

## Caractéristiques morphologiques et optiques du silicium nanoporeux préparé par anodisation électrochimique

Nacera Ghellai<sup>1</sup>, Zakia Fekih<sup>1</sup>, Fatma-Zohra Otmani<sup>1</sup>, Nasser-Eddine Chabane-Sari<sup>1</sup>  
et Noureddine Gabouze<sup>2</sup>

<sup>1)</sup> *Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (URMER),  
Université Abou-Bakr Belkaid, BP 119, Tlemcen 13000, Algérie.*

<sup>2)</sup> *Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS),  
BP 399, Alger 16000, Algérie.*

Accepté le 14/11/2007

تصعيد السيليسيوم في المحاليل الحمضية الهيدروفلوريكية (HF) طريقة مؤكدة في تحضير السيليسيوم المسامي بالنسبة للتطبيقات في مجالات الإلكترونيك، البصريات والتكنولوجيا الكيميائية وتلك الخاصة بالتقاط الغازات والملتقطات البيولوجية. مراقبة كثافة التيار وزمن التصعيد يسمح بتعديل سمك ونسبة مسامية طبقة السيليسيوم المتكون. عينات السيليسيوم النانومسامي محضرة بالتصعيد الكهروكيميائي من السيليسيوم أحادي البلورة من نوع P، ذو التوجيه (1,0,0) بمقاوميه ضعيفة مقارنة لـ (1 Ωcm) وسمك بحوالي (400 μm). المميزات التشكيلية والبصرية والتركيبية الكيميائية للعينات درست وحلت في حالات تصعيد مختلفة. قمنا باستعمال عدة تقنيات تمييز من بينها القياس القطعي. لفهم السلوك البصري لهذه المادة، نستعمل نموذج نظري يعتمد على تقريب الأوساط الفعالة (نموذج بريغمان Bruggeman) لتحديد العلاقة بين عامل انكسار الغشاء النانومسامي ومساميته ودرجة أكسدته.

الكلمات المفتاحية: سامي؛ نموذج بريغمان (Bruggeman) عامل الانكسار درجة التأكسد.

### Résumé

L'anodisation du silicium dans des solutions d'acide hydrofluorique HF est une méthode acquise dans la préparation du silicium poreux avec des applications potentielles dans les domaines tels l'électronique, l'optique ainsi que la technologie chimique et celle des capteurs de gaz et des biocapteurs. Le contrôle de la densité de courant et du temps d'anodisation permet de modifier l'épaisseur et le taux de porosité de la couche du silicium poreux ainsi formé. Les échantillons du silicium nanoporeux sont préparés par anodisation électrochimique à partir du silicium monocristallin de type P, d'orientation (1,0,0) avec une faible résistivité de l'ordre de 1 Ωcm et d'épaisseur voisine de 400 μm. Les caractéristiques morphologiques, optiques ainsi que la composition chimique de nos échantillons sont étudiées et analysées pour différentes conditions d'anodisation. Dans notre travail on a utilisé plusieurs techniques de caractérisations. Parmi ces techniques l'ellipsométrie. Pour comprendre le comportement optique de ce matériau, on utilise un modèle théorique basé sur l'approximation des milieux effectifs (modèle de Bruggeman) afin de déterminer la relation entre l'indice de réfraction du film nanoporeux, sa porosité et son degré d'oxydation.

**Mots clés :** silicium nanoporeux; modèle de Bruggeman; indice de réfraction; degrés d'oxydation.

### Abstract

The silicon anodisation in hydrofluoric acid solutions HF is an acquired method in the preparation of porous silicon, with potential applications in many fields such as electronics, optics as well as chemical technology and that of gas sensors and biosensors. The control of the density of current and the time of anodisation make it possible to modify the thickness and the proportion of porosity of the layer of porous silicon thus formed. Samples of nanoporous silicon are prepared by electrochemical anodization starting from the single-crystal silicon of type P, orientation (1,0,0) with a low resistivity of about 1 Ωcm and a thickness close to 400 μm. The morphological, optical characteristics as well as the chemical composition of our samples are studied and analyzed for various conditions of anodization. We have used several techniques of characterizations among them ellipsometry. To understand the optical behavior of this material, we have used a theoretical model based on the approximation of the effective mediums (model of Bruggeman) in order to determine the relation between the index of refraction of nanoporous film, its porosity and its oxidation degrees.

