

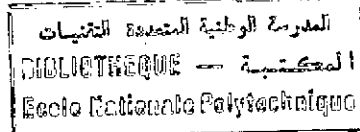
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

11/95

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département: d'Electronique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES



En vue d'obtention d'un diplôme
d'ingénieur d'état

THEME

ETUDE ET ELABORATION DU SILICIUM
POREUX A PARTIR DE SUBSTRAT n- et p-
PAR ANODISATION ELECTROCHIMIQUE

Proposé par:

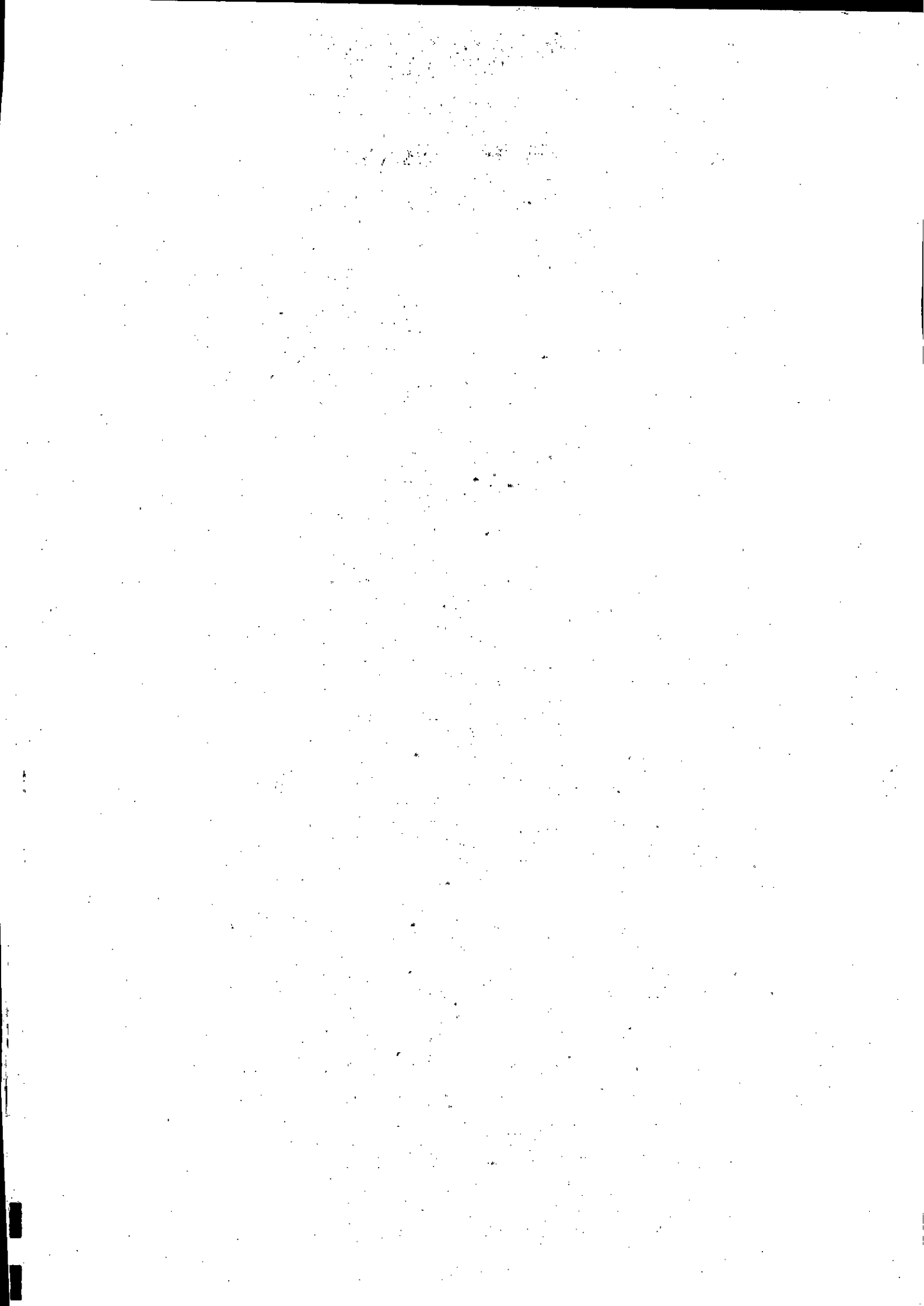
Mr: N.ADNANI

Etudié par:

Mr: Omar KARA

Promotion

Juillet 1995





Je suis comme un enfant qui joue au bord de la mer
j'ai ramassé un beau coquillage,
mais l'océan de la connaissance reste inexploré...

