet d'azote.

II-2-2 -2 Elaboration de silicium poreux par gravure chimique assistée par l'argent sur les substrats de type p

Le procédé «gravure chimique assistée par un métal» est appliqué sur des substrats du silicium de type p d'orientation cristallographique (100) et de résistivité de 100 Ωcm . Le processus est réalisé dans des solutions composées d'acide fluorhydrique (HF), de nitrate d'argent (AgNO_3) et de persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) dans un bain marie porté à 50°C pendant un temps d'attaque de 60 minutes. Les concentrations de l'acide fluorhydrique et des nitrates d'argent sont respectivement 22,5 M et 0.05M. Les concentrations de persulfate de sodium sont 0,01 M, 0,025M et 0,05 M. Afin d'enlever le dépôt d'argent de la surface, les échantillons sont immergés dans l'acide nitrique (HNO_3) pendant 30 secondes, puis rincés à l'eau d'ionisée et enfin, séchés au jet d'azote.

Nous avons également appliqué le procédé sur des couches de nanofils du silicium, Pour cela, nous avons procédé par deux étapes. La première consiste en élaboration des nanofils sur des substrats du silicium de type p d'orientation cristallographique (100) et de résistivité (1-10 Ωcm) dans des solutions composées d'acide fluorhydrique (HF) et de nitrates d'argent (AgNO_3) à une température de 50°C pendant un temps d'attaque de 3 minutes. Les concentrations de l'acide fluorhydrique et des nitrates d'argent sont respectivement 8.15 M et 0.05M. Dans la deuxième étape on a immergé les échantillons issus de l'étape précédente dans une solution contenant le HF (8.15 M) et le trichlorure de fer (FeCl_3) (1M) avec un rapport de volume (1 :1). La réaction est réalisée à température ambiante pendant 5, 30 et 60 secondes.

II-2-2 -3 Elaboration de silicium poreux par gravure chimique assistée par l'argent sur les couches du silicium amorphe hydrogéné et carboné (a-Si_{1-x}C_x: H)

Les couches poreuse sont obtenues sur des couches minces du silicium amorphe hydrogéné et carboné (a-Si_{1-x}C_x: H) que nous avons élaborées par le procédé PECVD sur des plaques de verre. L'épaisseur des couches amorphes est d'environ 2 µm et elles contiennent 0, 3 et 5 % de carbone.

Cette partie à été réalisée au laboratoire de Physique de Matière Condensée de l'école Polytechnique (Palaiseau).

a-Dépôt des couches mince du silicium amorphe (a-Si_{1-x}C_x : H) par le procédé PECVD

Les couches minces a-Si : H et a-Si_{1-x}C_x : H utilisée dans cette étude sont déposées sur des plaques de verre par le procédé PECVD en régime basse puissance. La température de dépôts est de 250°C, sous une pression de 5,3 Pascal et une fréquence de 13,56 MHz. La vitesse de dépôt est de 1µm/h. l'épaisseur de nos couches est d'environ 2 µm et elles contiennent 0, 3, 5 % de carbone.

Les dépôts sont effectués sur des plaques (lames) de verre préalablement nettoyées successivement avec un détergent dilué dans l'eau osmosée, de l'éthanol, du piranha (H₂SO₄:3 vol, H₂O₂:1 vol.) puis rincées à l'eau ultrapure, elles sont ensuite séchées au jet d'azote. Afin d'élaborer nos couches minces, on place nos lames de verre sur l'anode chauffante. Après avoir crée un vide poussé dans la chambre, on fait circuler les gaz précurseurs (SiH₄ et le CH₄), la proportion des gaz à introduire est calculée par le modèle empirique de Solomon et Col. ainsi pour une couche a-Si_{0,97}C_{0,03} :H, 27% (0.54 L/h) de méthane et 73% de silane (1.46 L/h) sont nécessaires; alors qu' il faut 49% (0.98 L/h) de méthane et 51% de silane (1.02 L/h) pour a-Si_{0,95}C_{0,05} :H.

L'application d'un champ électrique entre l'anode et la cathode permet l'ionisation des gaz produisant ainsi un plasma. Au sein du plasma, les électrons sont Suffisamment énergétiques pour briser les liaisons moléculaires des gaz libérant ainsi des espèces chimiques réactives qui vont se greffer sur le substrat.

Les couches minces du silicium amorphe hydrogéné et ses alliages carbonés ont été bien caractérisés par Solomon et col. La résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton a

pu montrer que la teneur de ces couches en hydrogène est de 3 atomes d'hydrogène pour 1 atome de carbone (le carbone est exclusivement sous forme sp^3). Ils ont constaté aussi que l'incorporation du carbone dans ces couches se fait sous forme de groupement méthyl ($-CH_3$) pour un taux de carbone allant jusqu'à 20% [1-2] (courbe RMN donnée en annexe 1).

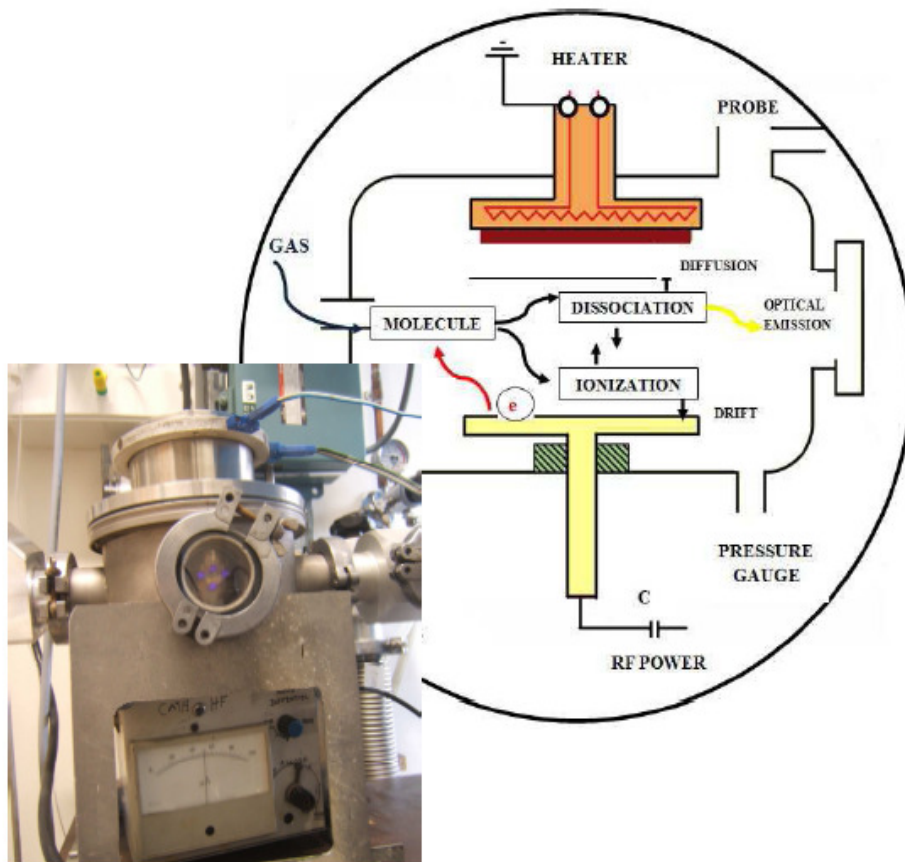


Figure II-1: Représentation schématique du réacteur et du processus lors du plasma [1].

b- Gravure chimique dans HF-AgNO₃

Pour l'élaboration des couches poreuses nous avons plongé nos échantillons dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique et de nitrate d'argent (HF/AgNO₃), pendant un temps d'attaque qui vari entre 15 et 90 secondes à température ambiante. Le HF utilisé est à 8.15M

et les concentrations de AgNO_3 sont 0,025 et 0,05 M. A la fin de la réaction on remarque que les échantillons sont couverts d'une couche d'argent. Afin d'enlever cette couche on introduit les échantillons dans l'acide nitrique (HNO_3) pendant 60 secondes, on les rince à l'eau d'ionisée puis on les sèche au jet d'azote.

II-3 Techniques de caractérisation

II-3-1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de la surface de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale.

Le principe du MEB consiste à balayer ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le faisceau électronique incident.

L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer plusieurs phénomènes comme la production des RX, la diffusion élastique et inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons. A côté de ces phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Augers, secondaires et rétrodiffusés.

Un électron primaire qui passe près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit 'secondaire'. Un électron primaire peut aussi interagir avec un atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou 'rétrodiffusé' avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires donc ils vont contribuer beaucoup plus à la création de contraste contrairement aux électrons secondaires qui sont destinés à l'imagerie. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique.

Au cours de ce travail nous avons utilisé trois types de microscope électronique à balayage (MEB); un MEB de marque PHILIPS XL 30 (au CRNA, COMENA). Il est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS pour Energy Dispersive Spectrometer) de type

EDAX permettant une caractérisation qualitative de la composition chimique de la surface des échantillons. Le deuxième microscope utilisé est de type ZEISS ULTRA 55 équipé d'un système EDX de type Xflash 4010 Bruker (à Université de Lille 1). La troisième partie de ce travail nous l'avons effectuée à l'école polytechnique (Paris) en utilisant un microscope environnemental de type Hitachi S-4800 FEG-SEM.

II-3-2 Microanalyse en Dispersion d'Énergie X (EDX)

La microanalyse X permet d'effectuer des analyses élémentaires ponctuelles par raies d'émission X caractéristiques des éléments. Les raies d'émissions sont générées lorsque les photons X sont émis. L'énergie d'un photon X est propre aux transitions électroniques de l'atome émetteur, de ce fait il est possible d'analyser de façon ponctuelle la composition élémentaire.

II-3-3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed 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 l'énergie (ou la longueur d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge utilisé ici varie de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (soit une longueur d'onde variant de 2,5 à 25 μm) et correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon du silicium poreux un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption.

Nos analyses FTIR ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Nexus de Thermo Nicolet équipé d'un détecteur DTGM KBr, dans la région $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} .

II-3-4 Photoluminescence

Le terme photoluminescence désigne l'effet de l'émission de photons par un corps après une excitation initiale sous la forme d'un faisceau de photons. L'intensité du signal de

photoluminescence (PL) dépend directement des propriétés électriques (durée de vie des porteurs, dopage, ...ect.) et de la présence des défauts dans le matériau.

L'observation de la recombinaison radiative des paires électron-trou dans les semiconducteurs nécessite d'abord l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ supérieure à la largeur de bande interdite E_g . Cette absorption de photon fait transiter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction avec création d'un trou dans la bande de valence. Les porteurs de charge perdent une partie de leur énergie (représentant approximativement l'excès de $h\nu$ par rapport à E_g) par thermalisation (création de phonons) qui ramène l'électron vers le bas de la bande de conduction et le trou vers le haut de la bande de valence. Ce processus de thermalisation est quasi instantané (10^{-12} - 10^{-13} seconde) et est donc beaucoup plus rapide que les processus de recombinaison.

La lumière émise est alors analysée spontanément par le système, due à la recombinaison radiative des paires électron/trou.

L'émission est collectée à l'aide d'un miroir qui la focalise sur la fente d'entrée d'un monochromateur. Un filtre est placé à l'entrée du monochromateur afin de s'affranchir d'une éventuelle réflexion du signal d'excitation. Un polariseur est pareillement placé à l'entrée du monochromateur qui permet de déterminer la direction préférentielle en accord avec la direction des traits du réseau. La détection du signal est ensuite assurée par un photomultiplicateur. Après l'amplification de courant, le signal est traité par un microordinateur.

Le spectromètre utilisé dans la première partie du chapitre IV est de type Perkin-Elmer LS50B. Les mesures ont été effectuées avec une vitesse de balayage de 300 nm/min. la surface de silicium poreux est éclairée avec une source excitatrice constituée d'un laser xion émettant une raie dans l'ultraviolet à 325 nm. Dans la deuxième partie de ce chapitre les mesures sont effectuées à l'aide d'un autre montage. La source excitatrice est une diode électroluminescente dont l'émission est centrée sur une la longueur d'onde $\lambda=470$ nm.

II-3-5 Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)

La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse physico-chimique de l'extrême surface. Elle est basée sur la détection des particules chargées (Ions secondaires) produits sous l'effet d'un bombardement d'ions incidents (ions primaires par exemple Ar⁺). Les ions secondaires, positifs ou négatifs, sont alors différenciés et identifiés par leur rapport masse/charge dans un spectromètre de masse. La nature des ions secondaires émis est intimement liée à celle de la surface de l'échantillon. De plus, les ions secondaires ne peuvent provenir que de l'extrême surface (10 Å) ce qui fait du SIMS une des techniques les plus sensibles à la surface. Cette technique peut être destructive lorsque les couches à la surface de la cible sont éliminées successivement pour être analysées (SIMS en mode dynamique), mais, dans ce cas, elle a l'avantage de permettre la réalisation de profils de composition en profondeur.

Dans ce travail l'analyse SIMS a été réalisée à l'aide d'une microsonde ionique Cameca IMS-4FE7 de l'UDTS et en utilisant la source d'ions primaires Cs⁺ accéléré avec une énergie de 15 keV.

Références bibliographiques

- [1] Larbi TOUAHIR, «Nouvelles architectures de biopuces à base de silicium amorphe». Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (Paris) (2010).
- [2] Kamila RERBAL, «Etats électroniques localisés dans a-Si_{1-x}C_x:H massif et poreux: Spectroscopie IR et photoluminescence». Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (Paris) (2004).

*Chapitre III: Gravure chimique assistée
par l'argent sur le silicium de type n*

-III-1 Introduction

Plusieurs mécanismes chimiques ont été proposés pour expliquer la formation du silicium poreux [1]. Ils invoquent tous la nécessité de l'apport de trous pour que la réaction ait lieu. Dans le cas d'un substrat de silicium de type n, la formation du silicium poreux par gravure chimique [2] ou par anodisation électrochimique s'effectue sous éclairage (illumination), car les réactions électrochimiques responsables de la dissolution du silicium nécessitent un apport de trous. Si ces derniers sont disponibles dans le cas d'un substrat de type p étant donné qu'ils y sont majoritaires, ils sont photogénérés dans le cas d'un substrat de type n [3]. La gravure chimique assistée par un métal permet la formation du silicium poreux sur des substrats de type n sans illumination, la génération de trous dans ce processus est attribuée à la différence d'électronégativité entre le silicium et le métal déposé sur la surface. En effet, le métal qui est plus électronégatif que le silicium attire les électrons pour devenir chargé négativement, en conséquence création des trous dans la bande de valence du silicium.

Cette partie est consacrée à l'élaboration de couches poreuses sur des substrats de silicium de type n couverts d'une couche d'argent par la gravure chimique. Le processus est réalisé dans des solutions contenant l'acide fluorhydrique (HF)- agent oxydant. Nous étudierons, dans un premier temps l'influence de type de l'agent oxydant sur la cinétique de dissolution ainsi que sur la morphologie des couches poreuses obtenues. Nous allons également explorer l'influence de temps de réaction sur le taux de la gravure. Dans un second temps nous discuterons les résultats obtenus tout en essayant d'interpréter l'effet des paramètres étudiées. Les couches ainsi formées sont analysées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à un EDX, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

III-2 élaboration du silicium poreux par gravure chimique assistée par l'argent dans une solution HF- Na₂S₂O₈

La figure (III-1) représente la vue en plan (surface) des substrats de silicium de type n ayant subi une gravure chimique assistée par l'argent préalablement déposé par évaporation sous vide. La gravure est effectuée à température ambiante dans une solution HF (22.5M)- Na₂S₂O₈ (0.05M). La figure (III-1-a) représente la vue de surface d'un échantillon traité

pendant 30 minutes, elle montre que la surface est couverte d'une couche macroporeuse. Un fort grossissement ($\times 8$) effectué sur une région de la figure (III-1b) indique que diamètre des pores est d'environ $2,5\mu\text{m}$ comme l'illustre la figure (1b). D'après la figure (III-1 (c et e)) on constate que l'augmentation du temps d'attaque jusqu'à 60 et 80 minutes induit la diminution progressive de la porosité de la surface.

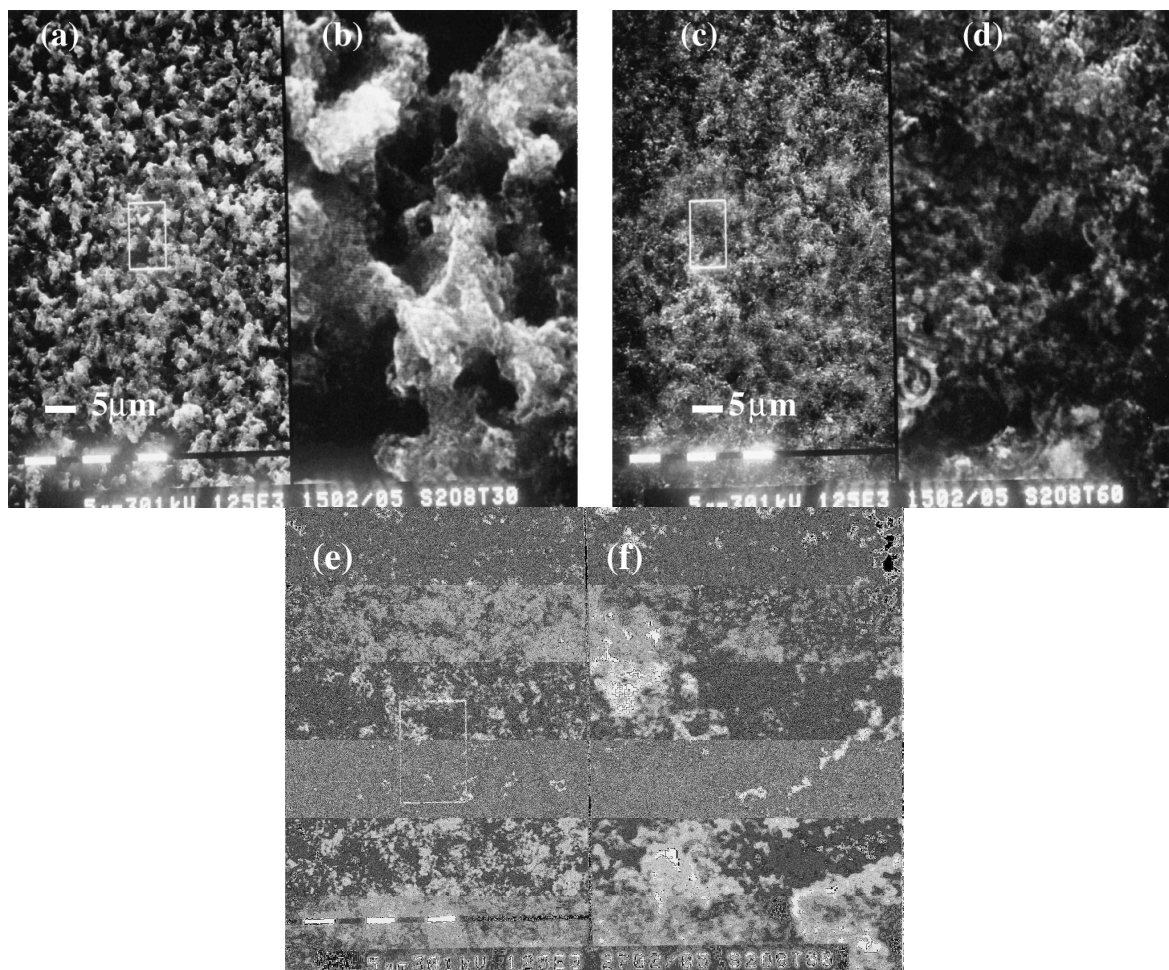


Figure III-1: Images MEB en plan des échantillons de silicium attaqués dans une solution aqueuse de HF (22.5 M)- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.05 M) pendant ; a, b) 30 min, c, d) 60 min, e, f) 80 minutes. Images b), d) et f) sont des grossissements ($\times 8$) de la région entourée avec le rectangle sur a), c) et e) respectivement.

Les vues en coupes (figure III-2 (a, b et c)) indiquent que l'épaisseur de la couche poreuse augmente avec le temps d'attaque, elle passe de $2,2\mu\text{m}$ après 30 minutes à $5\mu\text{m}$ après 80 minutes. On outre, les figures (III-2 (b et c)) montre que la couche poreuses est composées de micropores et de macropores. On remarque également la rugosité de l'interface entre le

substrat de silicium et la couche poreuse. Dans la figure (III-2a) on observe un pore d'environ $0,36 \mu\text{m}$ de diamètre qui pénètre dans le substrat d'une manière aléatoire (au dessous de la couche poreuse). D'autres pores sont observés dans d'autres régions, ils peuvent atteindre une profondeur de $10 \mu\text{m}$. Tsujino et Matsumura ont abouti aux résultats similaires. Ils ont obtenu des nanotrous cylindriques sur des substrats du silicium immergés dans une solution ($\text{HF}-\text{H}_2\text{O}_2$) [4]. Ces mêmes auteurs ont montré que la forme des pores change avec la concentration de la solution [5]. Cruz et col. [6], ont observé une couche nanoporeuse compacte semblable à une structure spongieuse, sur le silicium couvert d'un film de platine (Pt) dans une solution ($\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{EtOf} (1:1:1)$). La figure (III-2a) révèle la présence de particules blanches au fond des pores.

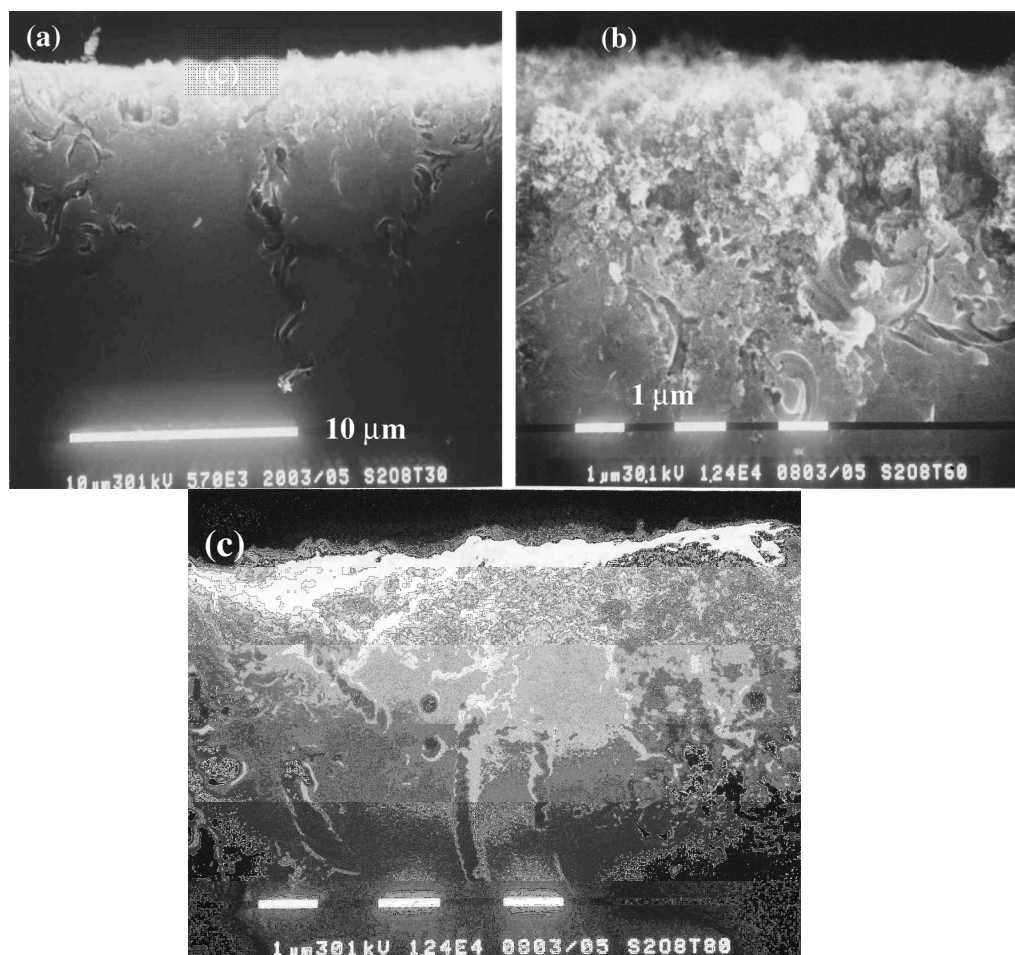


Figure III-2: Images MEB en coupe des échantillons de Si attaqués dans une solution HF (22,5M) – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8(0.05 \text{ M})$, a) 30 minutes, b) 60 minutes, c) 80 minutes.