**Key words:** nanoporous silicon; model of Bruggeman; index of refraction; oxidation degrees.

Auteur correspondant: na\_ghellai@yahoo.fr (Nacera Ghellai)

## 1. INTRODUCTION

Le silicium poreux (SiP) est connu pour des applications potentielles en microélectronique. En effet les premières utilisations du SiP ont été faites dans le domaine de la technologie SOI (Silicon On Insulator) jusqu'au début des années 1990 [1,2].

Il a connu un regain d'intérêt en 1990 avec la découverte d'une nouvelle propriété ; celle de sa luminescence [3].

Les propriétés physiques du SiP ont été étudiées en détail par Vial et Derrien [4] et ont conduit à la réalisation de nombreuses applications comme matériau de photo luminescent [5].

Le SiP trouve également un vaste champ d'applications dans le domaine photovoltaïque pour la réalisation de couche anti-reflet [6] ou comme couches sacrificielles comme le proposent bergeman [7] ou Tayanaka [8]. Le SiP est appliqué dans le domaine des micro-capteurs, soit comme couche au sein de capteurs chimiques ou biochimiques [9,10] ou encore comme élément constitutif de capteurs de température [11].

Le Silicium poreux comme son nom l'indique est une éponge cristalline obtenue par anodisation du silicium monocristallin dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique. La formation du SiP est un phénomène complexe en raison du nombre élevé de paramètres entrant en jeu. Il existe une grande variété de morphologies de la structure poreuse : Le macroporeux, le mesoporeux et le nanoporeux.

Dans notre travail, un intérêt particulier est porté sur le nanoporeux pour sa facilité de fabrication. Ce matériau présente

l'avantage d'avoir des propriétés structurales et optiques intéressantes, dépendantes de sa porosité et de son épaisseur, permettant son utilisation en optoélectronique, en photonique et en photovoltaïque.

Sa grande surface chimique assure au silicium nanoporeux une forte réactivité physico-chimique, permettant son utilisation comme couche sensible au sein d'un capteur de gaz.

## 2. PROCEDURES EXPERIMENTALES

### 2.1 Principe d'élaboration du poreux

Les couches de SiP ont été réalisées à partir de plaquettes de silicium monocristallin de type p, d'orientation (1,0,0). Ces plaquettes ont une épaisseur voisine de 400  $\mu\text{m}$ . La résistivité, directement au niveau de dopage, a été mesurée par la méthode des quatre pointes. Elle est d'environ  $1\Omega\text{cm}$ . La couche de SiP est formée par anodisation dans une cellule électrochimique, dans une solution HF/éthanol 50/50, sous différentes densités de courant et à des durées variables.

L'électrolyte est constitué en proportions égales d'acide fluorhydrique et d'éthanol, car ce dernier confère à la solution une meilleure mouillabilité, permettant aux ions F<sup>-</sup> de diffuser au fond des pores et augmentent l'homogénéité des couches poreuses en limitant l'accumulation des bulles d'hydrogène.

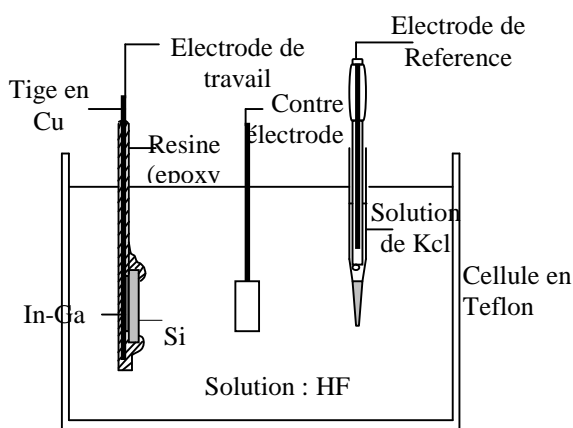
Nous avons travaillé avec quatre densités de courant  $J= 10, 20, 50, 75 \text{ mA /cm}^2$ .

Pour chaque densité de courant nous avons réalisé trois échantillons de SiP (voir tableau 1).

**Tableau 1.** Conditions expérimentales de préparation du SiP

Echantillons	J: densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	t: temps d'anodisation (minute)
SiP19	10	2
SiP10	10	5
SiP11	10	10
SiP12	20	2
SiP27	20	5
SiP2	20	10
SiP26	50	2
SiP21	50	5
SiP23	50	10
SiP6	75	2
SiP3	75	5
SiP4	75	10

La densité de courant et le temps d'anodisation ont été variés de façon à obtenir une porosité de 40 à 80% et une épaisseur de 1 à 15  $\mu$ m. Nous avons préparé nos différents échantillons, avec la cellule d'électrolyse représentée schématiquement par la figure 1.