Isaac Newton

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

à mes parents



Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Elaboration du Silicium au sein de l'Unité de Développement des Technologies de Silicium - UDTS.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus profonds à Mr : **M. Boumaour**, pour son aide, ses conseils et encouragements, ainsi que pour tout ce qu'il a fait pour que ce travail se déroule dans les bonnes conditions.

Je dois remercier également:

Mr : **N. ADNANI** pour ses conseils et encouragements.

Mr : **A. MANSERI** pour son aimable assistance pour la microscopie électronique à balayage.

Mr : **R. ZERGUI** enseignant à l'école Polytechnique, **Y. GRITLI**, et **M. HANK** pour les discussions qu'ils m'ont accordées et pour l'aide documentaire.

F. ALEM, **A. ISMAIL**, et **S. GARIDI** pour leur aide durant la préparation de ce manuscrit.

Tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la préparation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
1. Introduction.....	4
2. Le matériau.....	5
3. Méthodes d'élaboration.....	7
3.1. La méthode chimique.....	7
3.2. Méthode électrochimique.....	8
4. Caractérisation des couches poreuses.....	9
4.1. Méthode d'adsorption de gaz.....	10
4.2. Méthode gravimétrique.....	11
5. Morphologie des couches poreuses.....	11
5.1. Type de substrat-Densité de dopage.....	11
5.1.1. Type p.....	11
5.1.2. Type n.....	12
5.2. Paramètres électriques.....	15
5.3. Concentration de l'acide HF.....	18
6. Mécanisme de formation du SP.....	20
7. Application du SP aux techniques d'isolation dans les CI.....	23
7.1. Technique SOI.....	23
CHAPITRE II	
1. Introduction.....	26
2. Bandes d'énergie des semi-conducteurs.....	27
3. Les semi-conducteurs de l'optoélectronique.....	35
4. Luminescence du silicium cristallin.....	37
5. Luminescence du silicium poreux.....	39
6. Photoluminescence du SP à température ambiante.....	40
7. Electroluminescence du SP.....	42
8. Amélioration de la photoluminescence du SP.....	45
8.2. L'oxydation thermique et anodique.....	45
8.3. Illumination filtrée.....	47
9. Interprétation de luminescence du SP.....	48
9.1. Hypothèse du confinement quantique.....	48
9.2. Hypothèse du silicium amorphe hydrogéné.....	55
9.3. Hypothèse du Siloxène.....	56
10. Diodes électroluminescence de silicium poreux.....	58
CHAPITRE III	
1. Introduction.....	60
2. Dispositifs expérimentaux.....	61
2.1. Galvanostat.....	61
2.2. Electrodes.....	62
2.3. Electrolyte-Cellule.....	62
3. Essais préliminaires.....	62
3.1. Premier essai.....	62

3.2. Deuxième essai.....	63
3.3. Troisième essai.....	64
3.4. Quatrième essai.....	65
3.5. Conclusion.....	65
4. Elaboration du silicium poreux.....	66
5. Analyse des surfaces par la MEB.....	68
6. Interprétation des résultats.....	75
CONCLUSION	76

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le silicium poreux est une forme particulière du silicium, qui commence aujourd'hui à attirer l'attention de la recherche et la technologie.

Découvert tardivement, le silicium poreux peut fournir des solutions intéressantes à de nombreux problèmes technologiques.

Récemment, la découverte de la luminescence du silicium poreux a constitué une très grande réalisation pour l'optoélectronique, puisqu'elle a rendu l'espoir de bâtir une optoélectronique basée sur le silicium seul, une optoélectronique qui est restée depuis longtemps le rêve des chercheurs.

C'est en 1991, qu'a été organisée la première conférence internationale consacrée à la luminescence du silicium poreux. On compte aujourd'hui plusieurs centaines de communications sur le sujet.