III-3 Elaboration du silicium poreux par gravure chimique assistée par l'argent dans une solution HF/ K₂Cr₂O₇

La figure (III-4 (a et b)) représente la vue en surface d'un échantillon de silicium immergé dans la solution HF (22.5M) - K₂Cr₂O₇ (0.05M) pendant 10 minutes. Elle montre une surface macroporeuse avec un diamètre des pores variant entre 0.4 et 2 μm distribués uniformément sur toute la surface, dans lesquels on observe des particules blanches. Sur la figure (III-4 (c et d)) qui représentent les vues de surface d'un échantillon traité pendant 30 minutes on observe également une surface macroporeuse avec une densité de pores inférieure à celle observée précédemment. En plus, elles montrent que le diamètre des pores est plus grand que celui des pores élaborés après 10 minutes de réaction. Le fort grossissement effectué sur une zone de la surface (figure III-4d) illustre une attaque superficielle.

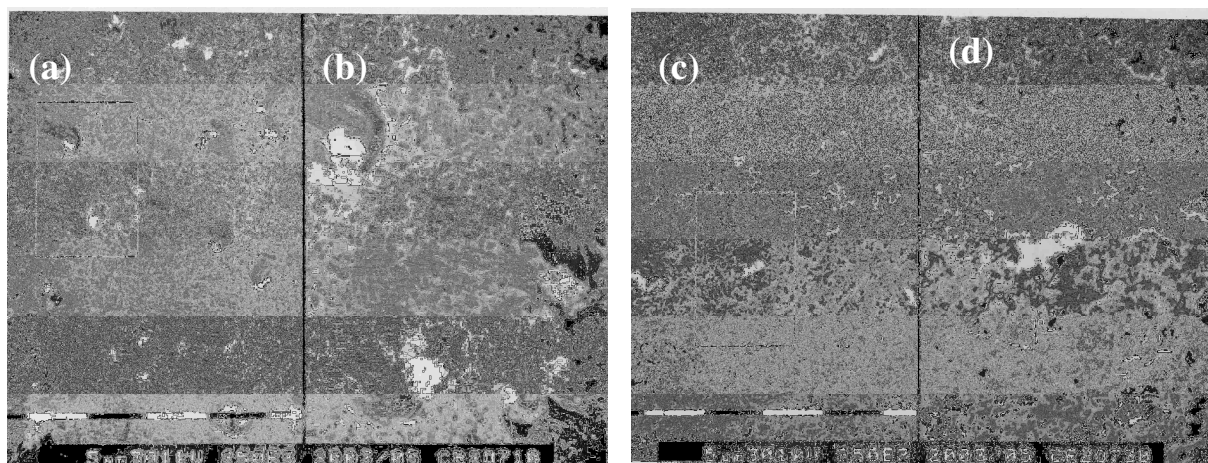


Figure III-4: Images MEB en plan, d'un échantillon de silicium attaqué dans une solution aqueuse de HF (22,5 M)- K₂Cr₂O₇ (0,05M) pendant a)10 minutes c)30 minutes. Images b et d) sont des grossissements (x3) de la région entourée avec le rectangle sur a et c) respectivement.

Les observations effectuées en section montrent que les pores ont une forme cylindrique comme l'illustre la figure (III-5a). Elles montrent la présence de particules blanches avec des tailles plus petites que celles observées en vue de surface au fond des pores, on observe des particules blanches au fond des trous de 1,3 μm de profondeur. Des résultats similaires ont été reportés par Cruz et col. [6].

On remarque également qu'on augmentant le temps jusqu'à 30 minutes les pores sont transformés en cavité et l'épaisseur de la couche poreuse a diminuée (figure III-5b). La

formation des cavités peut être expliquée par la dissolution du silicium entre les pores cylindriques. La diminution de l'épaisseur de la couche poreuse peut être attribuée à la dissolution de la partie superficielle de la couche poreuse et l'interruption du processus de gravure. Puisque, la présence des particules d'argent est essentielle dans le processus de formation des pores (etching), ce dernier peut être interrompu par l'épuisement des dernières dans les régions profondes de la structure poreuse, par conséquent la formation des cavités.

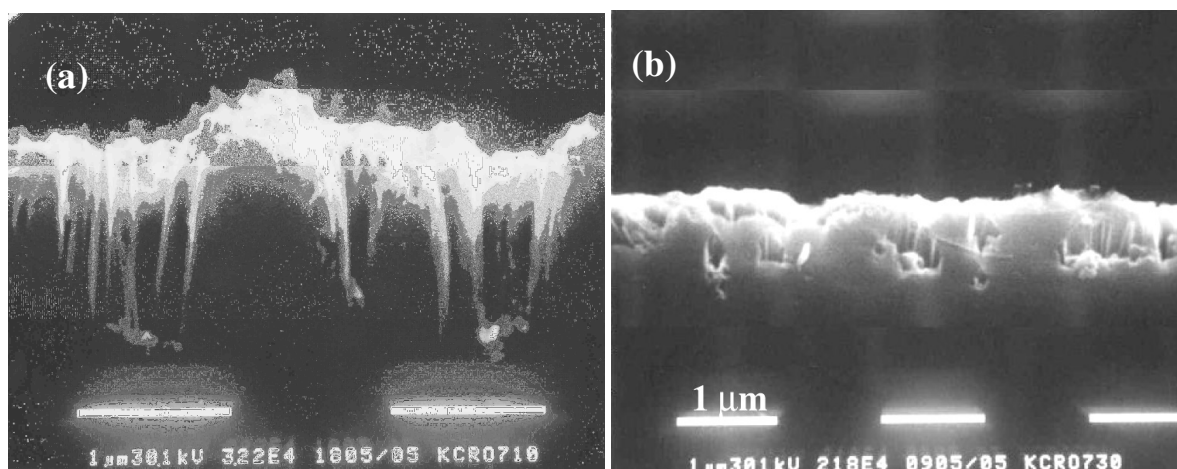


Figure III-5 : Images MEB en coupe d'un échantillon de Silicium attaqué dans une solution HF (22,5 M) - $K_2Cr_2O_7$ (0,05M) pendant a) 10 minutes, b) 30 minutes.

III-4 Elaboration du silicium poreux par gravure chimique assistée par l'argent dans une solution HF/ $KMnO_4$

La figure (III-6a) représente la vue en surface d'un échantillon de silicium immergé dans la solution HF (22.5M)- $KMnO_4$ (0.05M) pendant 30 minutes. La figure (III-6b) montre une surface macroporeuse, on observe des pores distribués d'une manière uniforme sur toute la surface, le diamètre d'un pore est d'environ 0,15 μm. On remarque que la porosité de la surface diminue quand le temps d'attaque augmente. En outre, contrairement aux échantillons traités en présence de $K_2Cr_2O_8$ et $Na_2S_2O_8$ on remarque la présence de particules blanches de 80 nm de diamètre sur la surface. Dans le substrat (figure III-6 g). Ces observations indiquent que le processus de dissolution est long comparé aux deux oxydants utilisés précédemment.

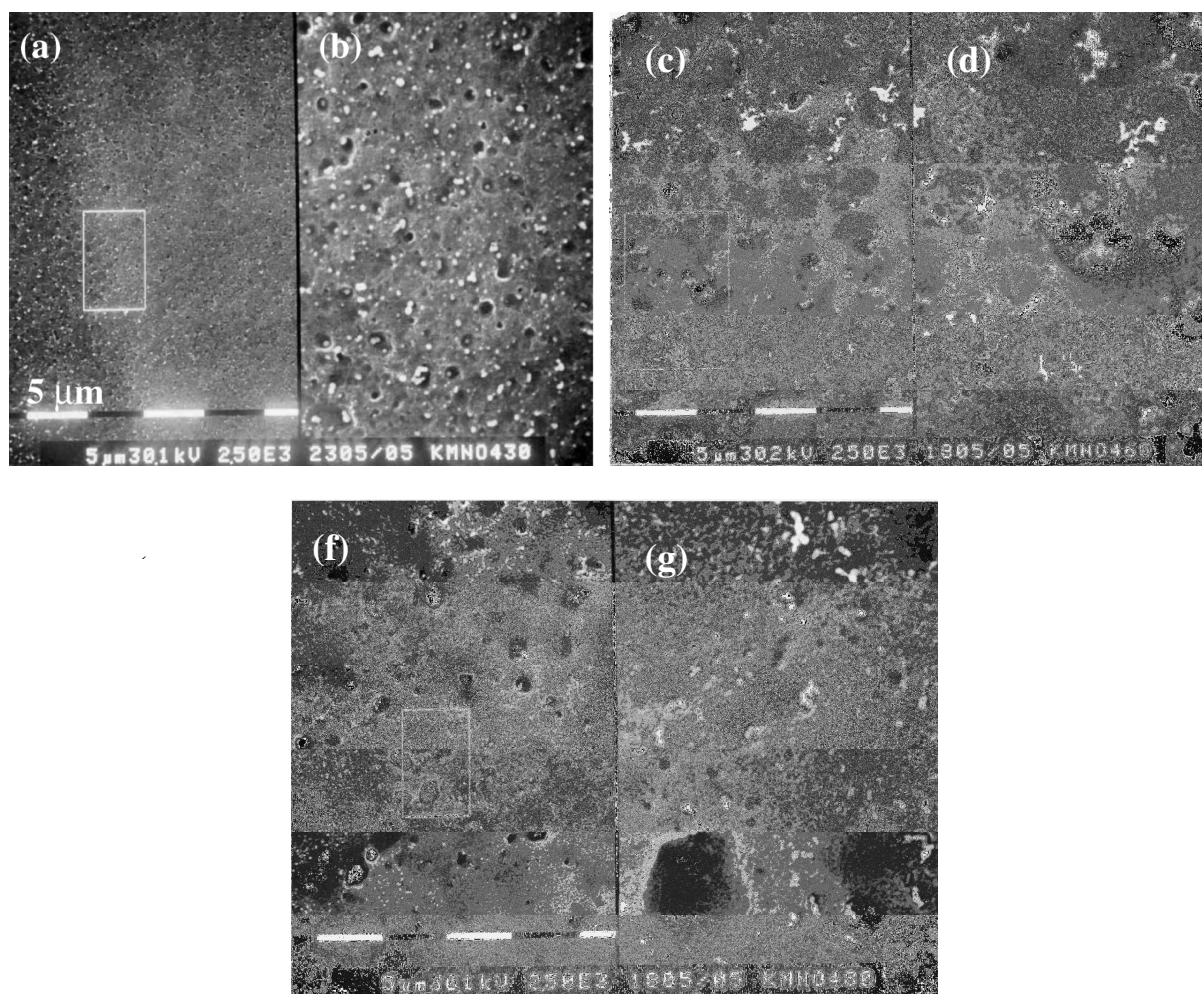


Figure III-6: Images MEB en plan d'un échantillon de silicium attaqué dans une solution aqueuse de HF (22,5 M)- KMnO_4 (0,05M), pendant a, b) 30 minutes; c, d) 60 minutes; e, f) 80 minutes. Images b) est un grossissement ($\times 5$) de la région entourée avec le rectangle sur l'image (a); image f) est un grossissement ($\times 5$) de la région entourée avec le rectangle sur l'image (e)

La figure (III-7) qui illustre la vue en coupe d'un échantillon traité pendant 80 minutes dans HF (22.5M)- KMnO_4 (0.05M), montre la formation d'une couche poreuse avec une épaisseur 0,5 µm. On constate également des pores d'environ 0,2 µm de diamètre se propagent aléatoirement dans le substrat. Pour les temps de réaction inférieurs à 80 minutes la gravure est superficielle (vue en section ne sont pas présentés ici).

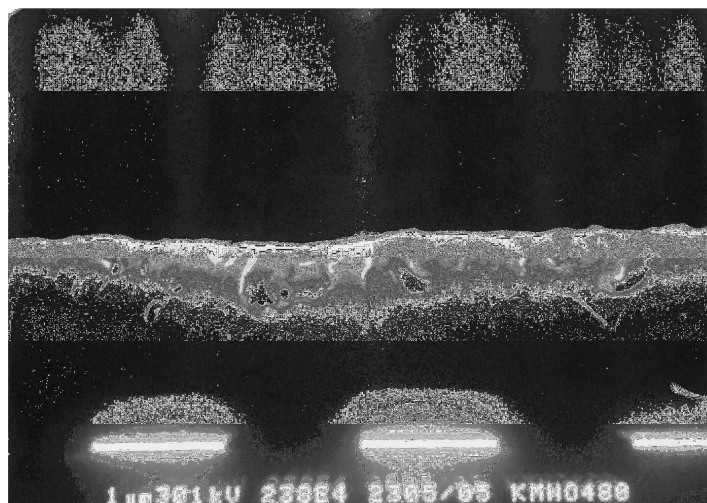


Figure III-7: Images MEB en coupe d'un échantillon de silicium gravé dans une solution aqueuse de HF (22,5 M)- $KMnO_4$ (0,05M), pendant 80 minutes.

III-5 Caractérisation des couches du silicium poreux

III-5-1 Analyse par EDX

L'analyse EDX (figure III-8) effectuée sur la particule blanche présente dans les pores montre que cette dernière est constituée de l'atome d'argent, la présence de l'oxygène est probablement due à l'oxydation du silicium. Peng et col. ont utilisé une solution ($HF-FeNO_3$) à 50°C pendant 30 minutes, pour élaborer des couches de nanofils sur un substrat du silicium couvert de particules d'argent déposées préalablement en solution [7]. Ils ont montré que les particules d'argent pénètrent graduellement dans le silicium tout le processus de formation des nanofils.

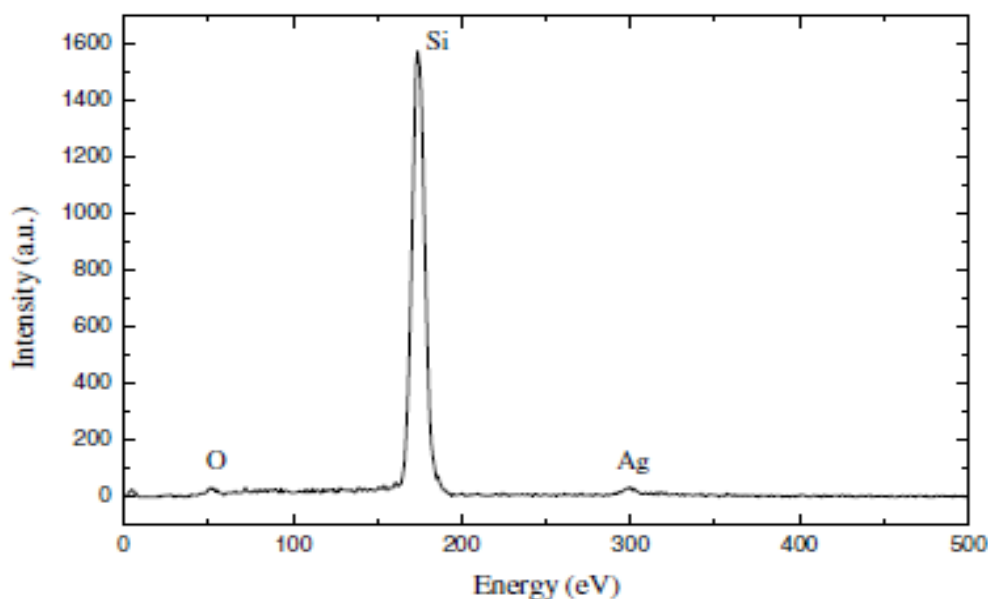


Figure III-8 : spectre EDX du fond de pore qui contient la particule blanche après la gravure assistée par l'Ag dans la solution HF (22.5 M) – Na₂S₂O₈ (0.05M) pendant 30 minutes.

III-5-2 Analyse par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)

Afin de mettre en évidence la présence des particules d'argent dans la structure poreuse nous avons suivi la variation de la concentration d'Ag en fonction de la profondeur dans la couche attaquée par l'analyse SIMS. Nous avons pris à titre d'exemple des échantillons traité dans la solution qui contient le Na₂S₂O₈ pendant 5, 10 et 30 minutes. La figure III-9 rapporte les résultats obtenus, On remarque que la l'allure des courbes est la même pour les trois temps d'attaque (5, 10 et 30 minutes), on remarque également que la concentration d'Ag diminue en profondeur, ce qui nous permet de dire que l'argent a pénétré dans la couche poreuse.

Les résultats montrent que la concentration d'Ag sur la surface diminue en augmentant le temps d'attaque. Ceci peut être expliqué par la dissolution des particules d'argent où par leur pénétration dans la couche poreuse.

Pour des temps d'attaques supérieurs à 30 minutes les résultats de l'analyse SIMS (non présentés) ont montrés une très faible concentration d'Ag.

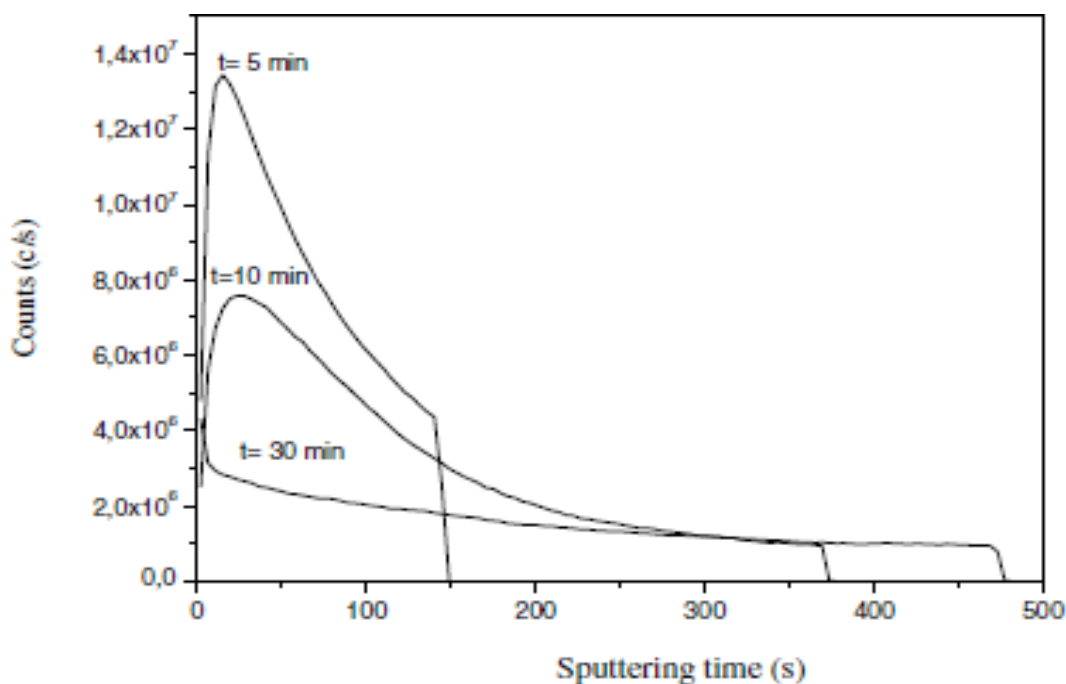


Figure III-9: Profil d'argent en profondeur dans les couches poreuses élaborées par gravure chimique assistée par l'argent sur des substrats de silicium de type n dans HF (22.5 M) –Na₂S₂O₈ (0.05 M), pendant 5,10 et 30 minutes

III-5-2 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les mesures infrarouges ont été effectuées sur les échantillons préparés dans les trois solutions pour différents temps d'attaque. D'après les spectres infrarouges des figures (III-10, III-11 et III-12) on constate un comportement similaire pour les différents échantillons. Les spectres présentent des bandes d'élongation caractéristiques de la liaison Si-H des hydrures (Si-H, Si-H₂ et Si-H₃) entre 2000 et 2200 cm⁻¹ et des bandes entre 630 et 680 cm⁻¹ caractéristique de mode de vibration de déformation des liaisons Si-H et Si-H₂ respectivement. Une bande aux environ de 850 cm⁻¹ caractéristique des vibrations de déformation de la liaison Si-O-H [8]. En plus de ces vibrations, un pic intense caractéristique de la liaison Si-O-Si se situant à 1100 cm⁻¹, due à l'oxydation de la surface [8]. Ces résultats montrent clairement que la surface du silicium gravée est partiellement oxydée et en même temps elle contient des liaisons Si-H_n. Les figures III-10 et III-11 révèlent que l'intensité de la bande d'absorption à 1100 cm⁻¹ augment quand le temps de gravure croit, indiquant une augmentation du taux d'oxydation du silicium. En plus, les spectres montrent une augmentation des intensités de pics correspondant aux liaisons Si-H et Si-O-Si pour les

différents temps d'attaque et cela pour les trois solutions utilisées. Selon la littérature, ceci peut être attribué à une augmentation de nombre de cristallites du silicium [8] qui se forment au cours de la dissolution.

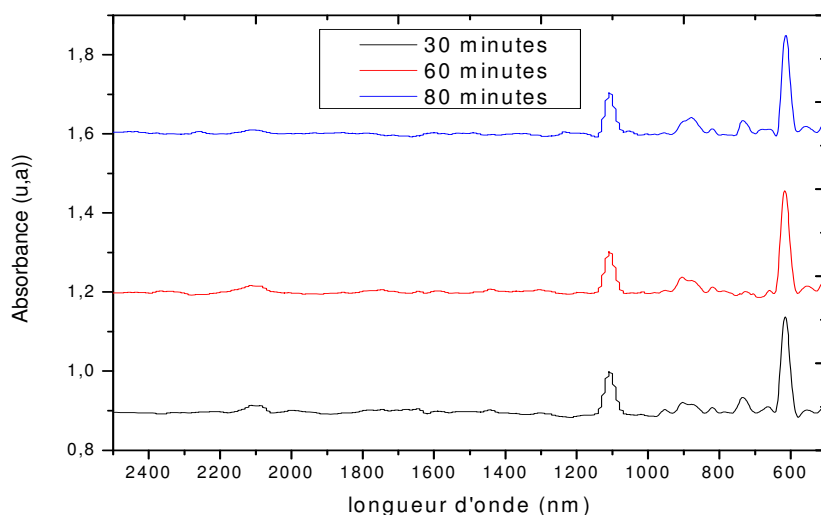


Figure III-10 : Evolution des spectres FTIR en fonction du temps de gravure des échantillons du silicium poreux formé sur le silicium type n dans HF (22.5 M) - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.05M)

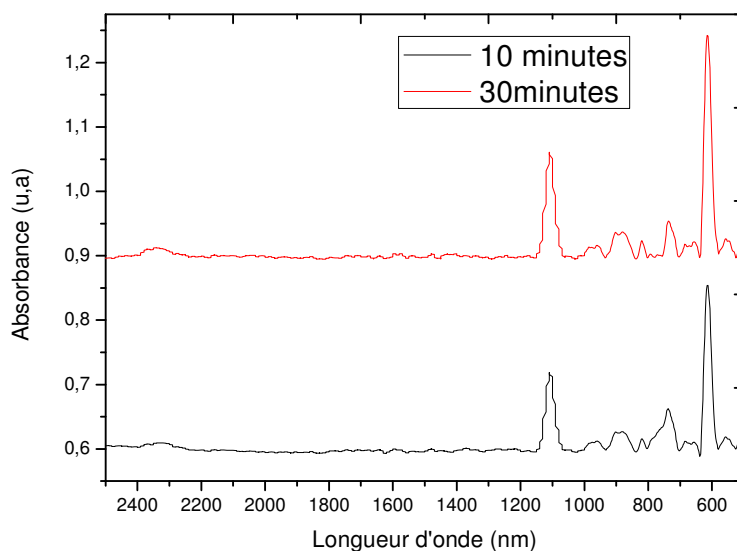


Figure III-11 : Evolution des spectres FTIR en fonction du temps de gravure des échantillons du silicium poreux formé sur le silicium type n dans HF (22.5 M) - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.05M).