**Figure 1.** Cellule à 3 électrodes

Les caractéristiques morphologiques sont effectuées par le microscope à balayage (MEB), tandis que les caractéristiques chimiques du nanoporeux sont révélées par la spectroscopie

infrarouge à transformée de fourrier (FTIR). Enfin, les paramètres optiques sont déterminés par ellipsométrie et par spectrophotométrie.

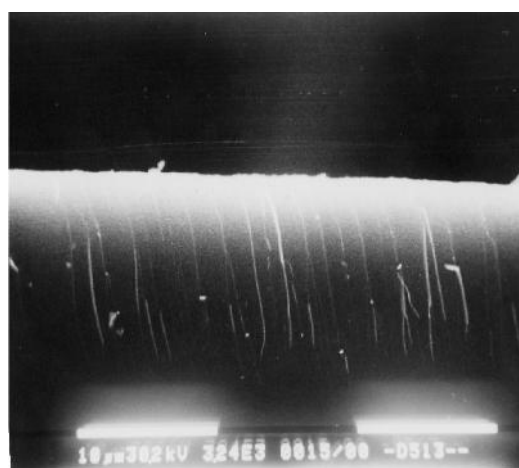
### 3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 3.1 Caractéristiques morphologiques

Les observations au microscope électronique à balayage montrent que l'attaque du silicium type p de faible résistivité 1 $\Omega$ cm par une solution contenant un mélange HF et d'éthanol en proportions égales conduit à la formation du silicium nanoporeux (voir figure 2).



(a)



(b)

**Figure 2.** Observations au microscope MEB de SiP10, a) vue de face, b) vue en section transversale

La micrographie montre une structure homogène. La distribution des pores est régulière. La morphologie des couches

poreuses est uniforme, ce qui est une caractéristique du nanoporeux.

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

### 3.2 Caractéristiques chimiques

Afin de suivre l'évolution de la surface de silicium avant et durant les différentes phases de l'attaque chimique, nous avons utilisé le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier «Thermo-Nicolet», équipé d'un détecteur DTGM KBr. Tous les spectres ont été collectés en mode de transmission dans la région du moyen infrarouge 4000- 400  $\text{cm}^{-1}$ , à une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Les mesures de spectroscopie Infrarouge a transformé de Fourier faites avant (fig. 3) est après la formation du SiP (fig. 4) montrent ainsi, que la surface est couverte d'hydrogène.

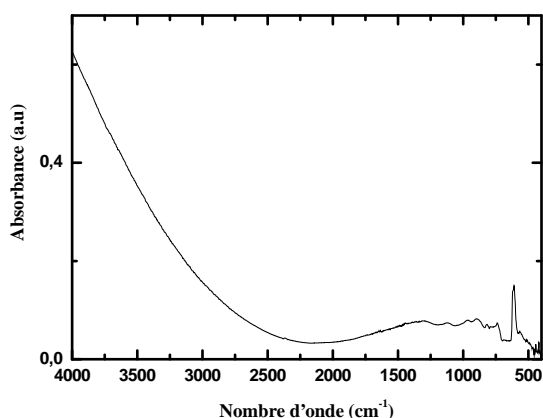


Figure 3. Spectre FTIR du silicium monocristallin non traité (Si type P 1 $\Omega\text{cm}$ )

Le silicium poreux est mis en évidence par les vibrations d'élongation des liaisons

Si-H, Si-H<sub>2</sub>, Si-H<sub>3</sub> à 2083, 2107 et 2137  $\text{cm}^{-1}$ .

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

Par ailleurs, nous observons les vibrations d'élongations des liaisons C-H dans la région 2976-2856  $\text{cm}^{-1}$ . Les vibrations de déformations de la liaison Si-H sont caractérisées par une bande située à 770  $\text{cm}^{-1}$ . Une bande située dans la région 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux liaisons 770  $\text{cm}^{-1}$ . Une bande située dans la région 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux liaisons O-H dû à la présence de H<sub>2</sub>O. Les vibrations d'élongations des liaisons Si-OH sont caractérisées par le pic situé à 832  $\text{cm}^{-1}$ .