Malheureusement, il reste beaucoup de choses à faire pour savoir maîtriser complètement ce phénomène et plusieurs questions sont à présent mal comprises.

Le travail que nous présentons, a pour but de donner un exposé le plus complet que possible sur le silicium poreux et ses propriétés. Sur le plan expérimental, on propose d'élaborer le silicium poreux à partir de substrats faiblement dopés par une méthode électrochimique élémentaire, associée à une analyse par la microscopie électronique à balayage.

CHAPITRE I

LE SILICIUM POREUX

Chapitre I

Le Silicium Poreux

1 - Introduction

Parmi tous les semi-conducteurs, le silicium est le matériau le mieux connu, et le plus maîtrisé par la micro-électronique.

Sous différentes formes, le silicium couvre une très large gamme d'applications dans la technologie.

Le silicium poreux est l'une des formes qui intéressent de plus en plus le monde de la micro-électronique, dans la mesure où il ouvre une voie nouvelle pour la réalisation des structures silicium sur isolant qui permettent d'améliorer les performances des circuits intégrés.

Récemment, la découverte de la luminescence de ce matériau a rendu le silicium poreux une actualité pour la recherche et la technologie, sans doute parce que sa maîtrise résoudra de grands problèmes de l'optoélectronique.

Historiquement, le silicium poreux a été observé pour la première fois en 1956.

A. Uhler [1] qui travaillait sur le polissage du silicium par voie électrochimique, a observé, sous certaines conditions expérimentales et au lieu d'une dissolution homogène du silicium conduisant à une surface brillante et régulière, la formation d'un film coloré sur la surface.

La nature de ce film a été interprétée au début par la présence d'une couche amorphe, ou des oxydes de silicium.

D.R. Turner [2] fut le premier à annoncer l'hypothèse que ce film pourrait être poreux, une hypothèse qui trouvera plus tard une justification.

En effet, les travaux de R. Memming et G. Schwandt [3] ont apporté la preuve que ce film est constitué principalement de silicium dans lequel l'attaque électrochimique avait creusé une multitude de pores microscopiques, c'est-à-dire : **Le silicium poreux**.

Ainsi, dans ce cas, la dissolution du silicium dans l'électrolyte n'est plus homogène, mais localisée en de nombreux points, et progresse dans l'épaisseur du substrat tout en laissant des zones de silicium non attaqué.

2 - Le matériau

Le silicium poreux (SP) - sous l'attaque chimique ou électrochimique - résulte d'une dissolution localisée du Si, qui progresse dans l'épaisseur du matériau en laissant des pans entiers de Si non attaqué, conduisant à une couche de structure poreuse (photo.2.1).

Les tailles des pores qui se forment ainsi sont très petites entre un et quelques dizaines de nanomètres.

Dans une structure poreuse, on peut distinguer,

des micropores de diamètres $< 20 \text{ \AA}$,

des mésopores, de diamètres entre $20\text{-}500 \text{ \AA}$,

et des macropores, de diamètres $> 500 \text{ \AA}$.

L'épaisseur des couches poreuses que l'on peut former n'est pas réellement limitée, et dépend seulement de la durée d'attaque; on peut donc obtenir sans difficulté des films très minces de quelques dizaines de nanomètres, jusqu'à des couches très épaisses de plusieurs centaines de micromètres. Il est même envisageable de traverser complètement une plaquette de Si de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Les couches poreuses sont caractérisées par une très grande résistivité d'environ $10^6 \Omega\text{.cm}$.

Les zones non attaquées entre les pores sont des petits cristaux de Si, de taille nanométrique, appelés **crystallites**. Il est bien connu que ces cristallites conservent le caractère cristallin du Si massif initial, ce qui laisse à dire que seule la dissolution est responsable de la formation du SP, et aucun autre phénomène de restructuration n'intervient.

La texture du SP est encore trop fine pour être observée au microscope électronique à balayage, et seule la microscopie électronique à transmission, de résolution bien plus élevée, qui permet d'obtenir des images exploitables de la structure des couches formées. Il apparaît alors des différentes textures sensibles aux conditions de formation.