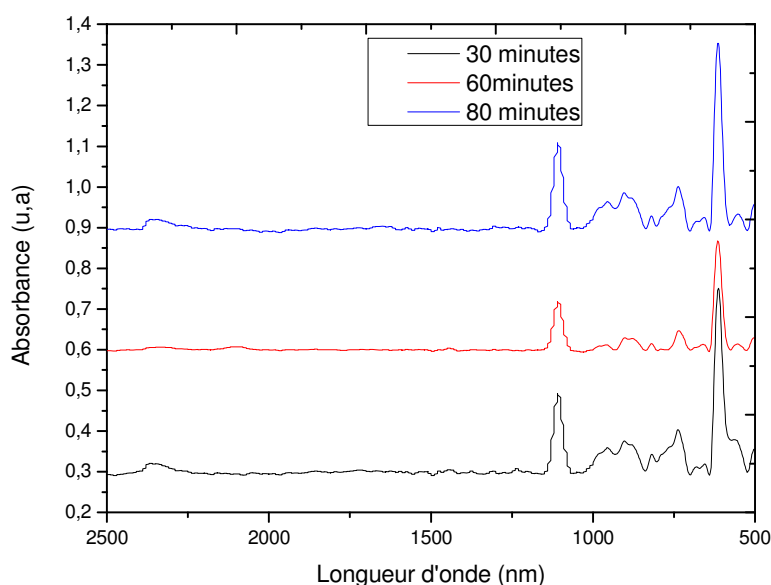


Figure III-12 : Evolution des spectres FTIR en fonction du temps de gravure des échantillons du silicium poreux formé sur le silicium type n dans HF (22.5 M) - KMnO₄ (0.05M).

III-6 Discussion des résultats et mécanisme de dissolution du silicium

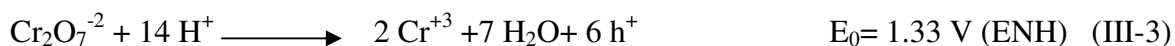
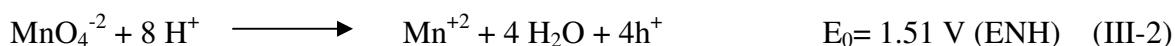
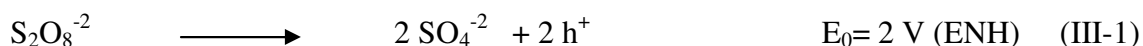
Nos résultats qui sont en accord avec plusieurs auteurs [7-4], montrent clairement que les pores se forment aussi au dessous des particules de métal, ce qui explique la présence de ces dernières dans les pores qui pénètrent profondément dans le substrat. Harada et col. [9] ont montré à l'aide des analyses effectuées par SIMS sur des échantillons traités dans les mêmes conditions utilisées par Li et Bohn [10], que le métal pénètre dans les pores et que la gravure s'étale dans la surface avoisinante de la particule du métal. Cela indique que l'anode (métal) et la cathode (silicium) ne sont pas nécessairement adjacentes l'une de l'autre sur la surface de silicium. En effet, la dissolution de silicium s'effectue simultanément au dessous et au voisinage des particules d'argent, mais avec une cinétique plus rapide dans la région couverte par le métal. En outre, on remarque qu'en utilisant le KMnO₄ et le K₂Cr₂O₇ la surface des échantillons est moins porosifiée (densité de pores inférieur) comparée à la surface des échantillons gravée en présence de Na₂S₂O₈. En réalité, la dissolution du silicium dépend de la vitesse de génération de trous par l'oxydant au dessous de métal. En effet, l'oxydant qui possède un potentiel d'oxydation plus élevé arrache facilement des électrons des particules

d'argent déposées sur la surface. Ces dernières à leur tour arrachent des électrons de la bande de valence du silicium au dessous de métal (génèrent des trous) et l'excédent de trous diffuse latéralement pour oxyder les atomes du silicium au voisinage du métal. Par contre nous avons constaté que le processus de dissolution se produit lentement sur les échantillons gravés dans la solution HF-KMnO₄, sachant que KMnO₄ possède un potentiel redox supérieur à celui de K₂Cr₂O₇, ce phénomène peut être attribué à l'énergie d'activation qui se développe à l'interface oxydant/Ag/silicium qui diffère d'un oxydant à un autre.

b- Les réactions mises en jeu

La dissolution du silicium est un processus électrochimique local, ayant lieu entre la cathode locale (Ag) et l'anode locale (Si). Deux phénomènes se produisent simultanément; d'une part on a la réduction de l'oxydant sur la cathode par injection de trous dans la bande de valence du silicium selon les équations (III (1.2 et 3))

Cathode (Ag)



D'autre part la formation de l'oxyde du silicium (équation III-4) au dessous des particules d'argent qui, en présence de F⁻ passe en solution sous forme de H₂SiF₆ (équation III-5).

Anode (Si)



b- Le rôle de l'agent oxydant

Dans la gravure chimique, le rôle de l'oxydant est l'injection de trous dans la bande de valence du silicium. En effet, le niveau accepteur d'électrons dans l'oxydant doit se situer au dessous de maximum de la bande de valence du silicium; autrement dit le potentiel électrochimique d l'oxydant doit être suffisamment supérieur au niveau d'énergie de la bande

de valence. A partir des valeurs théoriques [11-12] on a construit un diagramme d'énergie (figure III-13) qui illustre les potentiels redox des oxydants utilisés, ainsi que le niveau d'énergie de la bande de valence et de la bande de conduction du silicium.

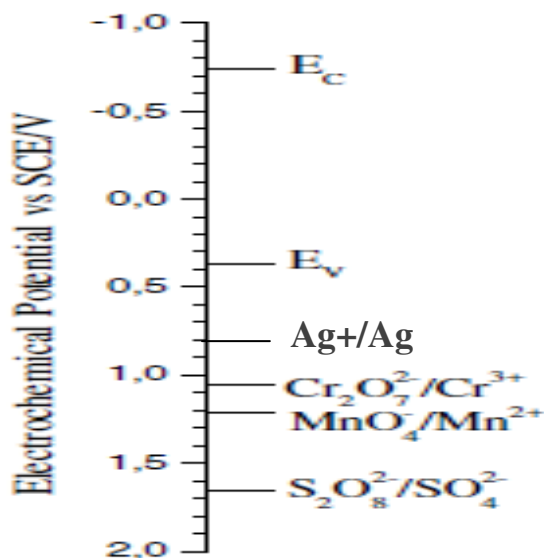


Figure III-13: Schéma représentant la structure de bandes de silicium et les potentiels standards des trois couples oxydoréductions utilisés dans les solutions de gravure [12, 13].

Le diagramme (figure (III-13)) indique que les couples redox utilisés dans nos expériences possèdent des potentiels redox supérieurs à celui de couple (Ag^+/Ag) qui est à son tour supérieur au niveau d'énergie de la bande de valence du silicium. Par conséquent le processus de gravure chimique peut être initié dans les trois solutions ($\text{HF-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HF-KMnO_4 et $\text{HF-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) par les particules d'argent. Cela signifie que l'agent oxydant capture préférentiellement les électrons des particules d'argent plutôt que de silicium, ce qui est probablement dû à la forte activité catalytique que possède l'argent. D'où une amélioration de la réaction cathodique. Au cours du processus de gravure chimique assisté par un métal on a un transfert d'électron entre le métal, le silicium et l'agent oxydant, ce transfert d'électrons se traduit par un courant électrique qui circule entre la cathode local (métal) et l'anode locale (silicium). Par ailleurs, la densité (j) du courant cathodique peut être décrite par la relation suivante (équation III-6) [13-15]:

$$j = -z e k_c n_s c_{ox} \exp\left(\frac{-E_c}{k_B T}\right) \quad (\text{III-6})$$

Où z représente le nombre d'électrons transférés au cours de la réaction, e c'est la charge d'un électron, k_C c'est la constante de vitesse, n_s c'est la densité des électrons à l'interface Si/HF/ agent oxydant, c_{ox} représente la concentration de l'oxydant à l'interface, E_a c'est l'énergie d'activation de la réaction cathodique, k_B c'est la constante de Boltzman et T représente la température absolue.

L'amélioration de la réaction de la gravure de silicium dû à l'activité catalytique des particules d'argent, peut être interprétée par la diminution de l'énergie d'activation. Selon l'équation (III-6), la diminution de l'énergie d'activation induit l'augmentation de l'intensité du courant d'où une dissolution plus rapide du silicium. Comme mentionné plus haut, le potentiel électrochimique du couple redox est un paramètre important pour initier le processus de dissolution et peut même avoir un effet sur la taille des cristallites [15]. Cependant, l'utilisation d'un oxydant qui possède un potentiel redox élevé ne conduit pas automatiquement à la diminution de l'énergie d'activation, puisque on a observé que la gravure est plus rapide dans la solution HF/K₂Cr₂O₇ que dans la solution contenant le KMnO₄. Donc on peut conclure que chaque couple redox possède une énergie d'activation spécifique et que cette énergie dépend probablement de la nature de métal déposé sur la surface du silicium. Li et Bohn [10] ont montré que le platine produit un taux de dissolution plus élevé comparé à l'or et au palladium.

III -7 Conclusion

Au cours de cette partie de travail nous avons montré que des couches poreuses peuvent être formées sur le silicium de type n par une simple attaque chimique assistée par l'argent (Ag). Nous avons constaté que les morphologies des couches poreuses obtenues sont différentes pour les trois oxydants (Na₂S₂O₈, KMnO₄ et le K₂Cr₂O₇) que nous avons utilisés. Nous avons également montré que l'épaisseur de la couche poreuse augmente avec le temps d'attaque et que la densité et le diamètre des pores dépendent de type de l'oxydant. En outre, nous avons montré que les particules d'argent pénètrent dans les pores ainsi formés, par conséquent on peut conclure que le métal participe dans la gravure du silicium. En plus on a constaté que la cinétique de la dissolution dépend de type de l'oxydant, ce qui est probablement attribué au fait que chaque oxydant possède sa propre énergie d'activation d'où des propriétés d'interface oxydant/Ag/silicium différentes pour les solutions utilisées. Il a été

démontré que l'illumination n'est pas exigée pour la gravure chimique assistée par un métal d'un substrat de silicium de type n, ce qui est attribué à l'activité catalytique du métal noble, qui permet le transfert d'électron entre la bande de valence et l'oxydant.

Références bibliographiques

- [1] R.L. Smith, S.D. Collins, Appl. Phys. Lett. 71 (8) (1991) p. R1.
- [2] Toufik HADJERSI, «Etude et réalisation d'un dispositif optoélectronique à base de silicium poreux obtenu par voie chimique», Thèse de Doctorat de USTHB (Algerie), (2005).
- [3] Merzouk KLOUL, «Contribution à la mise au point de méthodes de control et de caractérisation de guides d'ondes composites silicium poreux et silice poreuse/ molécules organiques et propriétés optiques non linéaires». Thèse de Doctorat de l'Université de Maine (2005).
- [4] K. Tsujino and M. Matsumura, Adv. Mater. Vol 17, (2005) p.1045.
- [5] K. Tsujino and M. Matsumura, Electrochem. Solid State Lett. 8, (2005) p. C193.
- [6] S. Cruz, A. Hömig-d'Orville, and J. Müller, J. Electrochem. Soc. 152, (2005) p. C418
- [7] K. Peng, H. Fang, J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. Yan, and S. T. Lee, Chem. Eur. J. 12, (2006) p. 7942.
- [8] Nacera MEGOUDA, «Elaboration et caractérisation de nanostructures de silicium par gravure chimique assistée par un métal : application en photocatalyse». Thèse de Doctorat de l'Université de Tizi Ouzou (2012).
- [9] Y. Harada, X. Li, P. W. Bohn, and R. G. Nuzzo, J. Am. Chem. Soc. 123, (2001) p.8709 .
- [10] X. Li and P. W. Bohn, Appl. Phys. Lett. 77, (2000) p.2572.
- [11] P. Gorostiza, P. Allongue, R. Diaz, J. R. Morante, F. Sanz, J. Phys. Chem. B 107, (2003) p.6454.
- [12] D. R. Lide (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed. (CRC Press, Boca Raton, FL, 1995).
- [13] K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. T. Lee, and J. Zhu, Adv. Funct. Mater. 16, (2006) p.387 .
- [14] K. Q. Peng , Y. Wu , H. Fang , X. Y. Zhong , Y. Xu , J. Zhu , Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) p. 2737.
- [15] N. Mitsugi and K. Nagai, J. Electrochem. Soc. 151, (2004) p.G302 .
- [16] M. Nahidi and K. W. Kolasinski, J. Electrochem. Soc. 153, (2006) p.C19.

*Chapitre IV: Elaboration de nanofils sur
le silicium de type p*

IV-1 Introduction

Dans le procédé de la gravure chimique assisté par un métal (metal-assisted electroless etching), les particules de métal déposées sur la surface catalysent le processus, elles creusent et diffusent dans le substrat pour former des pores [1]. Selon la littérature la forme des pores dépend de plusieurs paramètres tels que, la forme des particules métalliques, la concentration de HF et le type de l'oxydant utilisé dans la réaction [1-2]. Tsujino et col. ont noté que la gravure est plus rapide en utilisant les particules de platine (Pt) à la place des particules d'argent [2- 3]. Cela, a été attribué au fait que le nombre de trous injectés dans la bande de valence du silicium est plus important en présence des particules de platine. En outre, sur les échantillons couverts de particules de platine les pores passent d'une forme cylindrique à une forme hélicoïdale lorsque la concentration d'HF augmente. Récemment, nous avons montré que des pores de forme cylindrique sont aussi formés dans une solution (HF- $K_2Cr_2O_7$), tandis que dans une solution (HF- $Na_2S_2O_8$) les pores se propagent d'une manière aléatoire sur la surface et d'autres serpentés s'enfoncent dans le substrat [1]. Peng et col., ont remarqué que les pores obtenus dans la solution (HF- $Fe(NO_3)_3$) sur des substrats couverts de platine ne sont pas aussi droits comme ceux élaborés en présence des particules d'argent (Ag) ou d'or (Au) [4].

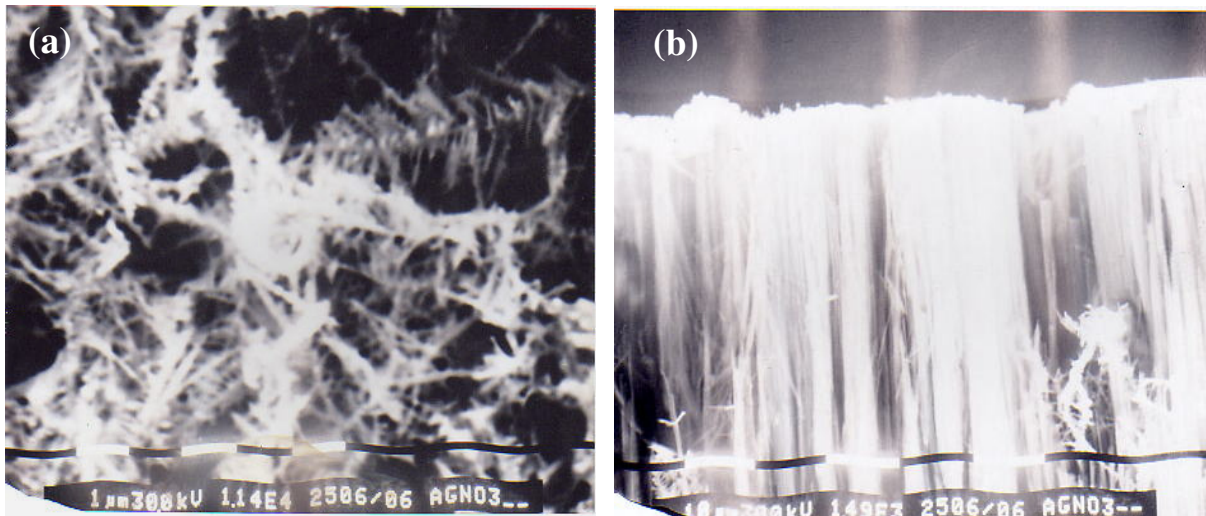
Ce chapitre est divisé en deux parties, dans la première nous allons étudier l'effet de l'ajout de $Na_2S_2O_8$ dans la solution d'attaque sur la morphologie et les propriétés de photoluminescence des couches poreuses. Ces dernières sont élaborées par immersion des substrats du silicium de type p de résistivité 100 Ω cm dans une solution (HF (22.5M)- $AgNO_3$ (0.05M)- $Na_2S_2O_8$ (xM) avec $x=0.01, 0.025$ et $0.05M$). La deuxième partie sera consacrée à la gravure chimique des nanofils élaborés sur le silicium type p de résistivité (1-10) Ω cm, l'attaque est réalisée dans une solution HF- $FeCl_3$.

La première partie est réalisée à l'UDTS, les couches formées sont analysées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un EDX et un spectromètre de luminescence Perkin-Elmer LS50B. La longueur d'onde d'excitation utilisée dans les mesures de PL est de 325 nm. Quand à la deuxième, elle a été effectuée au laboratoire de la Matière Condensée à l'Ecole Polytechnique (Paris) en utilisant un microscope environnemental de type Hitachi S-4800 FEG-SEM. Pour les mesures de PL la longueur d'onde d'excitation est de 470 nm. Toutes les mesures sont faites à température ambiante.

IV-2 Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assisté par l'argent

IV-2-1 Elaboration de nanofils de silicium dans une solution HF-AgNO₃

La figure (IV-1a) représente la vue de surface d'un échantillon du silicium de type p de résistivité 100 Ωcm, ayant subi une gravure chimique dans une solution aqueuse composée de HF (22.5 M) et d'AgNO₃ (0.05M) pendant 60 minutes à 50°C. Elle montre une surface couverte d'une couche de dendrites. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Peng et ses col. qui ont montré que ce dépôt est constitué de particules d'argent. La figure (IV-1b) qui représente la vue en section de l'échantillon indique que la couche poreuse obtenue est composée de nanofils bien alignés perpendiculaire à la surface du substrat. Peng et col. ont trouvé des structures similaires mais ils ont procédé par deux étapes; ils déposent d'abord le film d'argent dans une solution d'HF- AgNO₃ puis ils immergent les échantillons dans un mélange (HF-FeNO₃) à 50°C [4].



FigureIV-1 : photo MEB d'un échantillon traité dans une solution HF (22.5M)-AgNO₃ (0.05 M) pendant 60 minutes à 50 C ; a) vue en plan, b) vue en coupe.

IV-2-2 Elaboration de nanofils de silicium dans une solution HF- AgNO₃- Na₂S₂O₈

Dans ce paragraphe nous allons étudier l'effet de l'ajout de Na₂S₂O₈ dans la solution d'attaque chimique HF- AgNO₃ sur la morphologie et les propriétés de PL des couches poreuses. Pour cet effet, nous avons traité des échantillons du silicium dans des solutions composées d'HF, AgNO₃ et Na₂S₂O₈. Les concentrations d' HF et AgNO₃ sont

respectivement 22.5 M et 0.05 M. La concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a été variée (0.01, 0.025 et 0.05M). La réaction est réalisée dans un bain marie réglé à 50 °C pendant 60 minutes.

La figure (IV- 2a) représente la vue en plan d'un échantillon traité dans la solution (HF- (22.5 M)- AgNO_3 (0,05M)- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.01M), on remarque une surface couverte d'une couche de dendrites identique à celle observées sur la surface des substrats traité dans HF- AgNO_3 . Cela signifie que l'argent se dépose de la même manière même en présence de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans la solution.

La photo MEB prise en coupe montre que la couche poreuse est composée de nanofils perpendiculaires à la surface de l'échantillon (figure IV-2b). L'épaisseur de la couche poreuse est d'environ 40 μm et le diamètre des nanofils est inférieur à 100 nm. Lorsque on augmente la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 0.025 M, on remarque que l'interface entre la couche de nanofils et le substrat devienne rugueuse (figure IV- 2c). On constate également que l'épaisseur de la couche attaqué qui correspond à la longueur des nanofils n'est pas uniforme, elle peut atteindre 120 μm dans certaines endroits, comme l'indique les figures (IV-2 (c et d)). Néanmoins, la longueur des nanofils reste supérieure à celles des nanofils élaborés dans la HF (0.05M)- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.01 M). Cette augmentation de l'épaisseur peut être expliquée par l'augmentation de la vitesse du processus de la gravure. Cependant, quand la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ passe à 0,05M, on remarque que l'épaisseur de la couche poreuse diminue (figure IV-2e), ceci peut être attribué à la dissolution de la couche superficielle. On remarque aussi que la rugosité de l'interface augmente d'avantage pour cette concentration, cela signifie que le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ participe à la gravure du substrat.