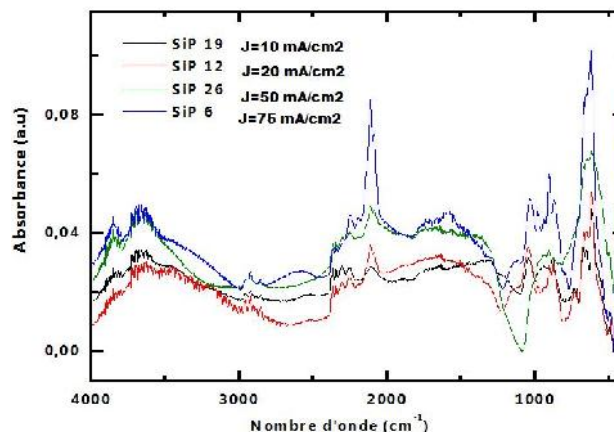
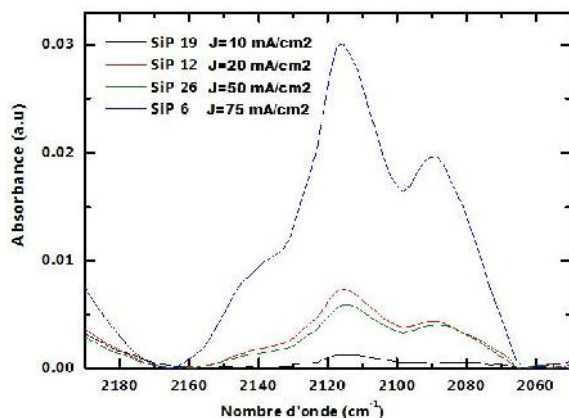


Figure 4 (a). spectres d'absorption des différents échantillons SiP t = 2 min

Nous constatons que l'allure des spectres reste pratiquement la même pour les différentes densités de courant ; seuls leurs intensités changent (voir Figure 4 (b)) représente un agrandissement de la zone Si-H.

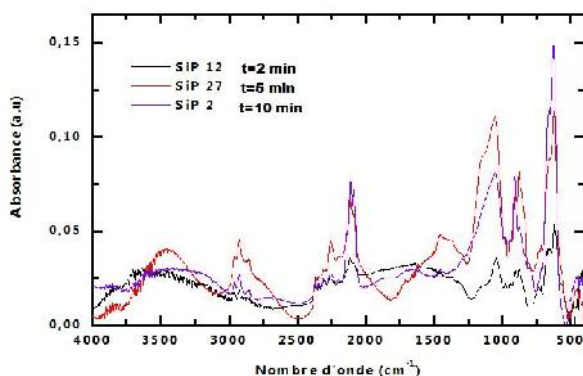
La figure 4 (b) montre que l'intensité des bandes correspondantes aux liaisons Si-H<sub>1</sub>, Si-H<sub>2</sub>, Si-H<sub>3</sub>, augmentent

avec la densité du courant d'anodisation. Pour une concentration d'acide donnée, plus le courant d'anodisation est grand plus la porosité sera élevée. L'intensité des bandes correspondantes aux liaisons Si-H<sub>1</sub>, Si-H<sub>2</sub>, Si-H<sub>3</sub> augmentent par conséquent avec la porosité

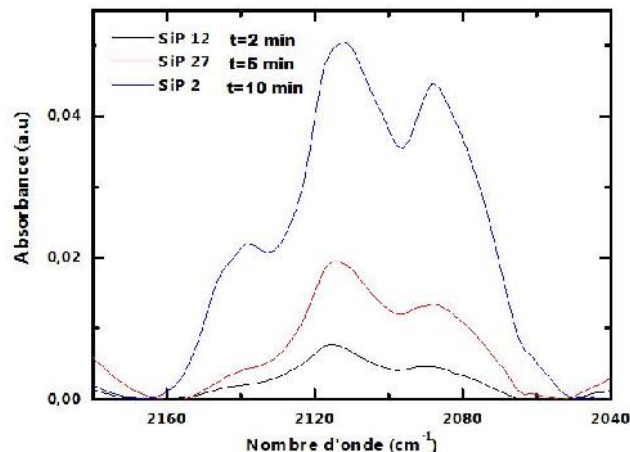


**Figure 4 (b).** spectres d'adsorption des différents échantillons SiP,  $t = 2$  min, agrandissement de la zone des liaisons Si-H

Maintenant les spectres des différents échantillons réalisés à la même densité de courant 20mA/cm<sup>2</sup> sont présentés par les figures (fig. 5(a) et 5(b)).