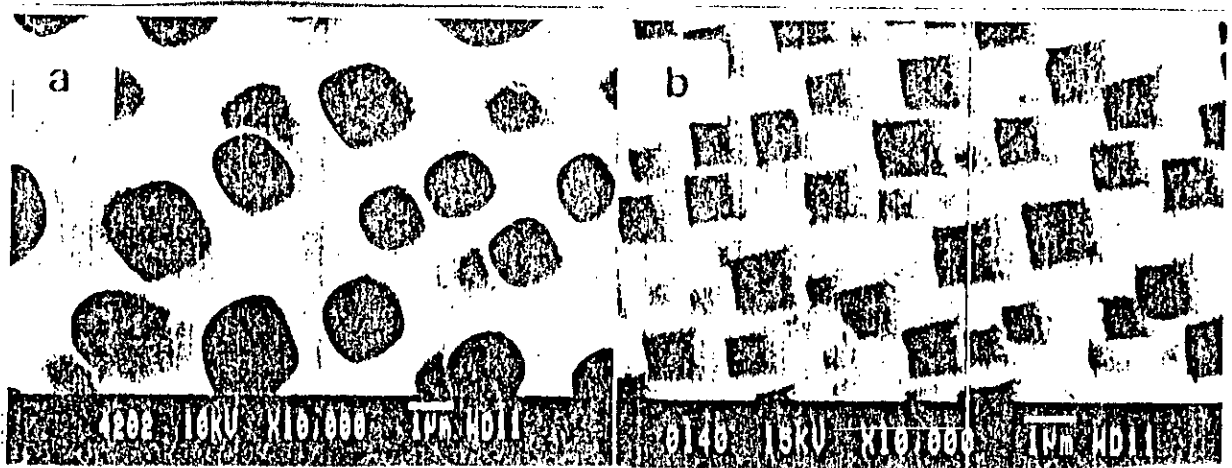


Photo. 2.1.

La porosité est obtenue par la dissolution des atomes de Si, conduisant à la formation des pores de forme :

- (a) circulaire
- (b) rectangulaire.

Les pores sont interconnectés par des cristallites de Si.

3- Elaboration du silicium poreux

La dissolution localisée de la surface du Si, conduisant à la formation d'une couche poreuse, peut être obtenue par deux méthodes d'élaboration.

La méthode chimique consiste à exposer la surface à une solution, contenant principalement l'acide fluorhydrique (HF).

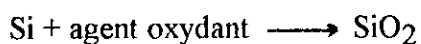
Pour améliorer cette attaque, et mieux contrôler le processus de formation, on utilise une deuxième méthode, où la dissolution aura lieu dans une cellule électrochimique.

Toute fois, les morphologies des couches poreuses obtenues par ces deux méthodes peuvent être similaires, et dépendent des conditions de formation.

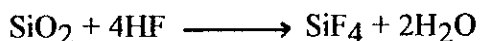
3.1 - La méthode chimique : Stain-etching

Cette méthode consiste à une immersion du substrat de Si dans une solution chimique contenant un acide, le plus souvent l'acide fluorhydrique HF et un agent oxydant.

Le rôle de l'agent oxydant est de former une couche de silice (SiO₂) sur la surface du substrat, suivant la réaction:



Après la formation complète du SiO₂, la surface devient non protégée contre l'attaque des ions F⁻ qui peuvent facilement arracher les atomes de Si de la surface et en profondeur. La réaction est dans ce cas :



En présence de HF et H₂O le SiF₄ sera converti au H₂SiF₆.

Il apparaît que pour avoir la dissolution désirée, la formation du SiO₂ doit être complète. Le choix de l'agent oxydant est donc très important pour la formation des couches de SP.

Les mélanges : HNO₃ / HF, NaNO₂ / HF et CrO₃ / HF sont utilisées avec succès [4].

Cependant, l'oxydation partielle du Si empêche la gravure de la surface et on aura au lieu de la dissolution du Si- la formation d'une tache (stain en anglais) sur la surface, qui se forme également dans les films gravés, cette tache n'est rien d'autre que le SiO_x avec x < 2.

Il est observé [5] que les oxydants qui font intervenir un seul électron de valence et probablement deux, dans la réaction et indépendamment de la concentration, sont incapables d'oxyder complètement le Si. C'est le cas du HIO.