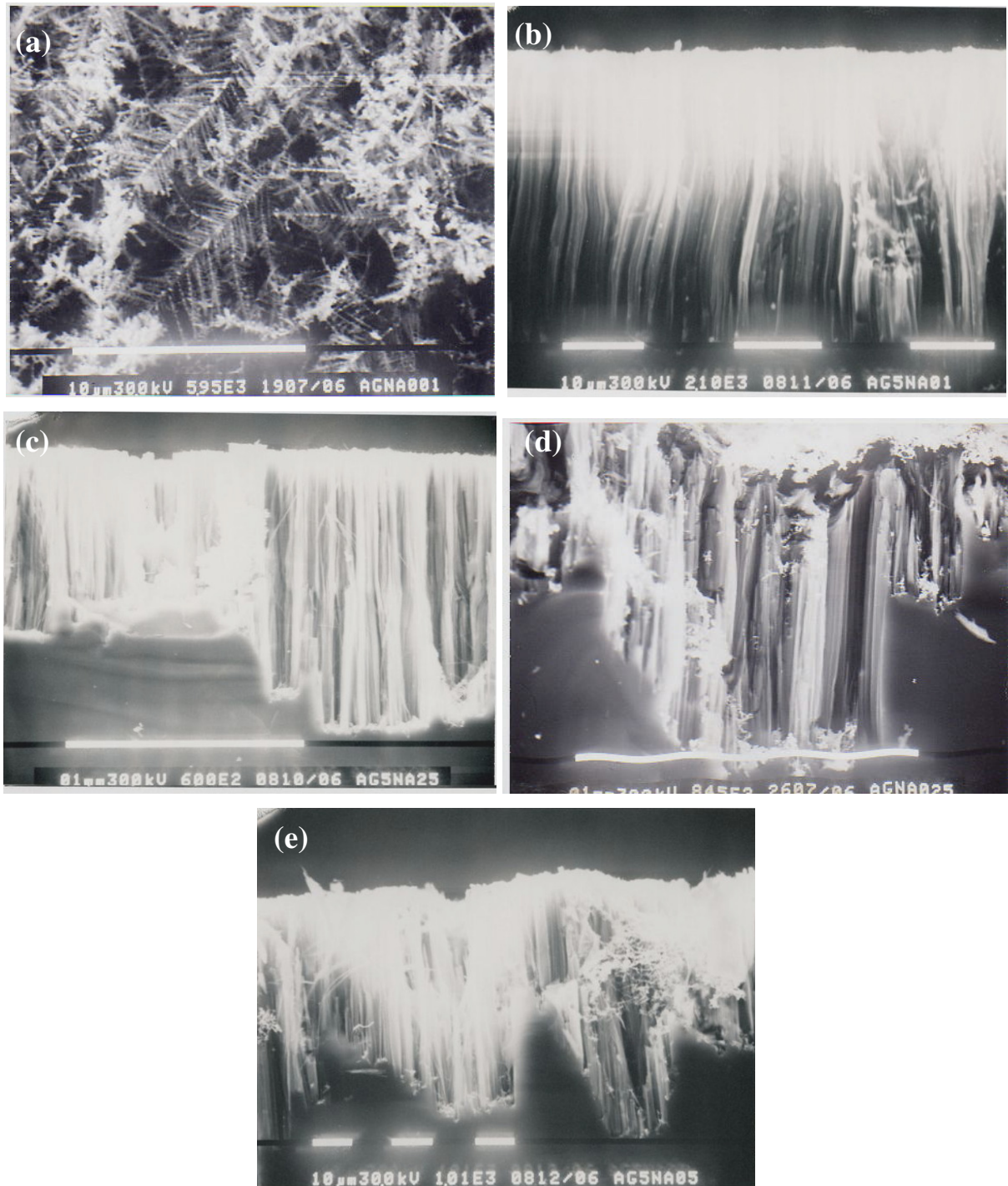


Figure IV- 2: Images MEB des échantillons de silicium type p de résistivité $100 \Omega \text{ cm}$ attaqués dans une solution aqueuse de HF (22.5 M)- AgNO_3 (0.05 M)- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.01M) ; a) en plan, b) en section. c,d) Images MEB en section d'un échantillon attaqués dans une solution aqueuse de HF (22.5 M)- AgNO_3 (0.05 M)- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.025M). e) Image MEB en section d'un échantillon attaqué dans une solution aqueuse de HF (22.5 M)- AgNO_3 (0.05 M)- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.05M). Les réactions sont effectuées à 50°C pendant 60 minutes.

IV-3 Caractérisation des nanofils de silicium

IV-3-1 Analyse par EDX

La figure (IV-3) indique que la surface de l'échantillon est couverte d'une couche de dendrites, afin de déterminer la composition de ce dépôt nous l'avons analysé par EDX, le résultat obtenu est rapporté dans la figure (IV-3). Le spectre montre que le pic le plus intense correspond à l'argent (Ag) et révèle la présence d'oxygène indiquant que la surface est oxydée.

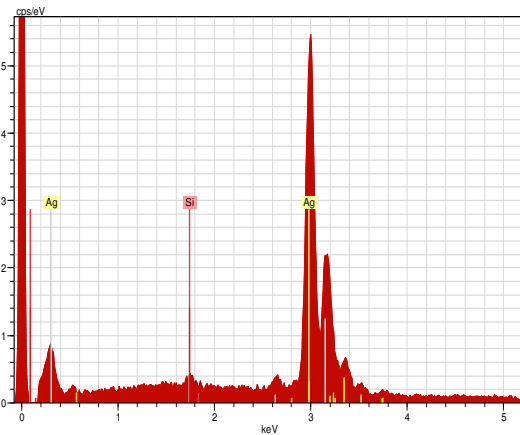
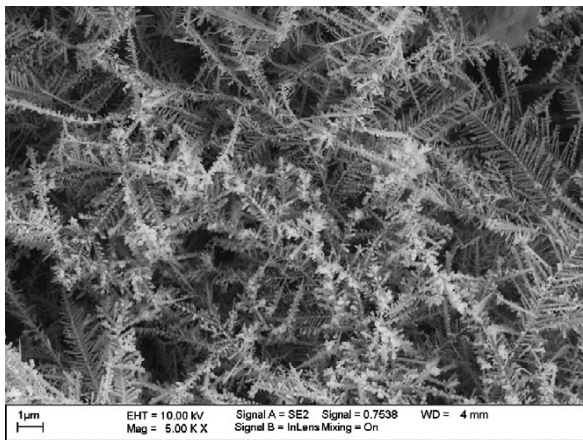


Figure IV-: image MEB d'un échantillon traité dans HF (22.5M)- /AgNO3 (0.05 M)- Na₂S₂O₈ (0.025M) à 50° C pendant 60 minutes

Figure IV-4: Spectre EDX de dendrites formés sur la surface de l'échantillon traité dans HF (22.5M)- /AgNO3 (0.05 M)-Na₂S₂O₈ (0.025M) à 50° C pendant 60 minutes

Après avoir enlevé le film d'argent on observe des nanofils de silicium comme le rapporte la figure (IV-5). Le résultat de L'analyse EDX illustré sur la figure (IV-6) confirme que les nanofils sont essentiellement composés des atomes de silicium. Un pic de faible intensité montre la présence d'oxygène dû également à l'oxydation de la surface et deux pics de faible intensité caractéristique d'Ag.

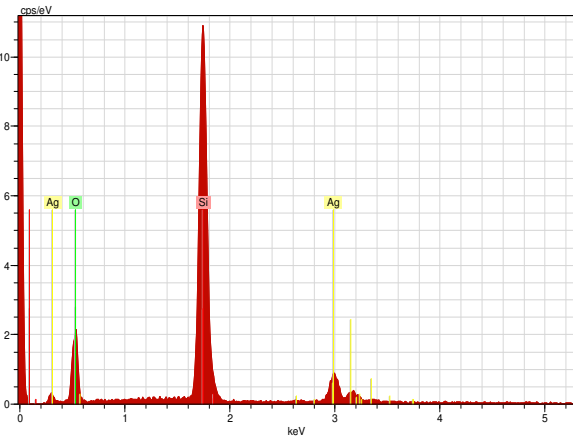
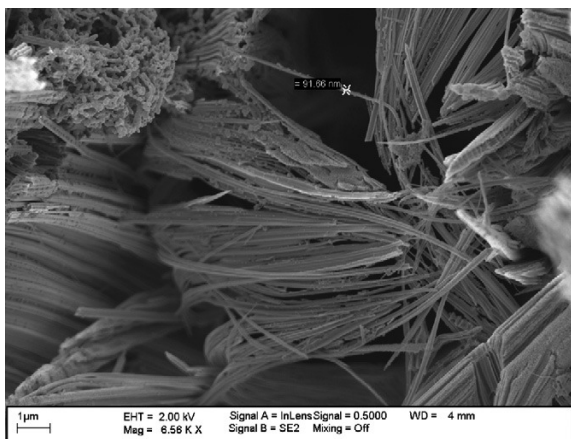


Figure IV-5: Image MEB en plan de nanofils élaborés sur un substrat de silicium de type p dans HF- (22.5M)- AgNO₃ (0.05 M)- Na₂S₂O₈ (0.025M) à 50°C pendant 60 minutes

Figure IV-6: Spectre EDX de nanofils élaborés sur l'échantillon traité dans HF- (22.5M)- AgNO₃ (0.05 M)- Na₂S₂O₈ (0.025M) à 50° C pendant 60 minutes

IV-3-2 Analyse photoluminescence

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, le silicium cristallin possède un gap interdit indirect, ce qui fait de lui un matériau non photoluminescent tandis que sous sa forme nanoporeuse, il peut émettre de la lumière dans le visible grâce aux effets du confinement quantique.

La figure (IV-7) montre que les nanofils élaborés dans la solution (HF- AgNO₃ - Na₂S₂O₈) ont une très faible intensité de photoluminescence, comparés à ceux élaborés dans la solution composée de HF et AgNO₃ (0,05M). Le pic de photoluminescence est enregistré autour de 2 électrons volt (eV). Or, on sait bien que jusqu'à présent les nanofils élaborés par la gravure chimique assistée par un métal ont un diamètre supérieur à 10 nm, en conséquence la PL observée ne peut pas être attribuée à l'effet du confinement quantique dans les nanofils, car ce dernier se produit pour un diamètre de nanocristallites inférieur à 7 nm. Cependant, elle peut être attribuée aux nanostructures probablement formées sur les parois des nanofils, ce qui n'est pas le cas en présence de Na₂S₂O₈ dans la solution d'attaque.

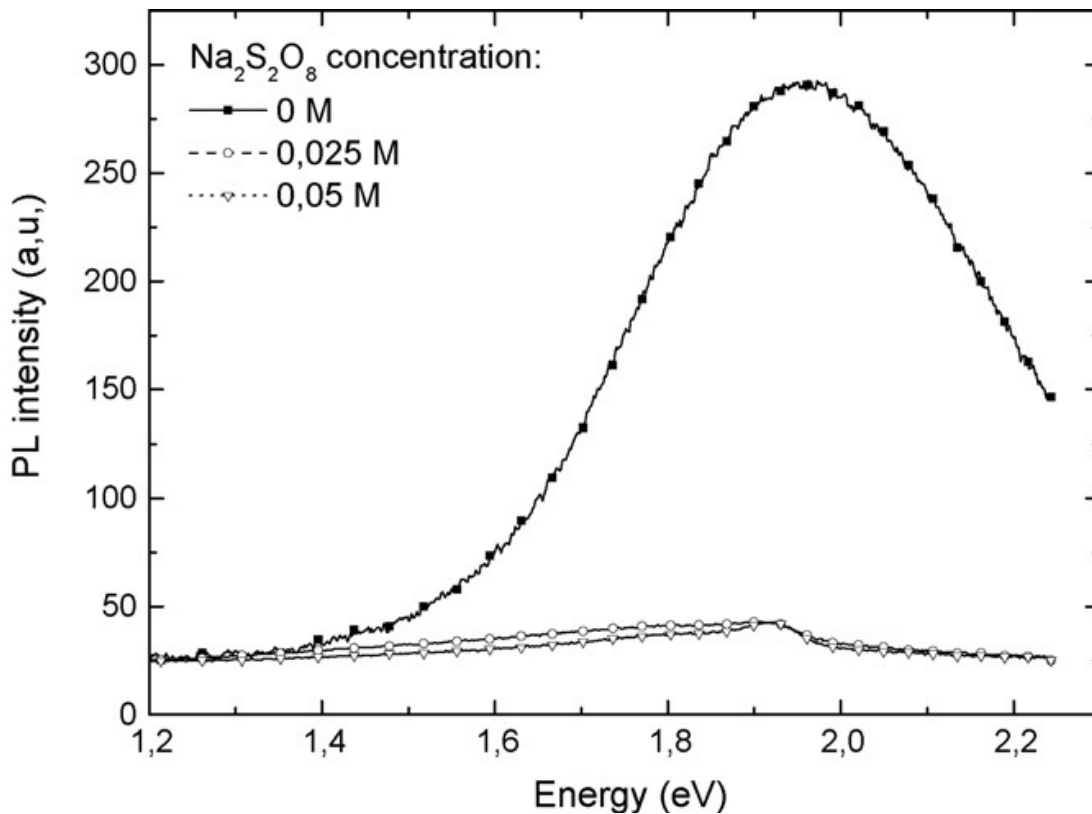


Figure IV-7: spectre de photoluminescence d'une couche de nanofils élaboré dans HF (22.5 M)- AgNO₃ (0.05 M)/ Na₂S₂O₈ (xM) à 50 °C pendant 60 minutes. La valeur de x est indiquée sur la figure.

IV-4 Porosification des nanofils du silicium

Les nanofils du silicium obtenus par la gravure chimique assistée par un métal ne montrent pas de photoluminescence en raison de leur diamètre qui est supérieur à 7 nm. Plusieurs études ont été menées dans le but d'améliorer leur photoluminescence en diminuant leur diamètre, soit en variant les différents paramètres de synthèse ou par oxydation thermique [5-6].

Au cours de la première partie de ce chapitre on a étudié les propriétés de photoluminescences des nanofils du silicium élaborés par la gravure chimique dans la solution HF-AgNO₃, nous avons observé une très faible émission qu'on a attribuée à la présence de nanostructures sur les parois des nanofils. Nous avons également constaté que l'ajout de Na₂S₂O₈ n'a pas amélioré la PL des nanofils. En se basant sur cette hypothèse on est parti à la recherche d'autres oxydants qui nous permettront la nano-structuration des parois des nanofils et l'amélioration de leurs photoluminescences.

Dans cette partie on exposera les résultats obtenus en utilisant une solution contenant l'HF et le trichlorure de Fer (FeCl₃). On a procédé par deux étapes, la première consiste en élaboration de nanofils sur le silicium type p d'orientation cristallographique (100) dans une solution HF (8.15M) - AgNO₃ (0.05M) à 50 °C pendant 3 minutes. Dans la deuxième étape on procédera à la gravure chimique des nanofils dans un mélange HF (8.15M)- FeCl₃ (1M) avec un rapport de volume (1:1). La manipulation est effectuée à température ambiante pendant 5, 30 et 60 secondes. Afin de fixer les conditions opératoires nous avons fait varier plusieurs paramètres tels que la concentration de FeCl₃, la concentration d'HF, le rapport des volumes et le temps de réaction et les meilleurs résultats sont obtenus dans les conditions citées ci - dessus.

IV-4-1 Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assisté par l'argent

La figure (IV-8a) illustre une image MEB d'une vue en plan d'un échantillon ayant subi une gravure chimique assistée dans une solution aqueuse de HF (8.15M) - AgNO₃ (0,05 M) pendant 3 minutes à 50°C, suivi d'un traitement dans l'acide nitrique qui nous a permis d'enlever le dépôt d'argent. Elle montre une surface couverte d'une couche de nanofils distribuée d'une manière uniforme. La vue en coupe (figure (IV-8b)) confirme la formation des nanofils. Elle expose une couche de nanofils bien alignés et perpendiculaires à la surface, leurs longueur est de 1,33 µm.

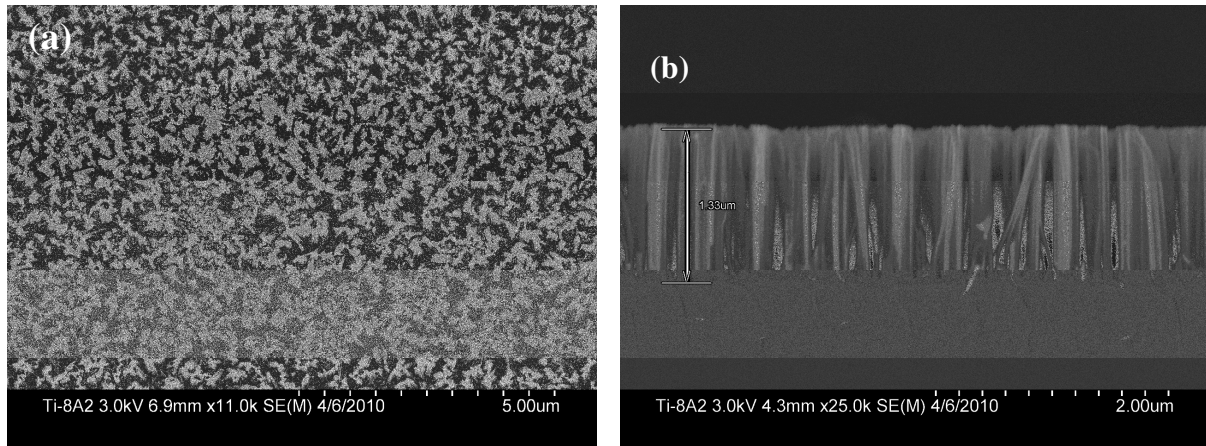


Figure IV- 8: Images MEB d'un échantillon du silicium type p de résistivité 100 Ω cm attaqués dans une solution aqueuse d'HF (8.15 M) - AgNO₃ (0.05 M), à 50 °C pendant 3 minutes ; a) en plan, b) en section

IV-4-2 Gravure chimique des nanofils de silicium dans une solution HF-FeCl₃

Dans cette partie de notre travail, nous avons procédé à la prosification des parois des nanofils (élaborés plus haut) dans une solution chimique composée d'HF (8.15) et de FeCl₃ (1M) (HF 1vol: FeCl₃1 vol).

Sur la figure (IV-9a) qui représente la vue en plan d'un échantillon ayant subi la gravure pendant 5 secondes (partie droite de l'image), on observe que les nanofils se collent et s'agglomèrent au sommet pour former des paquets. Zhang et col. [7] attribuent l'agglomération des nanofils à deux raisons: soit à la longueur excessive des nanofils, ce n'est pas notre cas, soit aux fortes forces dues aux liaisons pendantes et aux charges électrostatiques des surfaces fraîchement préparées qui provoquent des attractions mutuelles [8].

Les figures (IV-9 (b,c et d)) montrent l'évolution de la morphologie de la couche de nanofils obtenue en fonction du temps de gravure. Les figures (IV-9 (b et c)) révèlent la diminution de la densité des nanofils lorsque le temps d'attaque passe de 5 à 30 secondes. En outre, la figure (IV-9d) indique que cette densité diminue d'avantage après 60 secondes de réaction.

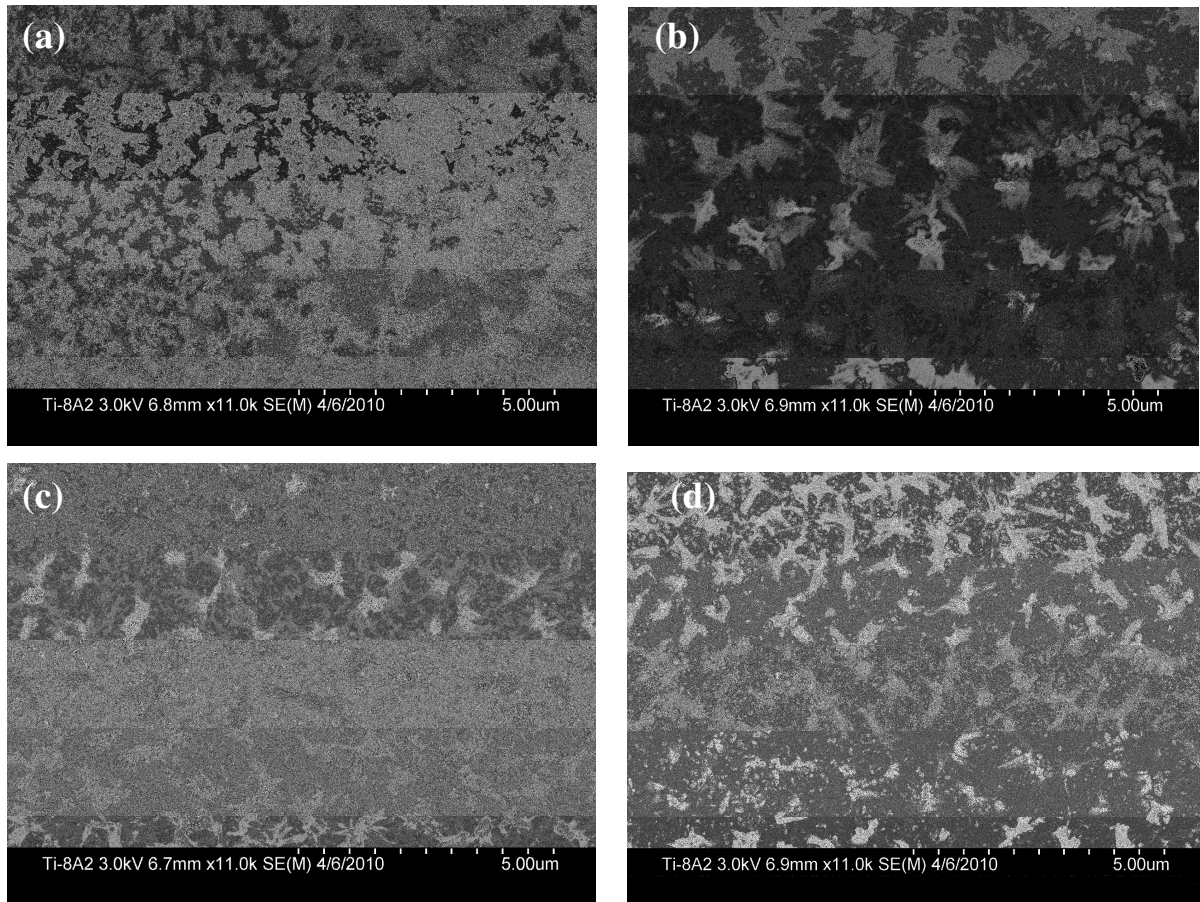


Figure IV-9: Image MEB en plan des couches de nanofils traitées dans une solution HF (8.15M)-FeCl₃ (1M) pendant: a et b) 5 secondes, c) 30 secondes et d) 60 secondes, à température ambiante.

Les vues en coupes présentées sur la figure (IV-10), montrent que les nanofils sont sous forme de paquet séparé entre eux, ce qui confirme les résultats de vue de dessus. Par ailleurs, comme l'illustre les figures (IV-10 (a, c et e)) quand on fait varier le temps d'attaque de 5 à 30 ensuite à 60 secondes, on observe la diminution de la densité des nanofils. Par contre, on ne constate pas un changement considérable dans la longueur de la couche de nanofils. On observe également sur les figures IV-10 (b et d) que les nanofils sont devenus microporeux.

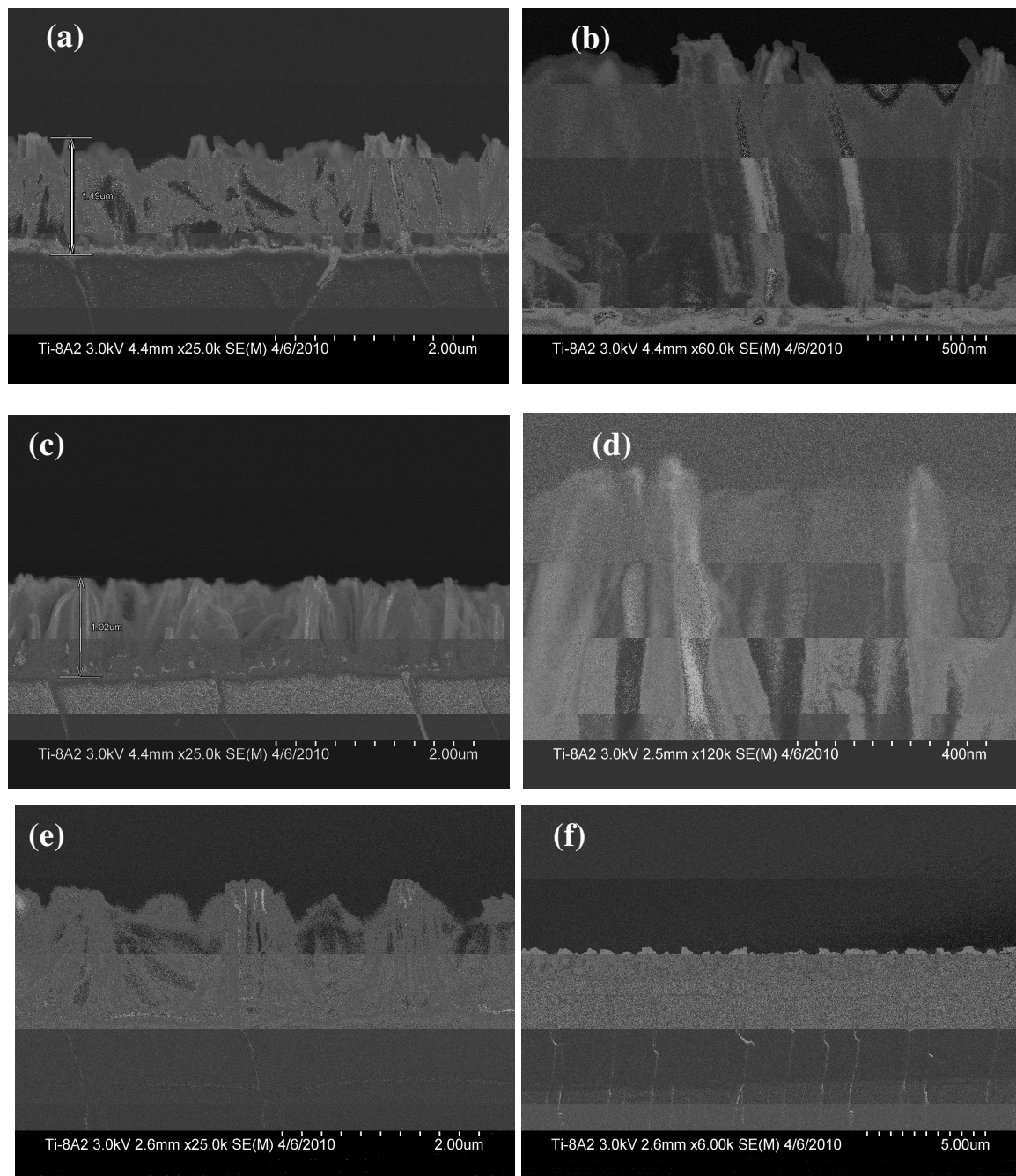


Figure IV-10: Images MEB en section des couches de nanofils traitées dans une solution HF (8.15M)- FeCl₃ (1M) pendant: a et b) 5 secondes, c et d) 30 secondes, e) 60 secondes à température ambiante.