**Figure 5 (a).** Spectres d'adsorption des différents échantillons de silicium poreux à la même densité de courant 20mA/cm<sup>2</sup> pour différents temps d'attaques



**Figure 5 (b).** Agrandissement de la zone illustrant les liaisons Si-H des différents échantillons de SiP à 20mA/cm<sup>2</sup> pour différents temps d'attaque

La figure 5 (a) illustre bien qu'on a la même allure des différents spectres pour une même densité de courant.

La figure 5 (b) montre par contre que l'intensité des pics de la bande caractérisant les liaisons Si-H<sub>1</sub>, Si-H<sub>2</sub>, Si-H<sub>3</sub> augmente avec le temps d'anodisation; ce qui confirme que la dissolution du silicium dans HF progresse au cours du temps.

En effet, en augmentant le temps d'attaque; on augmente l'épaisseur de la couche poreuse. Les couches épaisses présentent une porosité plus élevée due à une dissolution du silicium dans HF.

### 3.3 Caractérisations optiques

#### 3.3.1 Caractérisation par ellipsométrie

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

Lors de la réalisation de nos échantillons poreux, nous avons obtenus des couches nanoporeuses dont l'épaisseur varie de 1 ~m à 15 ~m.

Compte tenu de l'épaisseur de nos échantillons, on n'a pas pu utilisé cet ellipsomètre mono longueur d'onde, pour cela on a travaillé avec un programme de simulation propre au silicium poreux.

Le calcul de l'indice est basé sur l'approximation du milieu effectif (Effectif Medium Approximation: EMA) de Bruggeman [12].

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

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

$n$  : indice effectif du SiP

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

$f$  : fraction du silicium, or

$$p + f = 1 \Rightarrow f = (1 - p)$$

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

La porosité initiale de notre échantillon est égale à 65% [13], le programme de simulation nous donne : Les parties réelles,  $n$  et imaginaires  $k$  du coefficient de réfraction, soit

$$n=1.626070$$

et

$$k=0.003037.$$

En se basant sur les données fournies par ce programme de simulation on a voulu voir la relation entre la porosité initiale et la partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction  $n$  du silicium poreux (fig. 6 a et b).

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

Le modèle de Bruggeman à 2 composantes est connu à être en bon accord avec les données expérimentales pour les couches de SiP de substrat p et  $p^+$  Si de faible résistivité [14].

En réalité, le SiP apparaît comme un milieu à trois composantes; c'est-à-dire :

Silicium massif (Si) + pores (vide) + oxyde ( $\text{SiO}_2$ ) [15].

Généralement, la composition stochiométrique de l'oxyde est inconnue; nous postulons cependant que l'oxydation de la surface interne des pores prend place à travers l'épaisseur entière du film et résulte de la formation de  $\text{SiO}_2$ , avec un indice  $n_{\text{SiO}_2} = 1,46$  et la densité de Si dans  $\text{SiO}_2$  est proche de 2,3 et 2,2  $\text{g/cm}^3$  [16].

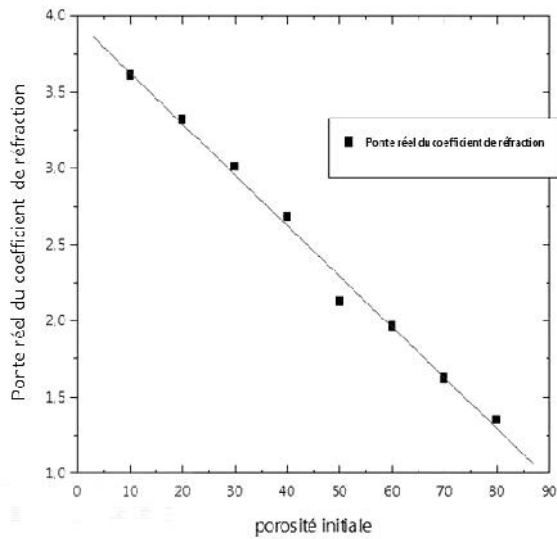
La nouvelle porosité est plus petite que la porosité initiale. Donc, la porosité du SiP oxydé est plus petite que celle du SiP supposé au départ non oxydé.