Ceux avec trois électrons produisent cette tache, et l'augmentation de leurs concentrations par rapport à l'HF dans la solution fait augmenter leurs capacités d'oxydation. Ce type est représenté par l'ion : NO₃⁻.

3.2 - Méthode électrochimique

Dans cette technique, la formation des couches poreuses se fait électrochimiquement.

Une plaquette de Si constitue l'anode dans une cellule d'électrolyse contenant de l'acide HF concentré de (10 à 50%), (fig. 3.1), une électrode de référence contrôle le potentiel électrique du substrat au Si par rapport à l'électrolyte, et permet de suivre ainsi le déroulement de la réaction.

On préfère généralement, ajouter une troisième électrode en métal inerte, le plus souvent le Platine (Pt), appelée contre électrode ou électrode auxiliaire, qui constitue la cathode de la cellule. Le rôle de cette électrode est de diminuer l'effet des courants parasites [6].

Le processus anodique peut être contrôlé en fixant le potentiel ou le courant. Les conditions galvanostatiques (densité de courant constante) sont généralement préférées, car elles permettent un contrôle facile de la réaction.

La couche poreuse se forme quand l'électrode du Si est polarisée positivement. Durant la réaction, il y aura une évolution de l'hydrogène.

Les bulles de l'hydrogène doivent être évacuées de la surface, autrement les échantillons seront non homogènes soit latéralement, soit en profondeur.

Une des solutions à ce problème [6] est d'utiliser des mélanges :

HF (49% dans H₂O)-éthanol (C₂H₅OH)

où il est pensé que l'éthanol facilite l'évacuation de l'hydrogène en augmentation l'humidité sur la surface. Pour accomplir ce rôle la concentration de l'éthanol ne doit pas être inférieure à 15%.

Les méthodes mécaniques, telles que l'excitation par ultrason, ou en forçant la circulation de la solution le long de la surface, sont aussi utilisées, mais elles ne sont pas très efficaces.

Si on utilise des échantillons de Si faiblement dopés, la surface inférieure du substrat doit être couverte par un bon conducteur tel que : Al, Au, ... et/ou dopée par une grande dose d'implantation ionique, et ceci pour améliorer le contact ohmique entre la surface et l'électrode.

Le montage est laissé dans l'obscurité, dans certains cas on expose la réaction à une illumination. Le temps d'élaboration est court, ne doit pas dépasser quelques minutes.

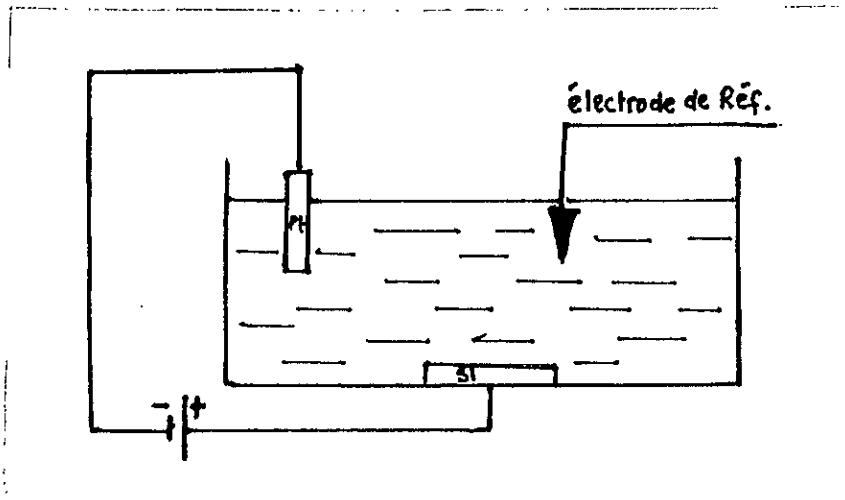


fig.3.1.

L'anodisation électrochimique du Si permet dans une solution HF:éthanol, d'obtenir des couches poreuses. La fig. montre une cellule à trois électrodes dont le Si constitue l'anode.

4 - Caractérisation des couches poreuses

Une couche poreuse peut être caractérisée par la mesure de sa porosité, qui représente le pourcentage de volume vide dans un volume unitaire de matériau poreux. Cependant, la porosité ne précise pas les tailles des pores et leur distribution.