IV-4 -3- Analyse par photoluminescence

La figure (IV-11) montre l'évolution des spectres de photoluminescence (PL) pour les trois temps de gravure. L'intensité maximale est obtenue pour un temps de gravure de 5 secondes. Il apparaît clairement que l'intensité des pics décroît lorsque le temps d'attaque augmente de

5 à 60 secondes. Par ailleurs, un léger déplacement du pic de PL vers les faibles longueurs d'ondes est observé. La couche attaquée pendant 5 secondes émet sous une lampe UV une intense lumière visible à l'œil nu, sur le spectre cette lumière est traduite par le pic intéressant qui apparaît entre au alentour de 1.9 eV, or d'après les tables de références cet intervalle correspond bien à la couleur orange. Tandis que les nanofils attaqués pendant 30 et 60 secondes présentent une luminescence jaune avec un pic situé à 2.01 eV.

Le fait que les couches poreuses élaborées sont photoluminescentes, indique que nous sommes en présence des structures nanoporeuses. La diminution de l'intensité de PL pour les temps de gravure 30 et 60 secondes est probablement engendrée par la dissolution du silicium, par conséquent la diminution de la densité des nanostructures. Elle peut être également attribuée à la diminution de la densité des nanofils, ce qui est en accord avec les observations au MEB qui ont montré que la densité des nanofils diminue quand le temps de gravure augmente.

Le déplacement de la position du pic de PL vers les faibles longueurs d'ondes lorsque le temps augmente peut être interprété par le modèle de confinement quantique [9- 10]. En effet, quand le temps de gravure augmente le diamètre des nanopores augmente, induisant ainsi la réduction de la taille des cristallites qui provoque l'élargissement de la bande interdite.

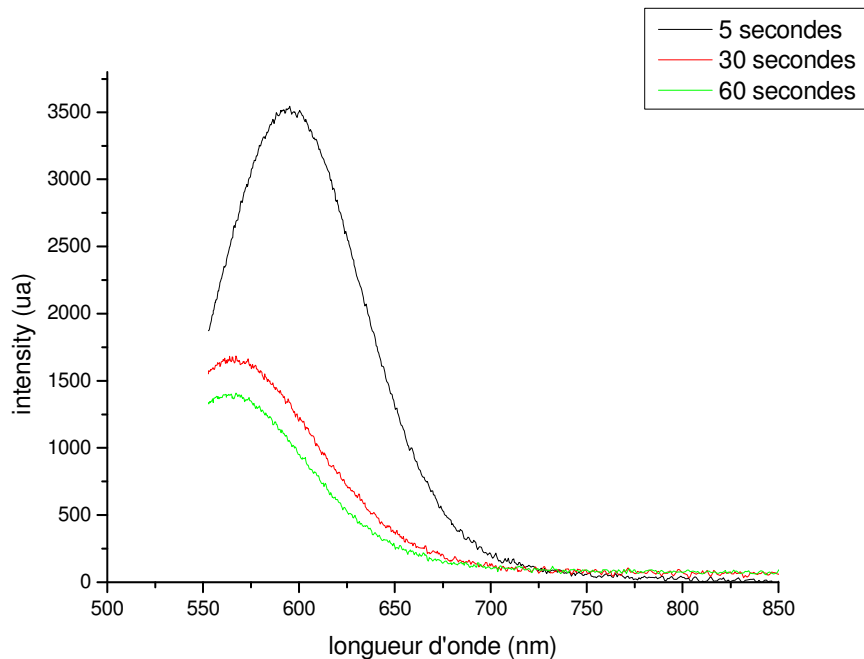


Figure IV-11: spectre de photoluminescence des couches de nanofils traité dans HF (8.15M)- FeCl₃ (1M) à température ambiante pendant x minutes. La valeur de x est indiquée sur la figure

Dans notre interprétation nous avons attribué la forte luminescence émise par les échantillons au confinement quantique qui se produit dans des nanocristallites de tailles très réduites (< 7 nm). Pour confirmer la présence de ces nanocristallites nous avons utilisé la relation (équation IV-1) établie par Delerue et cols. [11] pour le calcul de leurs diamètres moyens. Les valeurs portées sur le tableau (IV-1) montrent que l'énergie qui correspond au maximum du pic de PL est supérieure à l'énergie de gap du silicium cristallin pour les différents temps de gravure. Ceci indique un élargissement de la bande interdite, elle passe de 1.17 e V dans le silicium cristallin à 1.9 e V dans le silicium poreux après 5 secondes de réaction pour atteindre 2.01 e V au bout de 30 et 60 secondes. On constate également que la taille des nanocristallites diminue quand l'énergie du gap augmente. En conséquence, la PL observée sur nos échantillons peut être attribuée au phénomène du confinement quantique.

$$E_{PL}(d) = 1.17 + 3,73/d^{1,39} \quad (IV-1)$$

E_{PL} : Energie qui correspond au maximum du pic de PL (eV),

1.17: Energie de la bande interdite de silicium.

d: Diamètre des cristallites en nanomètre (nm).

Temps (seconde)	5	30-60
Longueur d'onde (nm)	598	565
Energie du pic (Ev)	1.9	2.01
Diamètre de cristallites (nm)	3.23	2.94

Tableau IV-1: Les valeurs estimées de la taille moyenne des nanocristallites élaborés sur les nanofils du silicium dans HF- FeCl₃.

IV-5 Discussion des résultats et mécanisme de formation des nanofils

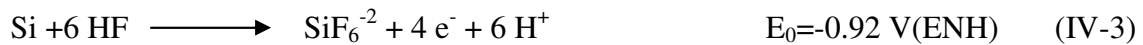
Le processus de la gravure chimique du silicium dans une solution aqueuse d'HF- AgNO₃- oxydant est expliqué par deux étapes. Le silicium va être d'abord oxydé par l'injection de trous dans sa bande de valence, ces derniers (trous) proviennent de la réduction de l'agent oxydant sur la cathode (particules d'argent). Le silicium oxydé réagit avec le HF (F⁻ et H⁺) pour former un complexe soluble dans l'eau, ainsi, la gravure s'initie et les pores se forment par la diffusion des particules d'argent qui creusent dans le substrat [1]. D'un autre côté, on a la formation des dendrites qui est probablement due au processus limité d'agrégation des particules d'argent [12]. On se référant à ces notions, nous avons pu interpréter nos résultats.

En effet, dans notre processus, on a la dissolution du silicium qui se fait au même temps avec le dépôt d'argent sur la surface. Les particules d'argent se déposent sous forme de nuclei en premier lieu, ensuite elles s'accumulent pour former des dendrites qui s'étalent d'une façon uniforme sur toute la surface.

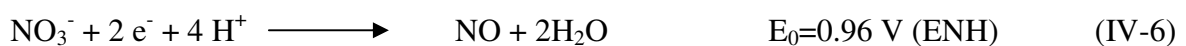
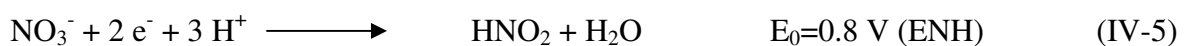
Les cations Ag^+ à proximité de la surface du silicium captent des électrons de ce dernier (silicium), en conséquence, ils se réduisent et se déposent sur la surface selon la réaction suivante (équation (IV-2)):



Puisque l'argent est plus électronégative que le silicium, les particules déposées sur la surface arrachent des électrons du silicium et deviennent chargés négativement, en effet d'autres cations Ag^+ leurs viennent dessus, il se produira ainsi un dépôt de métal sur métal, en conséquence, les nuclei se transforment en particules plus grosses. Le processus de dépôt d'argent (équation IV-2), est accompagnée par l'oxydation du silicium Si^0 en Si^{+4} la présence de F^- dans la solution permet la formation de SiF_6^{-2} (équation IV-3), d'où la dissolution du silicium au dessous des particules d'argent, ce qui induit l'augmentation de la taille des pores et explique la présence des particules d'argent au fond de ces derniers.



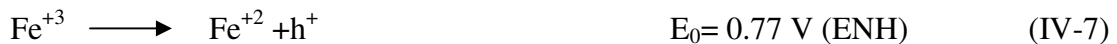
Dans cette étape, on suppose qu'une partie de nanoparticules s'accumule pour former les dendrites sur la surface [13- 12]. L'autre partie catalyse le processus de l'oxydation du silicium pour former les nanofils. Dans ce cas, la création des pores sur la surface du silicium est attribuée à la réduction de NO_3^- dans le cas des nanofils élaborés dans le mélange (HF/ $AgNO_3$). En présence de $Na_2S_2O_8$ le phénomène peut être dû à la réduction simultanée de $S_2O_8^{2-}$ et NO_3^- généré respectivement par la dissociation de $Na_2S_2O_8$ et $AgNO_3$. Les réactions de réduction (équations (IV-4), (IV-5) et (IV-6)) se fait par un transfert d'électrons de la bande de valence du silicium. Ce transfert se produit par l'intermédiaire des particules d'argent grâce à la faible barrière d'énergie à l'interface Ag/Si. Les réactions de réduction sont les suivantes:



Quand la densité de pores augmente, il se produit la dissolution des parois qui les séparent donc les pores se connecte pour former des nanofils. En effet, comme reporté précédemment la vitesse de gravure influe considérablement sur la morphologie et la structure de la couche poreuse, elle peut passer d'une couche de nanofils bien alignés à une couche de pores qui propagent dans toutes les directions [4-14]. Il est important de noter, que dans notre étude l'augmentation de la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ n'a pas modifié la forme des pores, quoique les pores obtenus dans la solution $\text{HF-AgNO}_3\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ne sont pas aussi alignés que ceux obtenus dans la solution HF-AgNO_3 . Probablement dans nos conditions expérimentales la forme des pores est imposée par les nanoparticules d'argent qui se sont déposées sur la surface très proche l'une à côté de l'autre.

D'après la réaction (IV-4), le nombre de trous injectés dans la bande de valence du silicium qui correspond au nombre d'électron arrachés du silicium augmente avec la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. En conséquence, on aura une oxydation excessive du silicium, ce qui explique l'augmentation de la vitesse de la gravure lorsque la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans la solution augmente. Nous avons aussi constaté que l'interface entre le substrat et le silicium gravé devienne rugueuse.

Dans le cas de la gravure en présence de FeCl_3 , le mécanisme de dissolution peut être également interprété par deux processus qui se déroule simultanément; la réduction des ions Fe^{+3} (équation IV-7) qui proviennent de dissociation de FeCl_3 et l'oxydation du silicium (équation IV-3). Le potentiel électrochimique du couple $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ est supérieur à l'énergie de la bande de valence du silicium. En effet les ions Fe^{+3} arrachent des électrons de la bande de valence pour ce réduire en Fe^{+2} (équation IV-7) et les atomes du silicium deviennent chargées positivement et se dissolvent en présence de HF dans la solution. La porosification des nanofils peut être favorisé par la présence d'une zone déplétée (appauvris en électrons) formée sur les parois des nanofils au cours de leur synthèse.



IV-6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons démontré que les nanofils de silicium peuvent être élaborés par la gravure chimique assistée par l'argent sur des substrats du silicium de type p d'orientation cristallographique (100) dans une solution composée de ($\text{HF}/\text{AgNO}_3 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

à 50°C. Il a été remarqué que la couche de nanofils reste alignée même en présence de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Par contre on a constaté que l'interface devient rugueuse quand on augmente la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. On a constaté également que le taux de dissolution du silicium augmente avec la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Il a été observé une très faible émission de photoluminescence par les couches de nanofils élaborées en présence de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. En effet, il paraît que la présence de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ne favorise pas la formation des nanopores sur les parois des nanofils. Dans le but d'améliorer la photoluminescence des nanofils nous avons consacré une partie de ce chapitre à la nanostructuration des nanofils en utilisant toujours la gravure chimique assistée des ions métalliques. Pour cet effet nous avons utilisé le FeCl_3 comme agent oxydant, effectivement nous avons remarqué que les parois des nanofils sont devenues nanoporeux. Nous avons constaté également que la densité des nanofils diminue quand le temps de gravure augmente. Concernant le spectre de photoluminescence nous avons enregistré une très forte émission dans le domaine du visible, cette luminescence diminue et subit un déplacement vers des valeurs de longueurs d'ondes plus petites lorsque le temps d'attaque augmente.

Références bibliographiques

- [1] R. Douani, K. Si-Larbi, T. Hadjersi, N. Megouda, A. Manseri, *Phys. Stat. Sol (a)* 205 (2) (2008) p. 225.
- [2] K. Tsujino, M. Matsumura, *Adv. Mater.* 17 (2005) p. 1045.
- [3] K. Tsujino, M. Matsumura, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) p.C193.
- [4] K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S.T. Lee, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 16(2006) p. 387.
- [5] Y. F. Zhang, Y. H. Tang, H. Y. Peng, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) p.1842.
- [6] N. Fukata T. Oshima, K. Murakami, T. Kizuka, T. Tsurui and S. Ito, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) p.213112.
- [7] M. L. Zhang, K. Q. Peng, X. Fan, J. S. Jie, R. Q. Zhang, S. T. Lee, N. B. Wong, *J. Phys.Chem. C* 112 (2008) p.4444.
- [8] Nacera MEGOUDA, « Elaboration et caractérisation de nanostructures de silicium par gravure chimique assistée par un métal : application en photocatalyse ». Thèse de Doctorat de l'Université de Tizi Ouzou ((2012).
- [9] G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn and V. Paillard. *Physical Review B* 62 (23) (2000) p.15942.
- [10] N. Yamamoto and H. Takai, *Electronics and Communications in Japan, Part 2*, 83(10) (2000) p.17.
- [11] Gilles LEDOUX, « Etude de la photoluminescence du silicium nanocristallin : « Application astrophysique à l'Emission Rouge Etendue ». Thèse de Doctorat de l'école Centrale de Lyon (1999).
- [12] T.A. Witten Jr., L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) p.1400.
- [13] T. Qiu, X.L. Wu, Y.F. Mei, G.J. Wan, Paul K. Chu, G.G. Siu, *J. Cryst. Growth* 277 (2005) p.143.
- [14] K. Peng, Y. Yan, S. Gao, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) p.127.

*Chapitre V: Elaboration de nanofils sur
le silicium amorphe ($\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$)*

V-1 Introduction

Plusieurs études ont montré que la synthèse des nanofils du silicium est affectée par les conditions expérimentales [1-2-3-4-5-6]. Peng et col. ont élaboré des pores bien droits par une gravure chimique effectuée dans une solution HF/Fe (NO₃)₃ en présence des particules d'argent ou d'or préalablement déposées sur la surface [7]. Ils ont aussi abouti à des nanofils sur le silicium monocristallin dans une solution HF/AgNO₃ [8]. Depuis cette découverte, cette technique a attiré une grande attention pour la grande importance que présente les nanofils dans plusieurs applications tels que; les cellules solaire, les capteurs de gaz, les matériaux thermoélectriques, des substrats de haute sensibilité pour les bio-capteurs [9-10-11-12-13-14]. Cependant, les tentatives de formation de nanofils sur des couches du silicium amorphe sont extrêmement rares, quoique l'utilisation de telles couches puisse présenter beaucoup d'avantages pour les applications citées précédemment [15]. Elles peuvent être déposés sur une grande variété de substrats pour élaborer des surfaces avec de grandes superficies, en plus de ça le dépôt du silicium amorphe est moins coûteux comparé au substrat du silicium monocristallin. Pour cette raison, plusieurs chercheurs se sont intéressés à la fabrication de couches poreuses photoluminescentes sur le silicium amorphe. Cependant, la préparation de nanofils sur le $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ en utilisant le procédé Ag-assisted electroless etching, n'a pas été reportée jusqu'à maintenant [16].

Dans ce chapitre nous avons élaboré des nanofils sur des couches minces du silicium amorphe $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ par gravure chimique dans une solution HF-AgNO₃. On a étudié par la suite l'effet de temps, la concentration de l'agent oxydant et le taux du carbone dans les couches amorphes sur la morphologie des couches poreuse.

V-2 Elaboration de nanofils sur le silicium amorphe hydrogéné $a\text{-Si : H}$ par gravure chimique assisté par l'argent

Au cours de ce travail nous avons constaté que le type de dopage influe considérablement sur le mécanisme de la gravure chimique assistée par un métal. On appliquant le procédé sur des couches de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ dopés au phosphore (type n) on a observé une gravure très lente pour former à la fin des pores superficiels. Par contre, dans le cas des couches de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ dopées au bore (type p) la gravure était très rapide et la couche amorphe se dissout juste après son immersion dans la solution d'attaque (HF /AgNO₃). Ce qui signifie que le type de dopage

influe considérablement sur le mécanisme de dissolution. Dans la suite nous ne présenterons que les résultats obtenus sur les couches non dopées.

V-2-1 Gravure dans la solution HF (8.15 M) -AgNO₃ (0,05M)

La figure (V-1) représente l'image (MEB) d'un substrat du silicium amorphe hydrogéné ($a\text{-Si:H}$) qui a subi une gravure chimique dans une solution aqueuse d'HF (8,15 M) et d'AgNO₃ (0,05M) à température ambiante suivi d'un traitement dans HNO₃ pour enlever le dépôt d'argent. Comme dans le cas du silicium cristallin les particules d'argent se déposent sur la surface simultanément avec la dissolution du silicium et forment une couche de dendrites. Les figures (V-1a, V-1c et V-1e) représentent les vues de surface des échantillons traités pendant respectivement 15, 30 et 45 secondes, elles montrent une distribution uniforme des nanofils sur la surface des échantillons, le diamètre de ces derniers est compris entre 20 et 80 nm. On constate également une légère diminution de la densité des nanofils lorsque le temps de gravure augmente. Les vues en coupe de ces échantillons représentées sur les figures (V-1b, V-1d et V-1f) montrent que les nanofils sont perpendiculaire à la surface. Peng et Cols. [17]. ont reporté que la direction des nanofils dépend de l'orientation cristallographique du substrat dans certaines conditions. Contrairement, nos résultats indiquent que les nanofils peuvent se former même sur des structures amorphes et leur direction ne dépend pas de l'ordre cristallin du substrat. La longueur des nanofils est d'environ 480 nm pour un temps d'attaque qui est 15 secondes, elle augmente pour atteindre 1.06 μm après 30 secondes de traitement comme l'illustre les vues en section figures (V-1b, V-1c). La figure (V-1f) qui représente la vue en coupe d'un échantillon gravé pendant 45 secondes montre que la longueur des nanofils (1,75 μm) correspond à l'épaisseur de la couche amorphe.

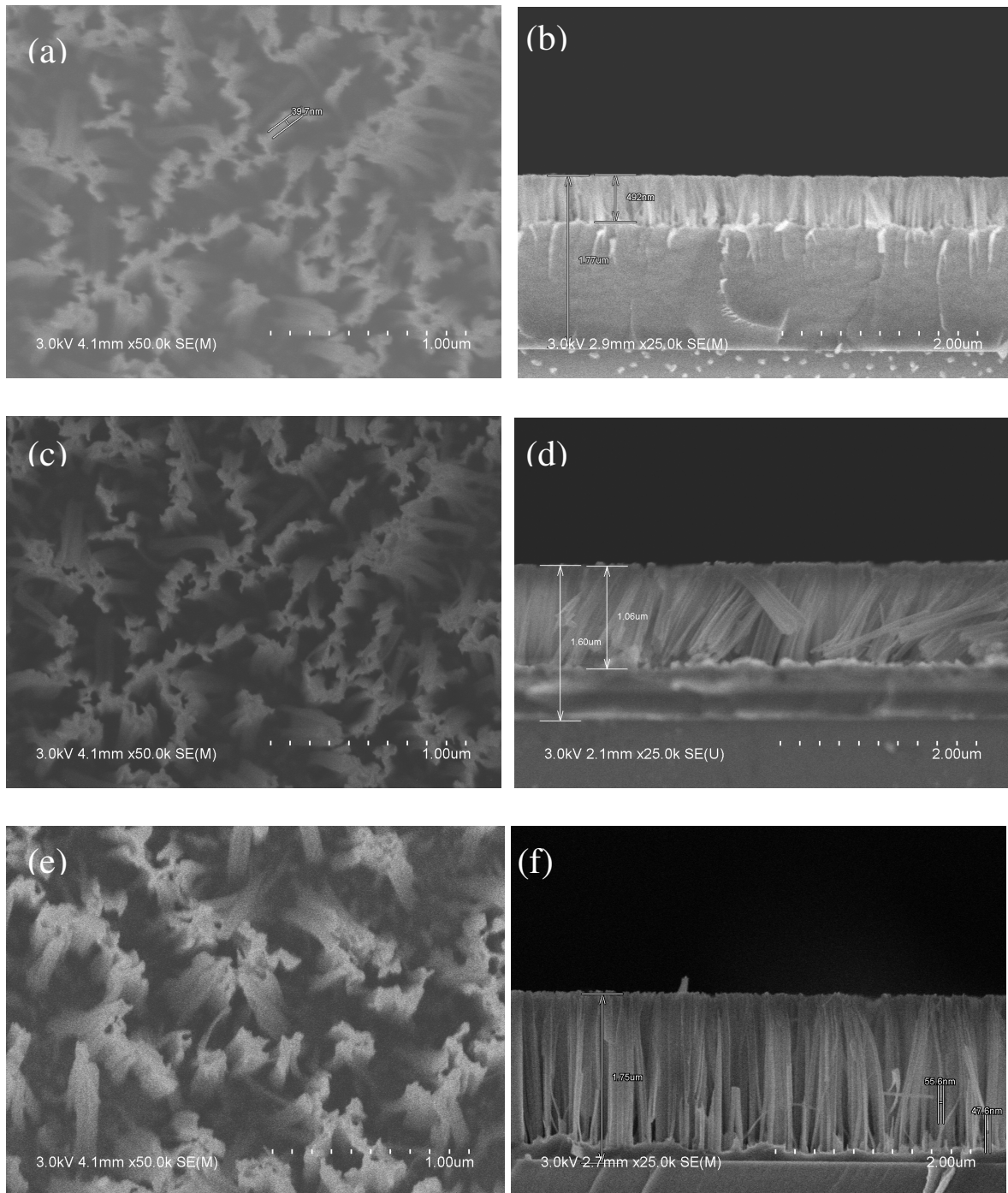


Figure V-1: Images MEB en plan (a, c et e) et en coupe (b, d et f) des échantillons de $a\text{-Si:H}$ gravés dans une solution HF (8.15M) - AgNO_3 (0.05 M) à température ambiante pendant; a, b) 15 secondes; c, d) 30 secondes; e, f) 45 secondes.