Ainsi, l'oxydation qui apparaît lors de l'exposition ou du stockage de SiP diminue sa porosité.

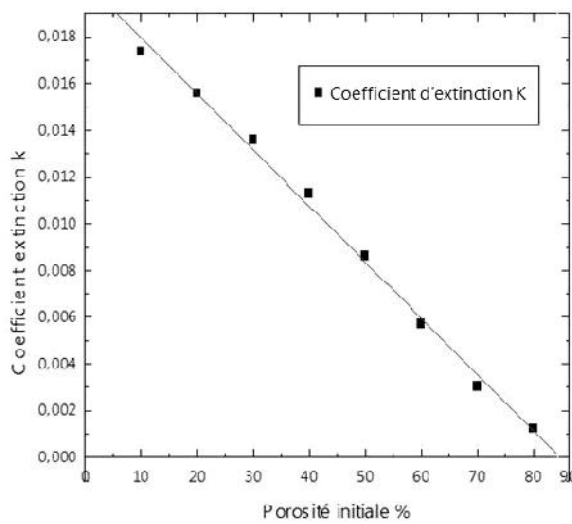
Les films du silicium poreux SiP avec une porosité supérieure à 56% restent souvent poreux après une complète oxydation.

Cependant, ceux d'une porosité initiale plus faible peuvent perdre la structure des pores et se transformer en un matériau

représenté par un système à deux composantes (Si + SiO<sub>2</sub>) [15].



(a)



(b)

Figure 6 (a et b). L'indice  $\tilde{n} = n + i k$  de réfraction en fonction de la porosité

### 3.3.2 Caractérisation par spectrophotométrie

Les mesures ont été effectuées sur nos différents échantillons de silicium poreux, ensuite comparées à la réflectivité du silicium de type p de résistivité 1 Ωcm (voir Figure 7).

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

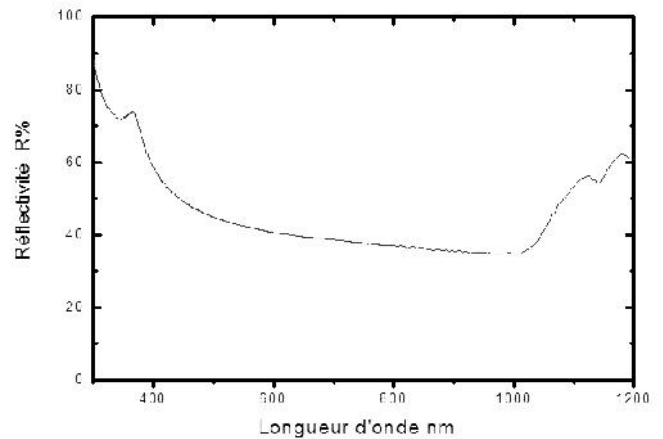


Figure 7. Réflexion totale du silicium Si (1, 0, 0) de type p et de résistivité 1Ωcm.

Les spectres de réflectivité du silicium poreux apparaissent sous forme d'interférence dans toute la région de la longueur d'onde analysée. (Voir Figure 8).

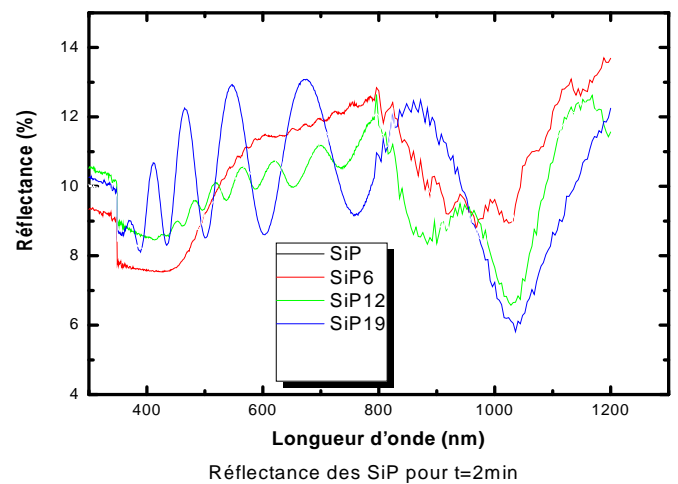


Figure 8. Spectres de reflectance des échantillons de SiP pour le temps d'attaque  $t = 2 \text{ mn}$

La comparaison avec le spectre de référence du silicium montre une nette diminution de l'intensité de la réflectivité. La réduction de la réflectivité est due à un

piégeage de la lumière par les pores de la couche poreuse.