Une information supplémentaire peut-être obtenue de la mesure de la surface spécifique, qui représente la surface développée du matériau par unité de volume, et qui est à la fois sensible à la taille des pores et leur nombre.

En pratique, on peut caractériser une couche poreuse par l'une des deux méthodes expérimentales suivantes :

4.1 - Méthode d'adsorption de gaz - La BET :

La méthode BET (BRUNAUER - EMMET - TELLER) de la surface spécifique est basée sur la détermination de la quantité de gaz adsorbé, sur la surface de l'échantillon poreux à basse température, en fonction de la pression d'équilibre.

La méthode BET est largement utilisée en catalyse pour la caractérisation des matériaux sous forme de poudre ou poreux [8]. Elle permet de mesurer les surfaces spécifiques, les diamètres des pores et leur distribution en volume.

La méthode BET appliquée au SP a été utilisée par Hérino *et al* [10]. En utilisant l'azote comme gaz adsorbé, les surfaces spécifiques obtenues sont très grandes allant de 100 - 600 m²/cm³. Ce qui confère au SP une très grande réactivité chimique.

La mesure du gaz adsorbé, ramenée au volume total de l'échantillon poreux, permet de déterminer la porosité de la couche, et en se basant sur le modèle des pores cylindriques on peut obtenir les diamètres des pores et leur distribution en volume (fig. 4.1).

La méthode BET est donc très intéressante dans la mesure où elle permet de déterminer à la fois la surface spécifique, les dimensions des pores et la porosité. Cependant, elle présente une limitation, car pour être suffisamment précise, elle nécessite un volume poreux analysé relativement important, de sorte qu'en pratique il s'avère difficile avec cette méthode de caractériser des couches d'épaisseur plus faible que 20 μm [9].

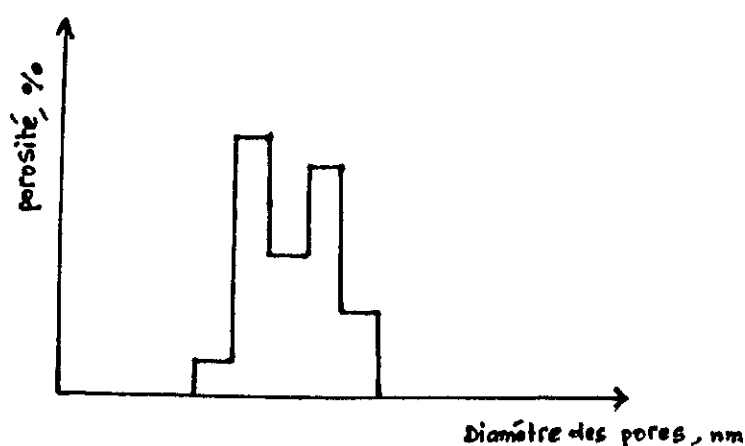


fig. 4.1.

Diagramme de la distribution en taille, obtenu par la méthode BET.

4.2 - Méthode gravimétrique :

Dans cette méthode simple, on mesure la masse m_1 de l'échantillon de Si, la masse m_2 après la formation de la couche poreuse, et m_3 la masse de l'échantillon après la dissolution complète de la couche poreuse dans le NaOH.

La porosité sera donnée par le rapport:

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}$$

Evidemment, cette méthode ne donne que la valeur de la porosité moyenne, mais il est très utile de l'améliorer par la mesure des dimensions des pores en utilisant une microscopie électronique à transmission.

5 - Morphologie des couches poreuses

Les morphologies des couches de SP dépendent sensiblement de plusieurs paramètres, d'abord la méthode d'élaboration utilisée joue un rôle fondamental, puisqu'on n'obtient pas les mêmes porosités par la méthode chimique et électrochimique.

Pour la méthode chimique, il est connu que la gravure est plus rapide pour les substrats de plus faibles niveaux de dopage [11].

Cependant, vue la difficulté d'opérer avec cette méthode, on préfère généralement la laisser pour le profit de la méthode électrochimique et étudier les effets des paramètres d'élaboration.

Dans ce cas, le type du substrat de Si, sa densité de dopage, la densité du courant et la concentration en acide HF, sont très importants pour le contrôle des morphologies des couches poreuses.