V-2-2 Gravure dans la solution HF (8.15 M) - AgNO₃ (0.025M)

Dans cette solution les échantillons ont une morphologie similaire à celle observé dans le premier cas. Sur la figure (V-2) qui représente les vues en coupes on constate que la longueur des nanofils augmente avec le temps d'attaque. En effet, elle passe de 200 à 620 nm quand le temps de réaction est varié de 15 à 60 secondes.

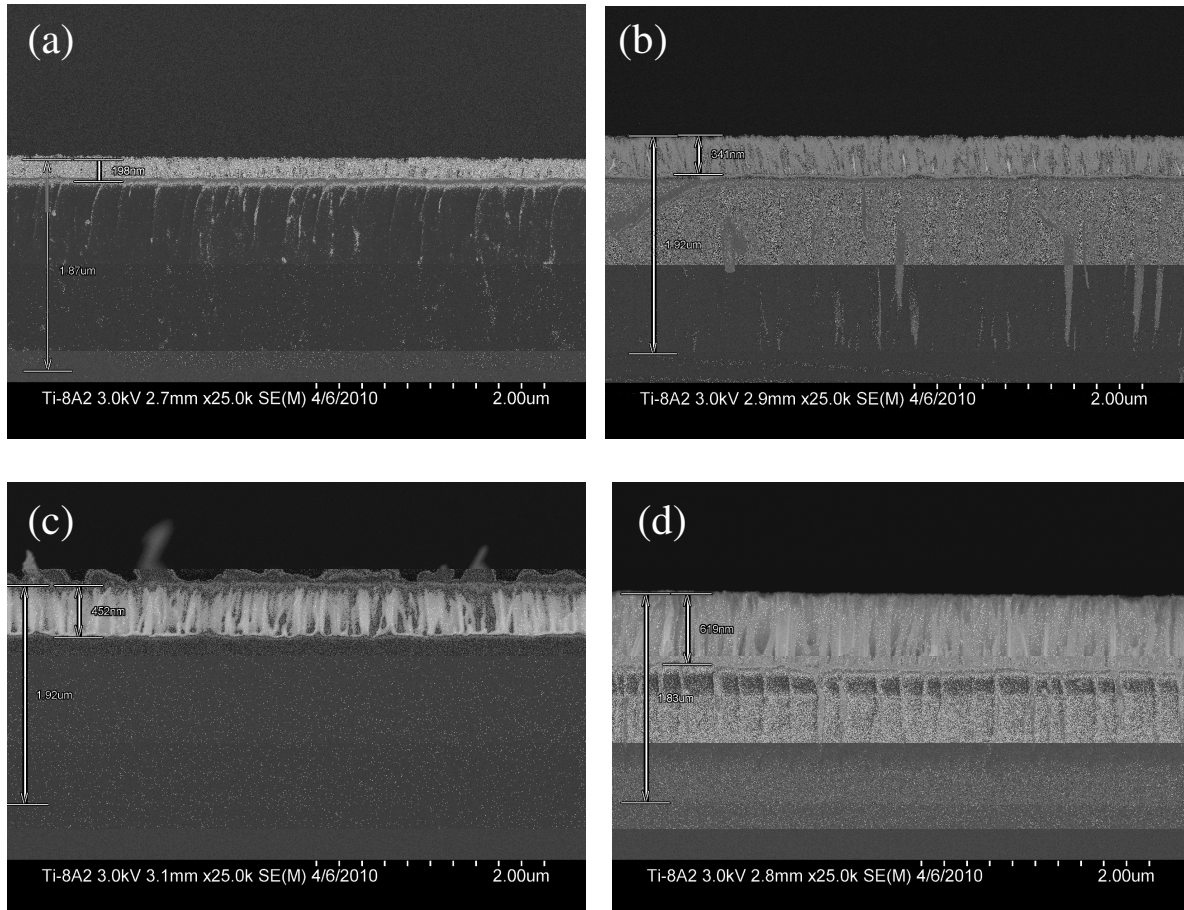


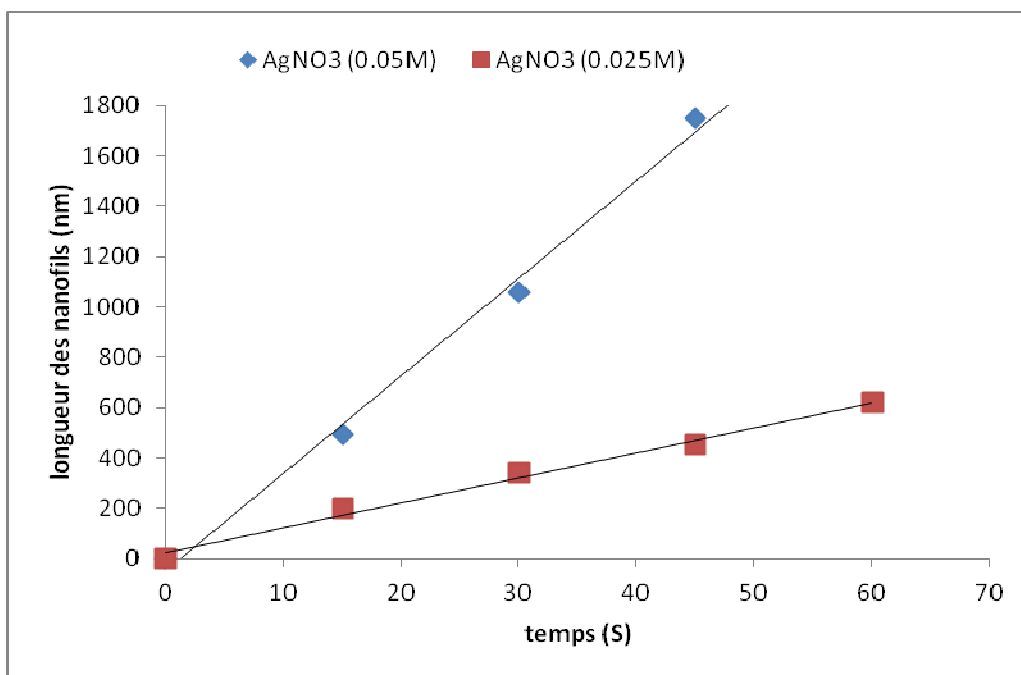
Figure V-2 : Images MEB en coupe des échantillons de $a\text{-Si:H}$ gravé dans une solution HF(8.15M) - AgNO₃ (0.025 M) à température ambiante pendant a) 15 secondes, b) 30 secondes, c)45 secondes et d) 60 secondes.

V-2-3 Effet de temps et de la Concentration d'AgNO₃ sur la longueur des nanofils

La figure (V-3) représente la variation de la longueur des nanofils (épaisseur de la couche gravée) en fonction de temps, elle montre que pour chaque temps d'attaque la longueur des nanofils élaborés dans la solution d'HF et d'AgNO₃ à 0.05M est plus importante que celle des

nanofils obtenus dans la solution moins concentrée en AgNO_3 (0.025M). Cela signifie que la vitesse de dissolution du silicium amorphe dépend de la concentration d' AgNO_3 dans la solution.

La diminution de l'épaisseur de la couche poreuse qui résulte de la diminution de la concentration d' AgNO_3 , peut être expliquée par la diminution de la quantité d'ions Ag^+ qui se dépose sur la surface des substrats sous forme de particules métalliques (Ag), qui jouent le rôle d'un catalyseur. Ainsi que la quantité d'ions NO_3^- qui jouent le rôle de l'agent oxydant.



FigureV-3: Variation de la longueur des nanofils élaborés sur le $a\text{-Si:H}$ dans (HF (8.15M)- AgNO_3 (0.05M)) et (HF (8.15 M)- AgNO_3 (0.025M)) en fonction de temps.

V-3 Elaboration de nanofils sur le silicium amorphe hydrogéné $a\text{-Si}_{0.97}\text{C}_{0.03}\text{:H}$ par gravure chimique assisté par l'argent

Dans cette partie nous avons appliqué la gravure chimique sur des couches du silicium amorphe hydrogénées et carbonées ($a\text{-Si}_{0.97}\text{C}_{0.03}\text{:H}$). L'attaque chimique est réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées dans la première partie.

V-3-1 Gravure dans la solution HF (8.15 M)- AgNO₃ (0,05M)

Juste après la gravure nous avons également constaté une surface couverte d'un dépôt métallique sous forme de dendrites, afin de l'enlever nous avons immergé les échantillons dans l'acide nitrique pendant 30 secondes.

La morphologie de la couche poreuse change sur les échantillons qui contiennent du carbone. En effet, les vues en surface illustrées sur les figures (V-4(a, b), 3(d, e) et 3 (g, h)) montrent que les nanofils élaborés sur les couches de silicium amorphe carboné $a\text{-Si}_{0,97}\text{C}_{0,03}\text{:H}$ sont penchés. Ce phénomène est probablement dû aux tensions de forces de surface, qui sont essentiellement créées pendant la gravure et le séchage, en suite les forces de van der Waals les maintient rassemblés [18]. Il est possible que quelques nanofils restent collés (indétachables), ce qui est peut être dû à l'inhomogénéité de la gravure induite par une distribution aléatoire des particules d'argent sur la surface [19]. Le diamètre d'un nanofil est d'environ 20 nm. Les vues en section (figures V-4 (c, f, i, j et k), indiquent que la longueur des nanofils augmente de 143 nm à 1,2 μm , quand le temps d'attaque passe de 15 à 90 secondes. On remarque aussi que les nanofils ne sont pas parfaitement perpendiculaire (penchés) à la surface, ce qui est en accord avec les observations en plan.

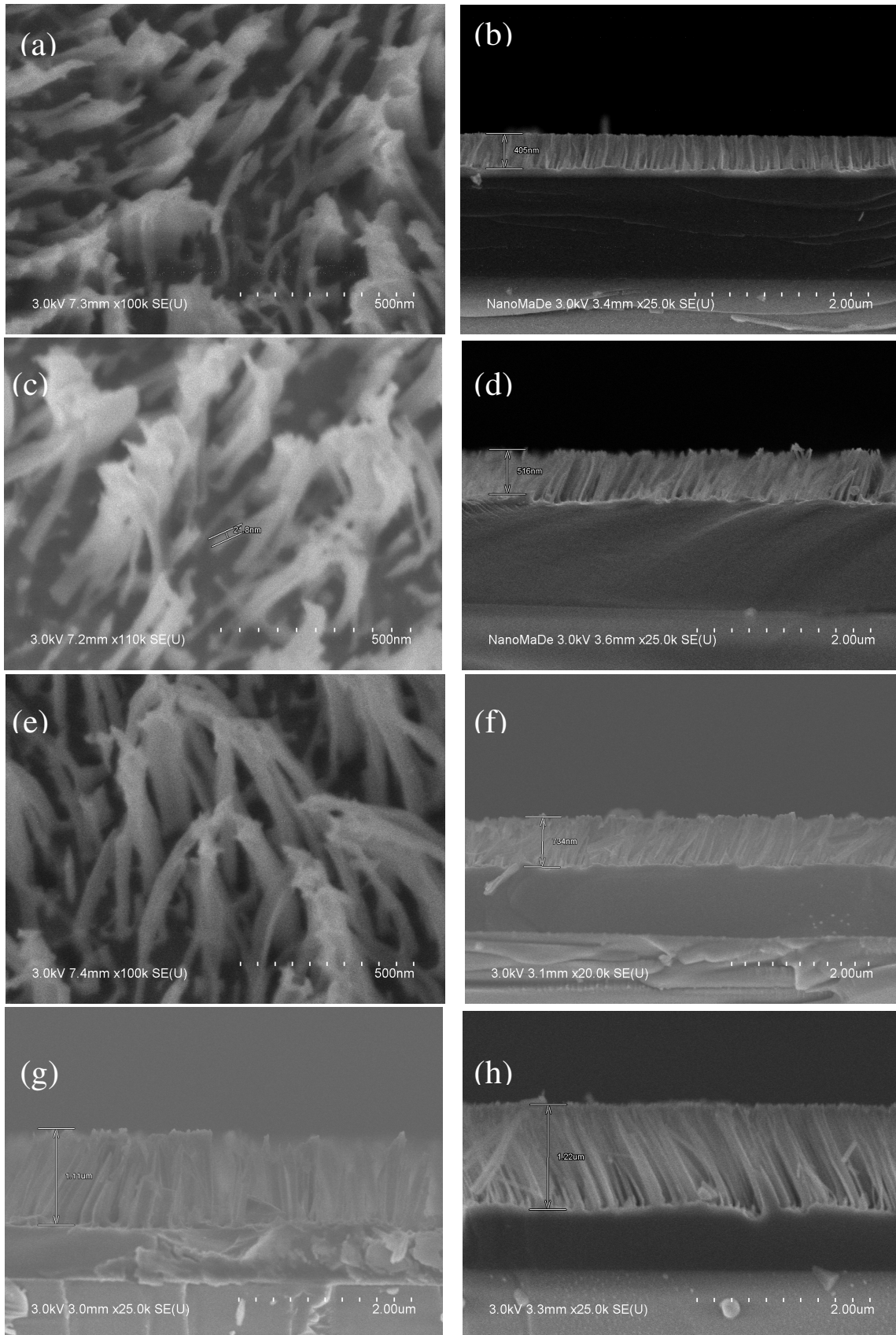


Figure V-4 : Images MEB en plan (a, c, e et g) et en coupe (b, d, f et h) des échantillons de $a\text{-Si}_{0.997}\text{C}_{0.003}\text{:H}$ gravés dans une solution HF (8.15 M) - AgNO_3 (0.05 M) à température ambiante pendant a, b) 15 secondes; c, d) 30 secondes; e, f) 45 secondes, g) 60 secondes, h) 90 secondes.

V-3-2 Gravure dans la solution HF (8.15M) -/ AgNO₃ (0,025M)

La gravure dans la solution HF (8.15 M) - AgNO₃ (0.025M) montre le même comportement observé dans la solution précédente. En effet, Les observations en plan ont montré des surfaces couvertes par des nanofils penchés, mais ils sont plus espacés (moins denses) comparés à ceux élaborés dans la première solution. Les vues en section (figure V-5), montrent que la longueur des nanofils augmente en fonction de temps d'attaque. En effet, quand le temps passe de 15 à 60 secondes, l'épaisseur de la couche des nanofils passe de 80 à 470 nm.

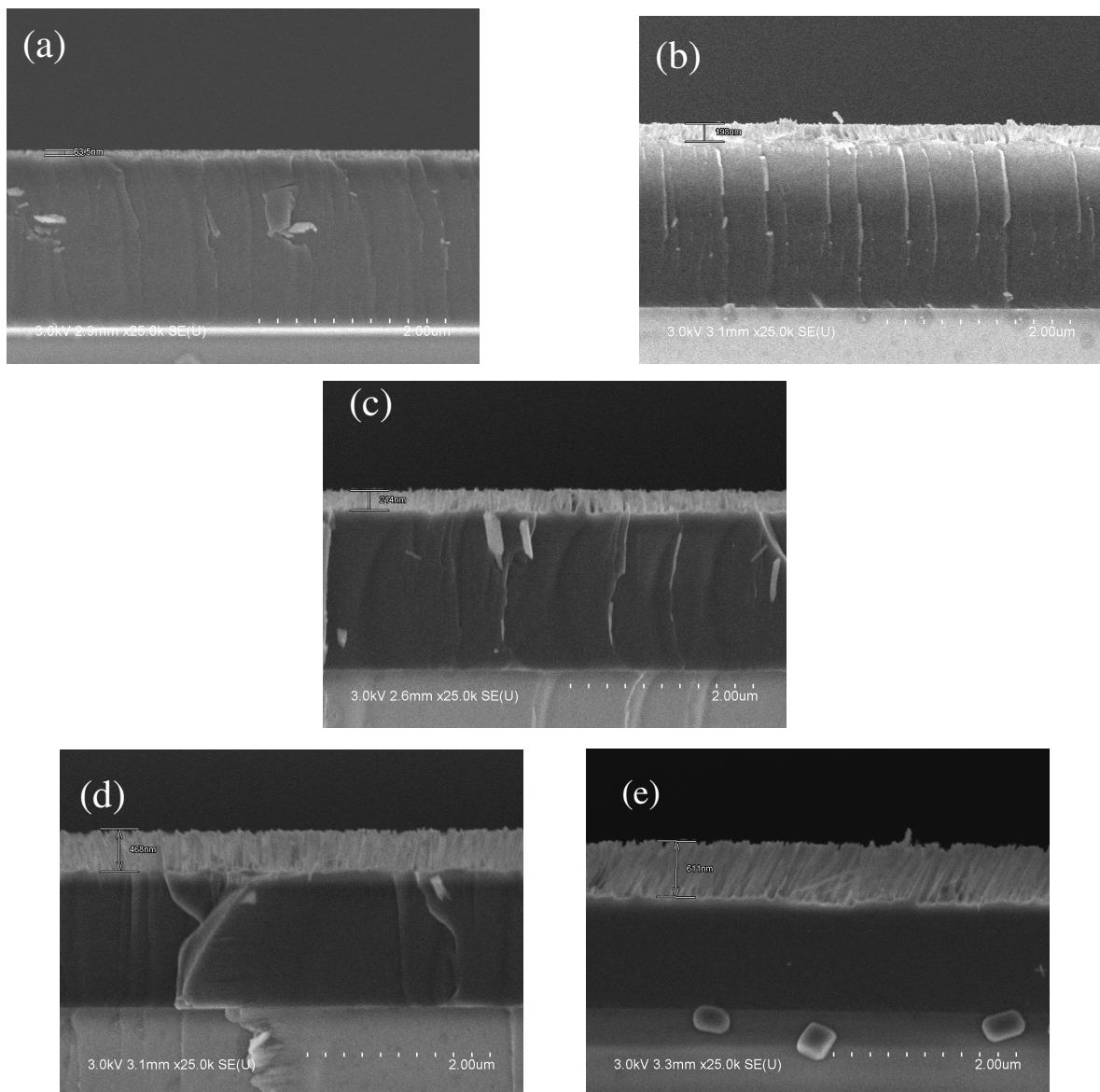


Figure V-5: Images MEB en coupe des échantillons de $a\text{-Si}_{0.97}\text{C}_{0.03}\text{:H}$ gravés dans une solution HF(8.15M) - AgNO₃(0.025M) à température ambiante pendant a)15 secondes, b) 30 secondes, c)45 secondes, d) 60 secondes, e) 90seconde.

V-3-3 Effet de temps et de la Concentration d'AgNO₃ sur la longueur des nanofils

La figure (V-6) montre que la concentration d'AgNO₃ joue un rôle important dans la dissolution du silicium amorphe carboné. En effet, on remarque que pour une même durée de gravure la longueur des nanofils élaborés dans la solution HF (8.15M) - AgNO₃ (0.05M) est le double que celle des nanofils issus de la gravure dans une solution d'HF (8.15M) - AgNO₃ (0.025M). Ce qui peut être attribuée même dans ce cas à la diminution des quantités des ions Ag⁺ et NO₃⁻ dans la solution.

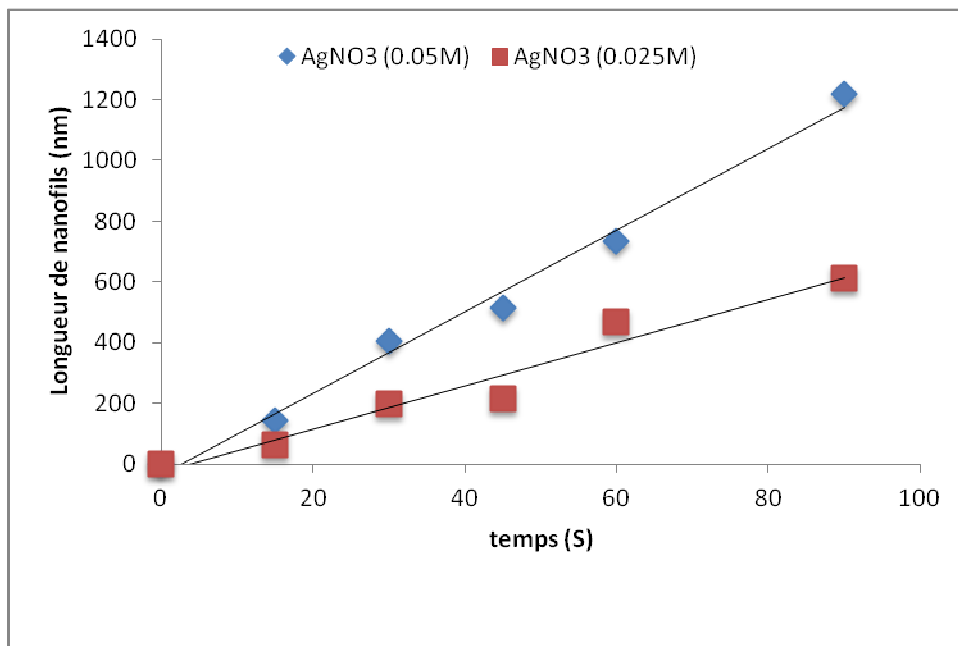


Figure V-6 : Variation de la longueur des nanofils élaborés à température ambiante sur des substrats de $a\text{-Si}_{0.97}\text{C}_{0.03}\text{:H}$ dans une solution HF(8.15M)- AgNO₃(0.05M) et HF(8.15M)- AgNO₃(0.025M) en fonction de temps.

V- 4 Elaboration de nanofils sur le silicium amorphe hydrogéné ($a\text{-Si}_{0.95}\text{C}_{0.05}\text{:H}$) par gravure chimique

Les couches amorphes étudiées dans cette partie du travail contiennent 5% de carbone. Pour ce type de couches amorphe carboné on va juste présenter les résultats obtenus dans la solution (HF (8.15M) - AgNO₃ (0.05M)), car pour l'autre concentration d'AgNO₃ (0.025 M) on a une cinétique de réaction très lente. Or, nos couches minces sont déposées sur des lames

de verres qui risquent d'être attaquées par l'acide fluorhydrique pour des temps de gravure plus long.

V-4-1 Gravure dans la solution HF (8.15 M) - AgNO₃ (0.05M)

Les vues en section représentées sur la figure (V-7) montrent que la longueur des nanofils augmente avec le temps de réaction, elle passe de 171 nm après 30 secondes pour atteindre 288 nm au bout de 60 secondes. On constate également que cette longueur a diminué comparé au cas précédents. En effet, on peut constater que l'augmentation du taux de carbone dans la couche amorphe ralentit le processus de dissolution. Les vues de surface révèlent aussi une couche de nanofils avec une faible densité.