Ces franges d'interférences sont dues essentiellement à la présence des pores et à la rugosité de la surface de la couche poreuse. L'épaisseur de la couche poreuse influe sur l'amplitude des franges de réflexion

#### 4. CONCLUSION

L'application du silicium poreux nécessite un contrôle approprié des ses propriétés qui dépendent essentiellement de la morphologie, la porosité et l'épaisseur. Dans notre travail, nous présentons les propriétés du silicium poreux obtenu électrochimiquement à l'obscurité à partir d'un substrat de type P dopé au bore. Nous nous sommes aussi intéressés à la morphologie des couches poreuses et leurs propriétés optiques. Nous avons utilisé la modélisation de Bruggeman afin de déterminer le coefficient de réfraction des différentes couches nanoporeuses réalisées sous différentes conditions (variation de la densité de courant et du temps d'anodisation).

#### Références

- [1] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, *Stress in oxidized porous silicon layers*, J. Appl. Phys, vol 59, 1986, p. 439-441.
- [2] N.J. Thomas, J. R. Davis, J. M. Keen, J. G. Castledine, D. Brumhead, I. M. Sturland et J. M. Cole, *Hight performance thin film silicon on-unsulator CMOS transistors in porous anodized silicon*, IEEE Electron device lett, vol 10, 1989, p. 129-131.
- [3] L.T. Canham, *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*, Appl. Phys. Lett. vol 57, 1990, p. 1046-1048.
- [4] J.C. Vial, J. Derrien, (Eds) *Porous Silicon: Science and Technology*, (Berlin, Heidelberg: Springer-verlag, and les Vlis, les editions de physique, 1995, 355 p.
- [5] Q. Chen, J. Zhu, X.G. Li, C.G. Fan, Y.H. Zhang, *Photoluminescence in porous silicon obtained by hydrothermal etching*, Phys. Lett. A, Vol 220, 1996, p 293-296.
- [6] S. Strehlke, D. Sarti, A. Krotkus et al., *The porous silicon concept applied to multicrystalline silicon solar cells*, Thin solid Film, 1997, p. 291-295.
- [7] R.B. Bergmann, J. kuhnle et al., *Proceeding of the first WCPEC, Hawaii (USA)*, December 1994, p. 1579-1582.
- [8] H. Tayanaka, K. Yamauchi, T. Matsushita, *Thin film crystalline silicon solar cells obtained by separation of a porous silicon sacrificial layer*, Proc. of 2<sup>nd</sup> word conference and exhibition on photovoltaic solar energy conclusion, Vienna, Austria, 1998, p. 1272-1277.
- [9] R.L. Smith, D.C. Scott, *An Integrated sensor for electrochemical measurement*, IEEE Trans, Biomed. Ing. Vol. BME-33, n° 2, 1989, p. 83-90.
- [10] M.J. Sconing, A. Kurowski, M. Thust et al., *Capacitive microsensors for biomedical sensing base don porous silicon technology sensors and actuators B*, 200, vol 64, p. 59-64.
- [11] S. Perichon, *Technologie et propriétés de transport dans les couches épaisses de silicium poreux: applications aux microsystèmes thermiques*, Thèse. Lyon, INSA, 2001, 195 p.
- [12] D.A.G. Bruggeman, *Annalen der physic*, 5 (1935) 636.



- [13] N. Ghellai, F.Z. Otmani, Z. Fekih, M. Boukais, N.E. Chabane-Sari, *Détermination de la porosité et des paramètres optiques des films de silicium poreux oxydé caractérisé par ellipsométrie*, 10<sup>ème</sup> Rencontre Marocaine sur la Chimie de l'Etat Solide (REMCES 10) du 27 au 29 Avril 2005 à la Faculté des Sciences de Meknès, Maroc.
- [14] L.V. Belaykov, T.L. Makarova, V.I. Sakharov, Serenkov, O.M. Sreseli, *Fizika: tekhnika poluprovodnikov* 32, 1998, p.1122, (in Russian).
- [15] R. Hérino, *Porosity and pore size distributions in porous silicon In: Properties of porous silicon*, Ed Canham, Inspect Publication, 1997, p. 89-96.
- [16] E.V. Astrova, V.A. Tolmochev, *Materiels science and engineering*, B 69-70, 2000, p. 142-148.