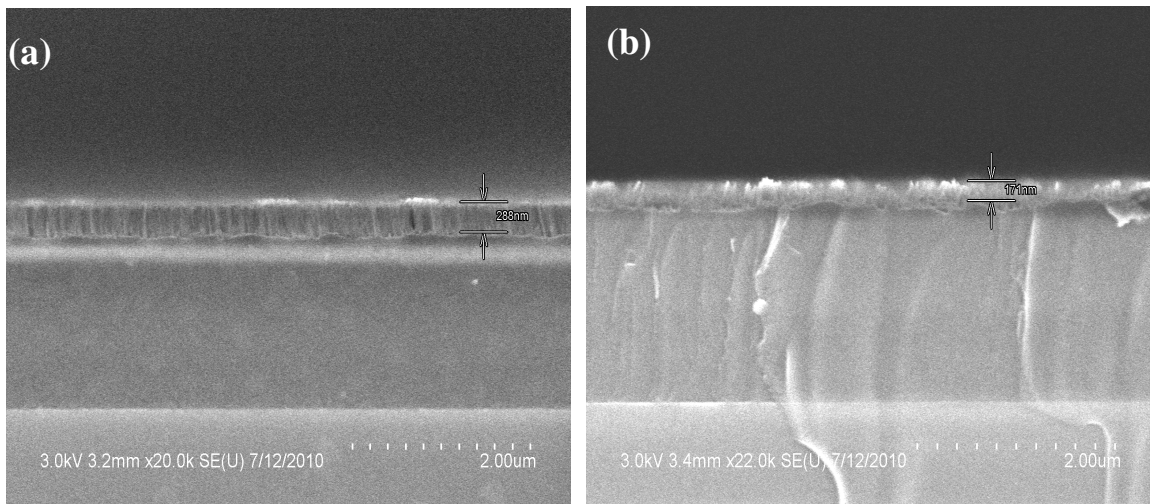


Figure V-7 : Images MEB en coupe des échantillons de $a\text{-Si}_{0.095}\text{C}_{0.05}\text{:H}$ gravés dans une solution (HF (8.15M)- AgNO₃ (0.05 M) à température ambiante pendant a) 30 secondes et b) 60 secondes

V-4-2 Effet de temps sur la longueur des nanofils

Même pour ce taux de carbone, les résultats (figure V-8) obtenus montrent une augmentation linéaire de l'épaisseur de la couche de nanofils en fonction de temps de gravure.

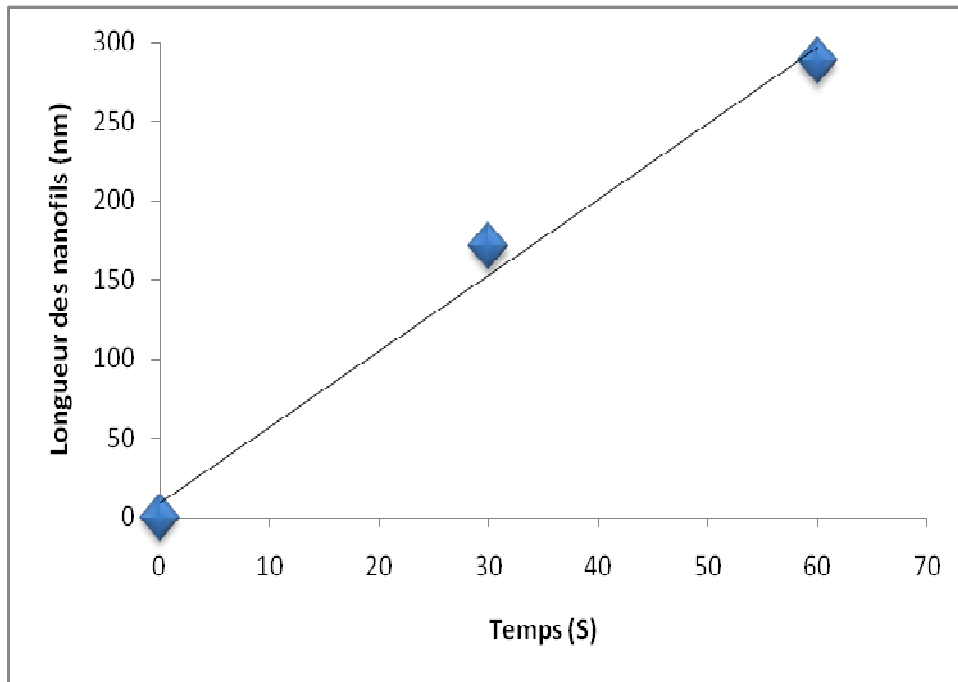


Figure V-8: Variation de la longueur des nanofils élaborés à température ambiante sur le $a\text{-Si}_{0.95}\text{C}_{0.05}\text{:H}$ dans $\text{HF}(8.15\text{M})\text{-AgNO}_3(0.05\text{M})$ en fonction de temps

V-5 Effet de temps et de taux du carbone sur la longueur des nanofils

L'effet de la présence du carbone dans les couches amorphes sur la vitesse de la gravure est illustré dans la figure (V-9). Pour les deux concentrations de AgNO_3 explorées dans notre étude on constate une cinétique de dissolution lente dans le cas des substrat $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ comparé au cas de $a\text{-Si:H}$. Les résultats montrent que la longueur des nanofils diminue quand le taux de carbone dans la couche amorphe augmente. Cela signifie que le carbone dans ralentit le processus de gravure. Ce qui peut expliquer pourquoi on n'arrive pas à obtenir des nanofils sur des substrats où le taux de carbone dépasse 5%.

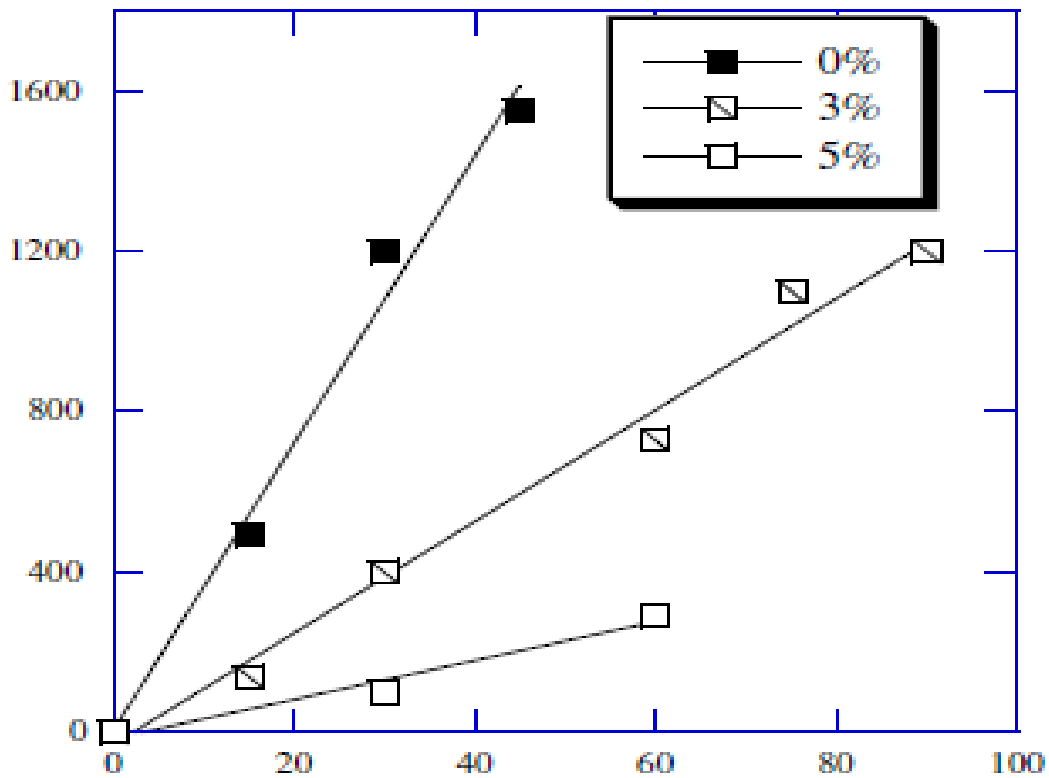
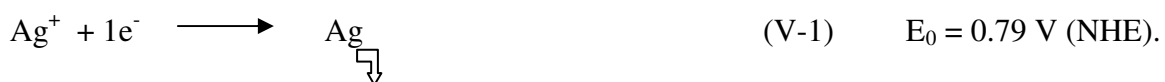


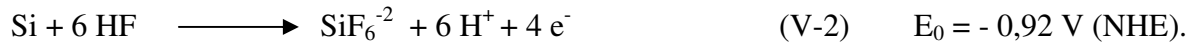
Figure V-9: Variation de la longueur des nanofils élaborés dans une solution dans HF (8.15M) - AgNO_3 (0.05M) en fonction de temps pour les différents taux de carbone

V-6 Mécanisme de formation des nanofils sur le silicium amorphe a-Si: H

La gravure chimique de silicium amorphe hydrogéné a-Si:H dans une solution HF/ AgNO_3 peut être expliquée par un modèle similaire à celui proposé pour le silicium cristallin. Dans une première étape on a la réduction des cations Ag^+ (équation (V-1)) en arrachant des électrons de la bande de la valence du silicium, pour ce déposé à la surface du substrat sous forme de particules qui vont jouer le rôle des cathodes locales. En conséquence, les atomes du silicium au dessous des particules d'argent sont oxydés (équation (V-2)) par injection de trous dans la bande de valence (anode locale). Dans une deuxième étape il se produit la réduction de NO_3^- (équations (V-3) et (V-3')) généré de la dissociation d' AgNO_3 [20]. Ensuite, le silicium oxydé réagit avec le HF pour former un complexe soluble dans l'eau, d'où la formation de pores. Le processus est illustré par les équations suivantes:



Réaction anodique:



Réactions cathodiques (Ag):

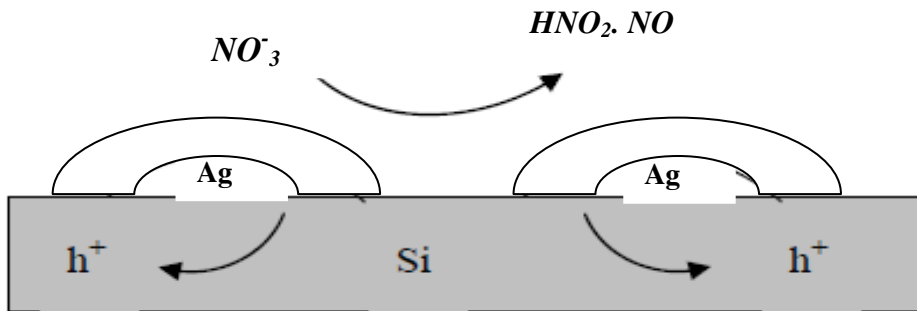
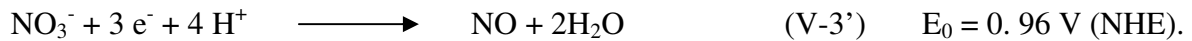
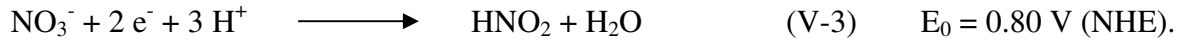


Figure V-10: illustration schématique de processus de réduction de NO_3^- sur les particules d'argent déposées sur la surface du silicium.

La formation de pores verticales de silicium est peut être due à la forte activité catalytique au dessous des particules d'Ag et à la faible barrière énergétique qui permet le transfert d'électron par injection de trous à travers l'interface Ag / a-Si [8]. Après l'oxydation et la dissolution du silicium, les particules d'argent sont censées être propulsées vers les sites anodiques par une force auto-électrophorèse [17]. Elles diffusent à l'intérieur des pores et restent au fond de ces derniers [21]. La distribution des particules d'argent sur toute la surface est l'origine de l'uniformité de la taille des nanofils. A l'opposé de l'interface d'Ag/a-Si, les murs des pores sont déplétés (appauvris en électrons), donc ils sont désavantagés pour le processus de l'oxydation et de dissolution du silicium. Cependant, ce processus concurrentiel peut probablement se produire car des trous peuvent être injectés dans les états localisés, qui est une caractéristique bien connue des semi-conducteurs amorphes [22]. Ceci induit

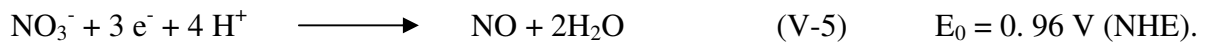
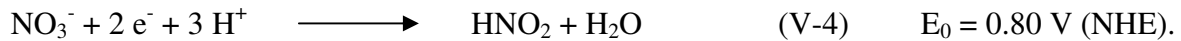
l'oxydation et la dissolution chimiques des murs minces de pore, qui participe à la formation de nanofils.

Selon les réactions (V-1, V-3 et V-3'), la concentration des trous est proportionnelle à la concentration d'AgNO₃ dans la solution, ce qui signifie que la vitesse de dissolution augmente avec sa concentration. Cela explique l'augmentation de la vitesse de la gravure (etching) quand la concentration d'AgNO₃ passe de 0,025 à 0,05 M.

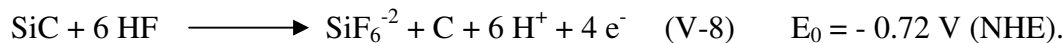
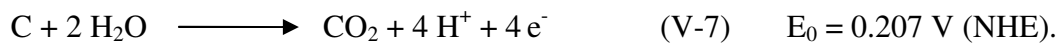
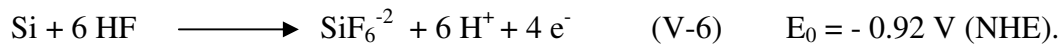
V-7 Mécanisme de formation des nanofils sur le silicium amorphe carboné a-Si_{1-x}C_x: H

De la même manière on peut expliquer le mécanisme de la gravure chimique de (a-Si_{1-x}C_x: H), quand les échantillons sont immergés dans la solution HF /AgNO₃ et comme l'argent est plus électro-négatif que le silicium et le carbone, les cations Ag⁺ arrachent des électrons du Si et du C et se déposent sur la surface (equation V-1).

Les ions NO₃⁻ se réduisent selon les réactions suivantes



Les électrons utilisés dans les réactions (V-4) et (V-5), parviennent de l'oxydation du silicium et probablement de l'oxydation de carbone pour produire des espèces solubles SiF₆⁻² et le CO₂ selon les équations suivantes:



Bien qu'aucune mesure gravimétrique avec exactitude ne puisse être réalisée, il semble que la présence du carbone réduit le taux de la gravure chimique assistée par métal. La comparaison des potentiels d'oxydoréductions des couples SiF₆⁻²/Si et C/CO₂ (équations (V-7) et (V-8)) montre en effet que la dissolution chimique du carbone est considérablement moins favorable que celle du silicium, ce qui a été confirmé par solomon et col. [23] qui ont mis en évidence la dissolution sélective du silicium lors d'une anodisation électrochimique effectuée sur des substrats de a-Si_{1-x}C_x: H. En outre, la réaction (V-8) indique que la stabilité du Si-C est intermédiaire entre celle du Si-Si et le C-C. Ceci indique que la gravure chimique de silicium amorphe carboné est thermodynamiquement moins favorable que celle du silicium amorphe hydrogéné (a:Si:H). En plus, le gap énergétique de a-Si_{1-x}C_x: H est plus grand que

celui du a-Si : H. Par conséquent, le bord de la bande de valence se trouve à une énergie plus profonde, rendant l'injection de trou à partir de l'Ag moins favorable. Ceci signifie que les raisons cinétiques aussi bien que thermodynamiques font de la présence du carbone un ralentisseur du processus de la gravure chimique assisté par l'argent. Ceci peut expliquer pourquoi les nanofils élaborés sur le a-Si_{1-x}C_x:H sont plus courts comparés à ceux obtenus sur les couches de a-Si : H.

La diminution de la densité et le diamètre des nanofils qui s'est produite lors de la gravure chimique du a-Si_{1-x}C_x:H, peut être attribué à la vitesse d'injection de trous dans la bande de valence qui est limitée par la densité des états dans la bande interdite qui augmente avec l'incorporation du carbone dans a-Si_{1-x}C_x:H [22]. En conséquence, la dissolution concurrentielle qui se produit sur les murs des pores peut être favorisée quand le temps de gravure augmente.

V-8 Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié la gravure chimique assistée par les particules d'argent sur le silicium amorphe hydrogéné et ces alliages carbonés (a-Si_{1-x}C_x:H), dans une solution composée de HF et AgNO₃ à température ambiante. Nous avons montré que des nanofils de silicium amorphe peuvent être rapidement et facilement formés avec ce procédé. En effet, il a été observé que la longueur des nanofils augmente avec le temps de la réaction et la concentration d'AgNO₃ dans la solution. Nous avons constaté également que la longueur, le diamètre et la densité des nanofils diminuent avec l'augmentation de la concentration du carbone dans la couche amorphe. Ce qui peut être attribué à la présence des liaisons Si-C qui ralentissent la dissolution du silicium d'où une vitesse de gravure plus lente. En outre, nous avons remarqué que le taux de carbone dans les couches amorphes est un facteur déterminant dans la formation de nanofils par la gravure chimique, car on n'a pas pu élaborer des nanofils sur des échantillons dont le taux de carbone dépasse 5%.

References bibliographiques

- [1] K.Q. Peng, Y.J. Yan, S.P. Gao, J. Zhu, *Adv. Mater.* 14 (2002) p. 1164.
- [2] T. Qiu, X.L. Wu, G.G. Siu, P.K. Chu, *J. Electron. Mater.* 35 (2006) p. 1879.
- [3] K.Q. Peng, Z.P. Huang, J. Zhu, *Adv. Mater.* 16 (2004) p. 73.
- [4] S.L. Cheng, C.H. Chung, H.C. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) p. D711.
- [5] N. Megouda, T. Hadjersi, G. Piret, R. Boukherroub, O. Elkechai, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) p.6210.
- [6] M.L. Ahang, K.Q. Peng, X. Fan, J.S. Jie, R.Q. Zhang, S.T. Lee, N.B. Wong, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 4444.
- [7] K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y.Wu, H. Fang, Y. Xu, S.T. Lee, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) p. 387.
- [8] K. Peng, H. Fang, J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. Yan, S.T. Lee, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) p.7942.
- [9] H.D. Um, J.Y. Jung, H.S. Seo, K.T. Park, S.W. Jee, S.A. Moiz, J.H. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* 9 (2010) p. 04DN02.
- [10] J. Zhu, Y. Zongfu, G.F. Burkhard, C.-M. Hsu, S.T. Connor, Y. Xu, Q. Wang, M. McGehee, S. Fan, Y. Cui, *Nano Lett.* 9 (2009) p.279.
- [11] K.Q. Peng, X. Wang, S.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) p.2431128 1–3.
- [12] A.I. Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, *Nature* 451 (2008) p. 163.
- [13] G. Piret, H. Drobecq, Y. Coffinier, O. Melnyk, R. Boukherroub, *Langmuir* 26 (2010) p. 1354.
- [14] E. Galopin, G. Piret, S. Szunerits, Y. Lequette, C. Faille, R. Boukherroub, *Langmuir* 26 (2010) p. 3479.
- [15] N. Verplanck, E. Galopin, J.-C. Camart, V. Thomy, Y. Coffinier, R. Boukherroub, *Nano Lett.* 7 (2007) p 813.

- [16] K. Rerbal, F. Jomard, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, I. Solomon, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) p 45.
- [17] K. Peng, A. Lu, R. Zhang, S.-T. Lee, Adv. Funct. Mater. 18 (2008) p 3026.
- [18] T. Qiu, X.L. Wu, J.C. Shen, P.C.T. Ha, P.K. Chu, Nanotechnology 17 (2006) p 5769.
- [19] T. Qiu, X.L. Wu, Y.F. Mei, G.J. Wan, Paul K. Chu, G.G. Siu, J. Cryst. Growth 277 (2005) p.143.
- [20] R. Douani, K. Si-Larbi, T. Hadjersi, N. Megouda, A. Manseri, Phys. Status Solidi A 205 (2008) p.225.
- [21] R. Douani, T. Hadjersi, R. Boukherroub, L. Adour, A. Manseri, Appl. Surf. Sci. 254 (2008)p. 7219.
- [22] I. Solomon, M.P. Schmidt, H. Tran-Quoc, Phys. Rev. B 38 (1998) p.13263.
- [23] K. Rerbal, F. Jomard, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, and I. Solomon, Appl. Phys. Lett. 83, (2003)p. 45.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse consistait en élaboration de nanostructures du silicium par «gravure chimique assistée par un métal», qui est une méthode de synthèse simple et facile à réaliser et son avantage majeur est la reproductibilité des résultats. Deux types du silicium ont fait l'objet de cette étude: le silicium cristallin dopé p et n ainsi que le silicium amorphe hydrogéné et carboné ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$).

Au cours de la première partie nous avons montré que le procédé «gravure chimique assistée par un métal» peut être également appliqué sur des substrats du silicium de type n. En effet, des couches poreuses ont été formées par une simple immersion du substrat dans un mélange d'acide fluorhydrique/ agent oxydant. La dissolution du silicium a eu lieu sans illumination qui est un paramètre primordiale pour les autres procédés. Dans nos expériences on a exploité trois types d'oxydants ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 et le $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), nous avons constaté que la morphologie de la couche poreuse, la densité et le diamètre des pores dépendent du type de l'oxydant. Nous avons également démontré que l'épaisseur de la couche poreuse augmente avec le temps de l'attaque chimique. En outre, nous avons montré la présence des particules d'argent au fond des pores formés, par conséquent on a conclu que le métal contribue dans la dissolution du silicium. En plus, on a constaté que la cinétique de dissolution diffère d'un oxydant à un autre, on a attribué cette différence au fait que chaque oxydant possède sa propre énergie d'activation d'où des propriétés d'interface oxydant/Ag/silicium différentes pour les solutions utilisées.

Dans la deuxième partie on a procédé à l'élaboration de couches de nanofils sur des substrats du silicium de type p. Nous avons obtenu une couche de nanofils bien aligné dans une solution contenant l'acide fluorhydrique et les nitrates d'argent. Pour mettre en évidence l'effet de l'ajout d'un agent oxydant sur le processus de gravure chimique dans une solution contenant des ions (Ag^+), nous avons utilisé les persulfates du sodium. Il a été observé que la couche de nanofils reste bien alignée même en ajoutant de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Par contre, on a constaté que l'interface devient rugueuse quand on augmente la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. On a constaté également que la cinétique de dissolution du silicium augmente avec la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Nous avons observé une très faible émission de photoluminescence par les couches de nanofils élaborées en présence de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. En effet, il paraît que la présence de

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ne favorise pas la formation des nanopores sur les parois des nanofils. Contrairement au cas précédent, le traitement des nanofils du silicium dans une solution contenant l'acide fluorhydrique et le trichlorure de fer (FeCl_3), nous a permis la prosification des nanofils pour obtenir couches poreuses avec une forte émission dans le domaine du visible. Nous avons enregistré la diminution de l'intensité de la photoluminescence lorsque le temps d'attaque augmente, ce qui a été attribuée à la dissolution des nanofils. Nous avons également observé le déplacement du pic de photoluminescence vers les faibles longueurs d'ondes, on a expliqué ce décalage par le modèle de confinement quantique qui se produit dans les cristallites formés sur les nanofils.

La troisième partie de ce travail nous l'avons consacrée à la synthèse de nanofils par gravure chimique sur le silicium amorphe hydrogéné et ses alliages carbonés ($\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$), dans une solution composée de HF et de AgNO_3 à température ambiante. Les couches minces du ($\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) utilisée au cours de cette étude ont été déposées par le procédé PECVD et le taux de carbone dans nos échantillons est compris entre 0 et 5 %. Ensuite, nous avons montré que des nanofils du silicium amorphe peuvent être rapidement et facilement formés avec ce procédé. En effet, il a été observé que la longueur des nanofils augmente avec le temps de la réaction et la concentration des nitrates d'argent dans la solution. Nous avons remarqué également que la longueur, le diamètre et la densité des nanofils diminuent avec l'augmentation de la concentration du carbone dans la couche amorphe. Ce qui peut être attribué à la présence des liaisons Si-C qui ralentissent la dissolution du silicium d'où une vitesse de gravure plus lente. En outre, nous avons remarqué que le taux de carbone dans la couche amorphe est un facteur déterminant dans la formation de nanofils par la gravure chimique, car on n'a pas pu élaborer de nanofils sur des échantillons dont le taux de carbone dépasse 5%.

Annexes

ANNEXE 1

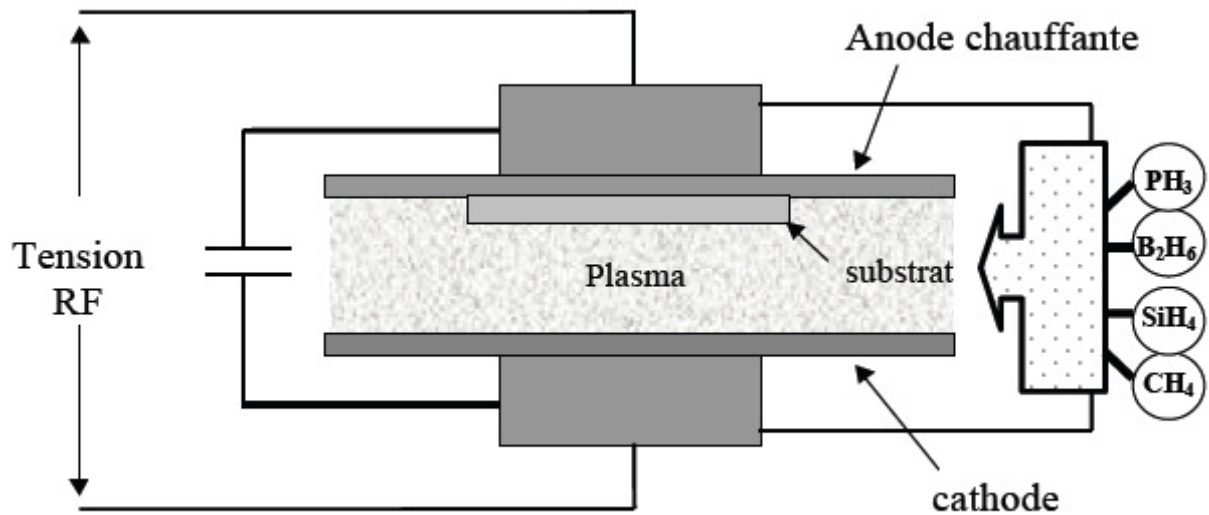


Figure 1: Schéma de principe d'un réacteur de décomposition plasma utilisé dans la méthode de dépôt par PECVD [1].

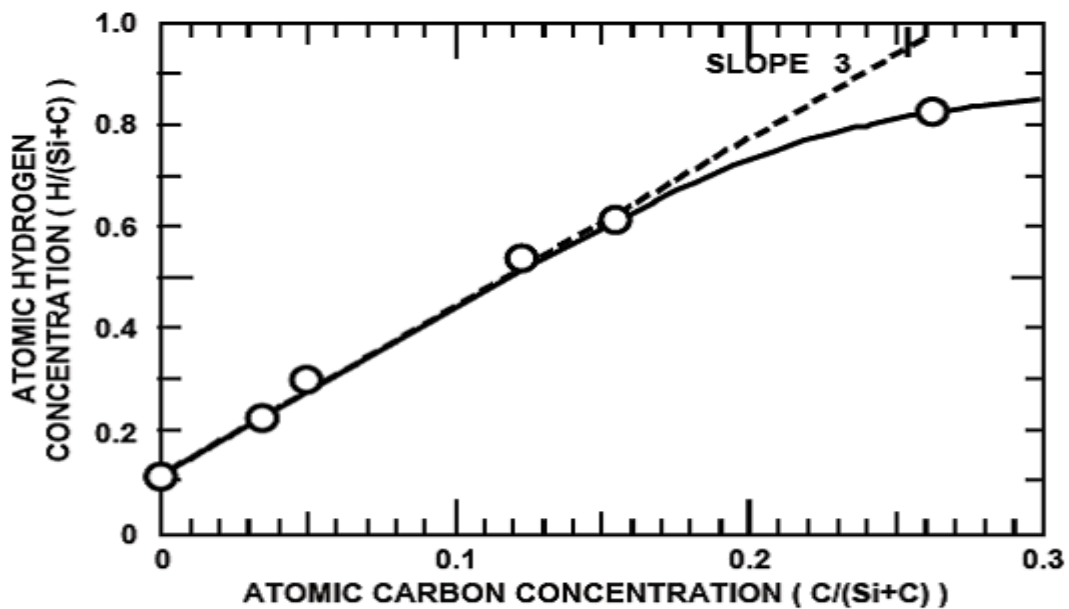


Figure 2: Teneur d'hydrogène dans nos couches de a-Si_{1-x}C_x:H en fonction du taux de carbone [2]

ANNEXE 2

Principe de la technique de dépôt PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition)

La technique PECVD permet de déposer des couches minces homogènes de matériaux divers (polymères, céramiques, hybrides) avec une épaisseur contrôlée sur différents types de supports plus ou moins complexes. Les précurseurs utilisés pour le dépôt doivent cependant être gazeux et condensables en surface, ce qui nécessite l'emploi de précurseurs de faible masse moléculaire à forte pression de vapeur (P_v). L'utilisation d'atomiseurs ou de chambres d'évaporation permettent de recourir à l'introduction d'une gamme élargie de molécules à plus faibles pressions de vapeur. Par rapport à la technique de CVD (Chemical Vapor Deposition) classique qui utilise la température pour activer la réaction des précurseurs pendant le dépôt, la PECVD s'appuie sur l'énergie d'un plasma créée par une décharge électrique entre deux électrodes en présence d'espèces gazeuses. Le plasma est partiellement ionisé (hors équilibre thermodynamique) et globalement neutre dans le cas d'un réacteur PECVD. Il est obtenu par les collisions entre les électrons libres issus de la décharge électrique et les molécules de gaz. Seuls les électrons sont portés à haute température ($> 10^4$ K) alors que les autres particules restent proches de la température ambiante. Au contraire, le plasma est totalement ionisé pour les plasmas « chauds » pour des températures atteignant plusieurs millions de degrés. Dans tous les cas, l'ionisation du gaz conduit à l'obtention d'espèces chargées libres telles que des ions, radicaux libres, atomes et molécules neutres ou excités ainsi que des photons émis par des excitations radiatives, résultant de la coloration de ce milieu complexe et réactif (Figure 3). Les espèces réactives majoritairement fragmentées peuvent réagir entre elles et se recombiner de manière aléatoire à la surface du substrat, c'est le procédé appelé communément polymérisation plasma.

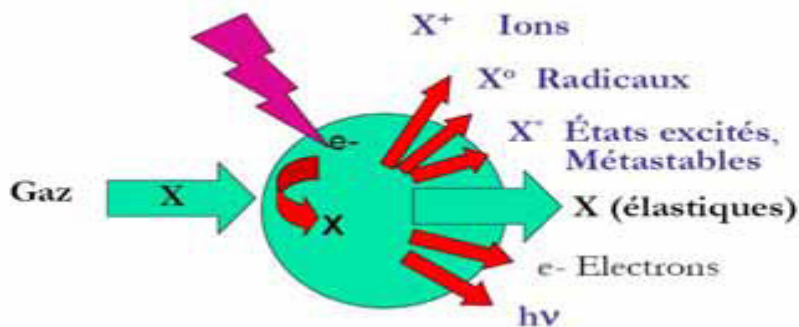


Figure 3 : Schéma des éléments créés en présence d'un plasma obtenu dans un réacteur PECVD
[1]

Paramètres de dépôts par PECVD

Les paramètres de dépôts correspondent aux grandeurs physiques définies et contrôlées lors des dépôts de couches minces et qui permettent de reproduire à l'identique les matériaux ou modifier leur caractéristiques. La complexité des plasmas et les propriétés propres à chaque mélange de molécules gazeuses toujours plus complexes, encouragent les chercheurs à plutôt associer les caractéristiques du matériau final avec les grandeurs fixes que nous allons définir ci dessous.

- ***la nature du type de décharge électrique***

Comme décrit précédemment, l'ionisation des gaz est générée par le transfert d'énergie entre les électrons dans un champ électromagnétique excitateur et les molécules gazeuses. La plupart des générateurs fonctionnent en courant alternatif, par alternance de la polarité des électrodes. L'ionisation du gaz dépend de la fréquence F du courant appliqué. On distingue trois types de plasmas :

- ***les plasmas basses fréquences BF (25 - 450 kHz) :***

Pour lesquels les ions quelle que soit leur taille, et les électrons suivent les variations du champ électrique.

- ***les plasmas radio fréquence RF (1 MHz - 0,5 GHz) :***

Pour lesquels les ions les plus lourds ne peuvent plus suivre les variations de polarité, ils sont figés alors que les électrons oscillent.

➤ *les plasmas hyperfréquence ou micro-onde (500 MHz - quelques GHz) :*

Pour lesquels les ions et électrons sont figés dans le plasma, les déplacements de toutes les espèces chargées sont guidés par la diffusion ou la convection en fonction de la pression.

Des fréquences faibles du courant alternatif conduisent à une énergie ionique élevée et par conséquent à un bombardement ionique important des électrodes polarisées pouvant entraîner la gravure du dépôt en croissance. D'autre part, une haute fréquence favorise une augmentation de la densité électronique (nombre d'électrons). Les fréquences les plus courantes sont 400 kHz pour les basses fréquences, 13,56 MHz pour les radio fréquences et 2,45 GHz pour les fréquences micro-ondes. A noter l'émergence des plasmas pulses (non continus) avec une décharge périodique du plasma, c'est-à-dire à chaque période (1 Hz-50 kHz) un temps actif (plasma on) qui peut être très court suivi d'un temps de repos (plasma off) afin de minimiser la destruction de la structure de la molécule de précurseur avant dépôt.

- *le couplage inductif ou capacitif*

Le champ électrique peut être appliqué au réacteur par couplage :

➤ **Capacitif :**

Ce couplage met en jeu deux électrodes planes parallèles à l'intérieur du réacteur et offre une décharge homogène. C'est le plus utilisé en microélectronique.

➤ **Inductif :**

Les électrodes sont placées à l'extérieur du réacteur autour de la zone de décharge, elles se présentent sous forme d'anneaux ou de solénoïdes. Ici le plasma est créé par l'action d'un champ magnétique.

- *la puissance du générateur*

Une augmentation de la puissance se traduit par une augmentation du degré d'ionisation et de dissociation. A faible puissance, la réaction est limitée par le nombre d'espèces réactives créées dans la décharge. A forte puissance, la réaction est limitée par le transport des espèces activées.

- *le flux gazeux*

Le flux gazeux est intimement lié au temps de résidence des espèces dans le réacteur. En effet, à pression constante, un flux plus important nécessite un pompage plus efficace pour

conserver une pression constante. Ainsi, le temps de séjour des espèces dans le réacteur sera diminué. En conséquence, un débit élevé conduira à des espèces peu fragmentées et faiblement ionisées donc à une vitesse de dépôt réduite au contraire, d'un débit faible pour de basses pressions.

- ***la pression de travail***

Ce paramètre est logiquement lié au débit gazeux et donc au temps de résidence des espèces. A très faibles pressions ($P_r < 0,01$ torr), la quantité d'espèces est trop faible dans le réacteur pour induire des collisions nécessaires à l'alimentation du plasma. Au contraire, à $P_r > 5$ Torr, l'excès d'espèces conduit à la polymérisation en phase gaz et à la formation de poudres au lieu et place des films. La pression de travail se situe ainsi entre ces deux valeurs extrêmes.

- ***le temps de dépôt***

L'épaisseur des dépôts est directement contrôlée par le temps de dépôt. Ainsi par détermination de la cinétique de croissance des dépôts en fonction du temps, des épaisseurs précises peuvent être obtenues. Autre technique, l'ajout dans le réacteur d'un dispositif de type balance en quartz permet de remonter à l'épaisseur de film par mesure précise de la prise en masse du quartz pour un matériau déposé de densité connue. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de l'épaisseur du dépôt en temps réel.

- ***la température du substrat***

Cette température influence principalement les réactions à la surface du substrat en favorisant la mobilité des espèces et leur désorption. Ceci induit des vitesses de croissance plus faible et des matériaux plus denses moins carbonés et hydrogènes lorsque la température augmente.

- ***la géométrie du réacteur***

La forme et la taille du réacteur, la zone de plasma ou d'introduction des précurseurs par rapport au substrat sont autant de paramètres qui conditionnent le transport des espèces par diffusion et leur fragmentation. Ceci influe directement sur la vitesse de croissance ainsi que la nature chimique et structurale du matériau obtenu.

Mécanisme de croissance des films

Le dépôt des films par polymérisation plasma est le fruit de réactions complexes et de recombinaisons en surface des espèces préalablement activées dans le plasma. Plus précisément, les étapes de polymérisation mettent en jeu un amorçage par dissociation des espèces puis une propagation et une terminaison par recombinaison des éléments actifs. Les radicaux libres sont les principales espèces activées qui propagent la croissance des chaînes à la fois en phase gazeuse et sur la surface. Les radicaux libres sont également produits à la surface du substrat par adsorption de molécules et radicaux formes dans la phase gazeuse. L'extension du film se poursuit ainsi par réaction entre ces radicaux (Figure 4).

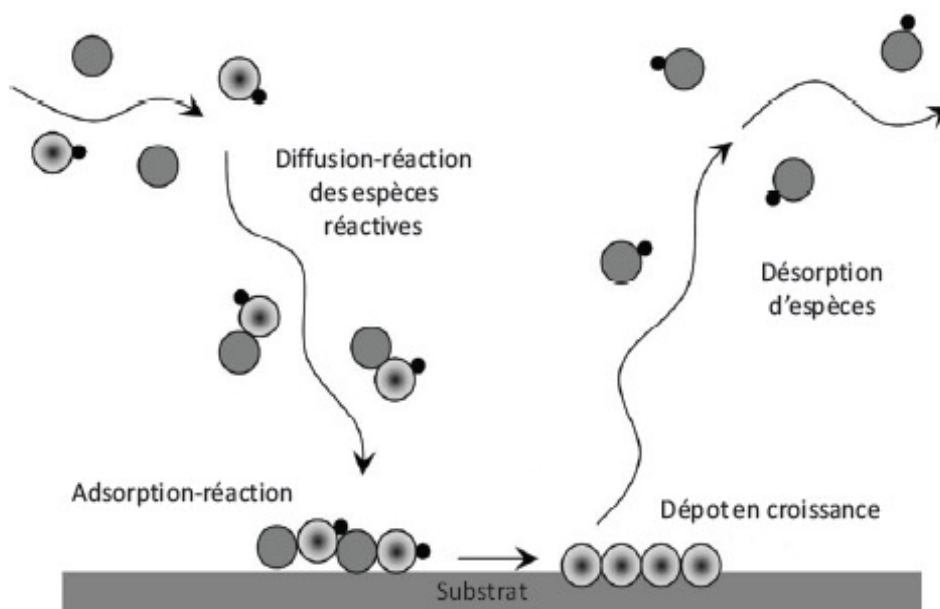


Figure 4 : Schéma représentant les phénomènes possibles a la surface du substrat.

Plus généralement, la croissance du film dépend des réactions chimiques mises en jeu dans le système, et qui peuvent être de quatre types :

- **les réactions de gravure** : dues a la recombinaison d'un atome présent en surface avec un radical de la phase gazeuse, et le tout repart dans la phase gaz. Ceci s'accompagne de la création d'un site actif en surface.
- **la réaction de greffage ou de fonctionnalisation** : par fixation d'une espèce réactive de la phase gaz sur un site actif de la surface.

Annexes

- ***la réticulation en surface***: induite par l'ouverture des liaisons entre atomes de la couche par des espèces actives du plasma. Ceci a pour conséquence une réorganisation du réseau.

- ***la recombinaison des espèces réactives adsorbées a la surface du substrat*** : utilisée pour les dépôts de couches minces.

Ces brefs rappels sur la technique de dépôt PECVD montrent très clairement la variabilité possible des applications (réticulation, fonctionnalisation, gravure ou dépôts) [3].

ANNEXE 3

Dynamique des photoporteurs dans un matériau amorphe

L'excitation lumineuse du matériau amorphe avec une énergie supérieure au gap se traduit par le passage d'un électron d'un état étendu de la bande de valence vers un état étendu de la bande de conduction. La recombinaison, consécutive à l'absorption, est la transition de cet électron à partir de l'état excité vers l'état fondamental. Comme l'illustre la figure 5, ce retour à l'équilibre débute par une thermalisation et aboutit à une recombinaison radiative ou non radiative [1].

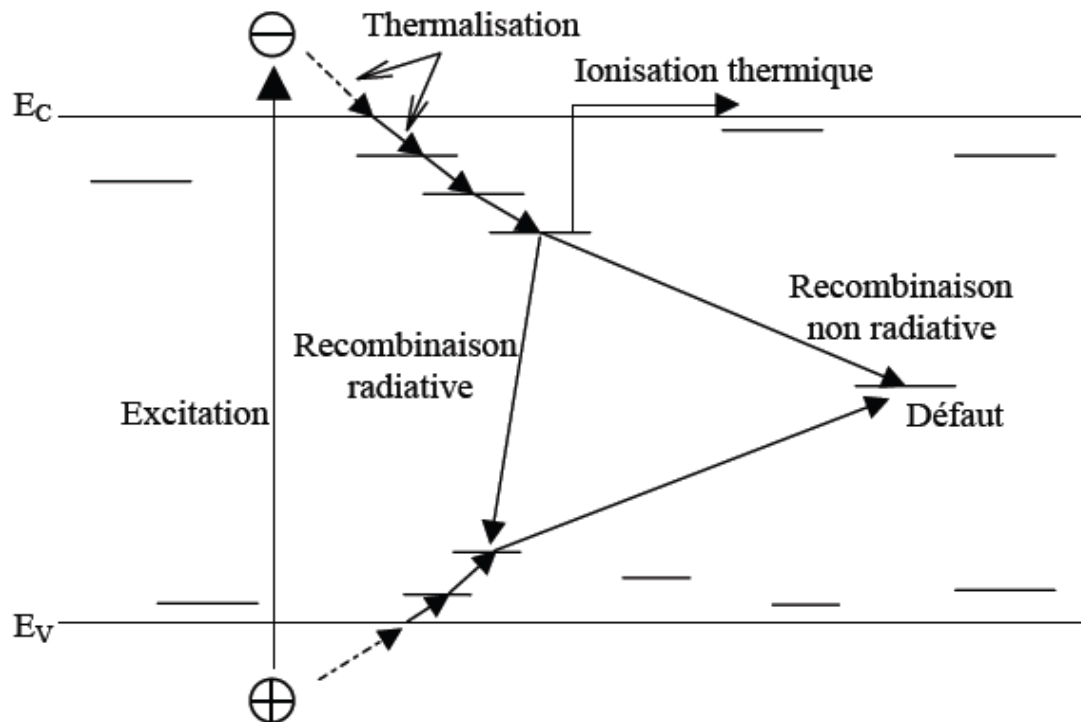


Figure 5: Schéma des mécanismes de thermalisation et de recombinaison des électrons et des trous dans un matériau amorphe [4].

Références bibliographiques

- [1] Kamila RERBAL, «Etats électroniques localisés dans a-Si_{1-x}C_x:H massif et poreux: Spectroscopie IR et photoluminescence ». Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (Paris) (2004).
- [2] I. Solomon, M. P. Schmidt, H. Tran-Quoc, Phys. Rev. B38, 9895 (1988).
- [3] Anthony GRUNENWALD, «Dépôt et caractérisation de couches minces diélectriques poreuses à porosité ordonnée obtenues par voies sol-gel et plasma». Thèse de doctorat de l'Ecole Supérieure de Chimie de (Montpellier) (2011).
- [4] R.A. Street, in *Hydrogenated amorphous silicon*, (Cambridge Solid State Science Series, Cambridge, UK, 89, 1991)

Liste des symboles

Ag	Argent
AgNO ₃	nitrate d'argent
Au	Or
a-Si	Silicium amorphe
a-Si : H	Silicium amorphe hydrogéné
a-Si _{1-x} C _x : H	Silicium amorphe hydrogéné et carboné
c-Si	Silicium cristallin
cm	Centimètre
EDI	Eau Désionisée
EDX	Microanalyse en dispersion d'énergie X
eV	Electron volt
FeCl ₃	Trichlorure de fer
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
HF	Acide fluorhydrique
K ₂ Cr ₂ O ₇	Bichromate de potassium
KMO ₄	Permanganate de potassium
L	Litre
M	Mole/litre
MEB	Microscope à balayage électronique
Min	Minute
Na ₂ S ₂ O ₈	Persulfate du sodium
nm	Nanomètre
Pd	Palladium
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PL	Photoluminescence
Pt	Platine
rpm	Tours par minute
rpms	Tours par minute par seconde
s	Seconde
Si	Silicium
SiP	Silicium poreux
Ω	Ohm

Publications

R. Douani, K. Si-Larbi, T. Hadjersi, N. Megouda, A. Manseri, Silver-assisted electroless etching mechanism of silicon, *Journal of Physica Status Solidi, A*, 205 No2 (2008) 225-230.

R. Douani, T. Hadjersi, R. Boukherroub, L. Adour, A. Manseri. Formation of aligned silicon-nanowire on silicon in aqueous HF/(AgNO₃ + Na₂S₂O₈) solution, *Applied Surface Science* 254 (2008) 7219–7222

N. Megouda, T. Hadjersi, O. Elkechai, **R. Douani**, L. Guerbous, Bi-assisted chemical etching of silicon in HF/Co(NO₃)₂ solution, *Journal of Luminescence*, 129 N°3 (2009) 221- 225. 6210-6216.

N. Megouda, **R. Douani**, T. Hadjersi, R. Boukherroub, Formation of aligned silicon nanowire on silicon by electroless etching in HF solution, *Journal of Luminescence*, 129 N°12 (2009) 1750-1753.

Rachida Douani, Gaëlle Piret, , Toufik Hadjersi, Jean-Noël Chazalviel, Ionel Solomon, Formation of a-Si:H and a-Si_{1-x}C_x:H nanowires by Ag-assisted electroless etching in aqueous HF/AgNO₃ solution, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5383–5387.

Résumé

Ce manuscrit est consacré à l'élaboration de nanostructures sur le silicium par gravure chimique assistée par l'argent. Au cours de ce travail nous avons mis en évidence la reproductibilité des résultats obtenus par ce procédé qui consiste en une simple attaque chimique. Cette thèse s'est particulièrement intéressée à la synthèse de nanofils. La première partie était réservée au silicium cristallin, nous avons étudié les deux type p et n. Cette étude nous a permis la formation de nanostructures sur le silicium type n en absence d'illumination UV et le développement de couches de nanofils sur le silicium type p. les propriétés de PL des nanofils ont été améliorées par l'ajout des chlorures de fer dans la solution chimique. Dans la deuxième partie nous avons entrepris la croissance de couches minces du silicium amorphe hydrogéné et carboné ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) par le procédé PECVD. Ensuite nous avons élaboré avec succès des couches de nanofils du silicium amorphe par gravure chimique dans une solution contenant l'acide fluorhydrique et les nitrates d'argent.

Abstract

This manuscript is devoted to the development of nanostructures on silicon by chemical etching assisted by silver. During this work we highlighted the reproducibility of the results got by this process which consists of a simple chemical attack. This thesis is particularly interested in the synthesis of nanofils. The first part was booked with crystalline silicon, we studied both type p and N. This study allowed us the formation of nanostructures on standard silicon N in absence of illumination UV and the development of layers of nanofils on standard silicon p. the properties of PL of the nanofils were improved by the addition of chlorides iron in the chemical solution. In the second part we undertook the growth of thin layers of hydrogenated and carbonaceous amorphous silicon ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) by process PECVD. Then we worked out successfully layers of nanofils amorphous silicon by chemical engraving in a solution containing the hydrofluoric acid and silver nitrates.