5.1 - Type du substrat-densité de dopage (résistivité)

La porosité dépend essentiellement du type de Si, n ou p, et la densité de dopage ou résistivité (photo-5.1).

5.1.1 - type p :

Il est possible d'obtenir des couches poreuses, de porosité qui peut aller au-dessus de 80%, à partir de substrat de Si de type P, indépendamment de la densité de dopage, dans ce cas, les textures observées n'auront pas la même apparence selon la densité de dopage :

- Le substrat faiblement dopé : p -Si avec une densité de dopage $< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, a une structure d'un réseau de pores fortement interconnectés et aléatoirement distribués, les diamètres des pores et les espacements entre eux sont extrêmement faibles, de l'ordre de 1 - 5 nm.

- Dans le cas du substrat fortement dopé : p^+ -Si de densité de dopage entre 10^{17} - 10^{19} cm^{-3} , la structure observée forme un réseau de pores interconnectés, de diamètre moyenne d'environ 10 nm, et formant des canaux ou branches ayant l'orientation principale suivant les lignes de courant dans le Si pendant la réaction électrochimique.

5.1.2 - Type n

Contrairement au type p, le SP formé à partir des substrats de type n a un degré de porosité qui peut dépendre en plus, de la densité de dopage.

- Le type n^+ -Si peut former des couches de porosité élevée, la texture obtenue avec ce type est comparable à celle du type p^+ -Si.
- Dans le cas du type n^- -Si, les structures de SP formées en obscurité sont complètement anisotropes, de très longs pores avec quelques branches et des parois épaisses entre elles, de dimension de l'ordre de 1 μm .
La porosité est dans ce cas très faible et ne dépasse pas les 10%.

Sous illumination, la morphologie du type n- est similaire à celle du type p-, bien que les diamètres des pores sont considérablement plus grands, et la morphologie est marquée par une forte tendance à former des canaux droits, au lieu d'un réseau aléatoirement dirigé.

Récemment, Lévy-Clément *et al* [12] ont rapporté pour le type n traité photo-électrochimiquement (sous illumination), la formation de deux couches poreuses (fig. 5.1):

Une couche supérieure, dite nanoporeuse et qui se dissout dans le KOH, est caractérisée par des est cavités rondes de diamètre de l'ordre de 1 μm pour le type n^- -Si ; dans le cas du type n^+ -Si les cavités sont plus nombreuses et plus petites.

La texture est dense et homogène. Cette couche peut-être observée aussi à l'intérieur des parois de la couche inférieure, l'épaisseur dans ce cas peut atteindre 0.45 μm .

La couche inférieure dite macroporeuse est caractérisée pour le type n^+ -Si par des pores de forme carrée avec des angles courbés, des branches sont observées, les diamètres typiques sont entre 1-2 μm .

Pour le type n^- -Si, les pores ont la forme d'un carré sans branches, les diamètres sont de l'ordre de 7 - 15 μm .

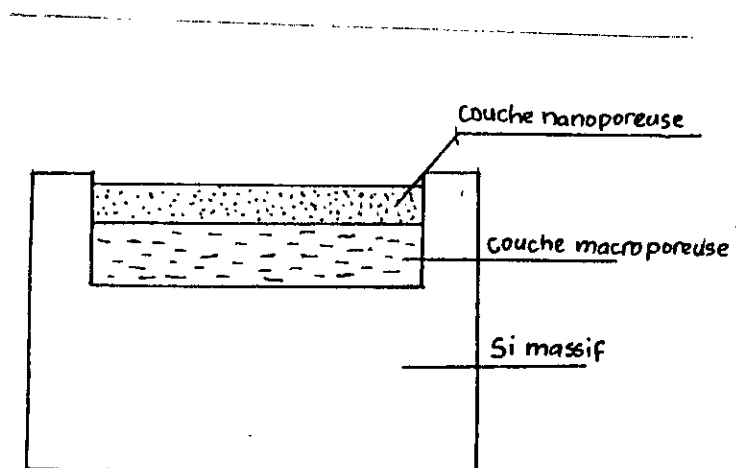


fig. 5.1: La formation de deux couches poreuses sur un substrat n, traité par voie électrochimique sous illumination, d'après la Réf.12.

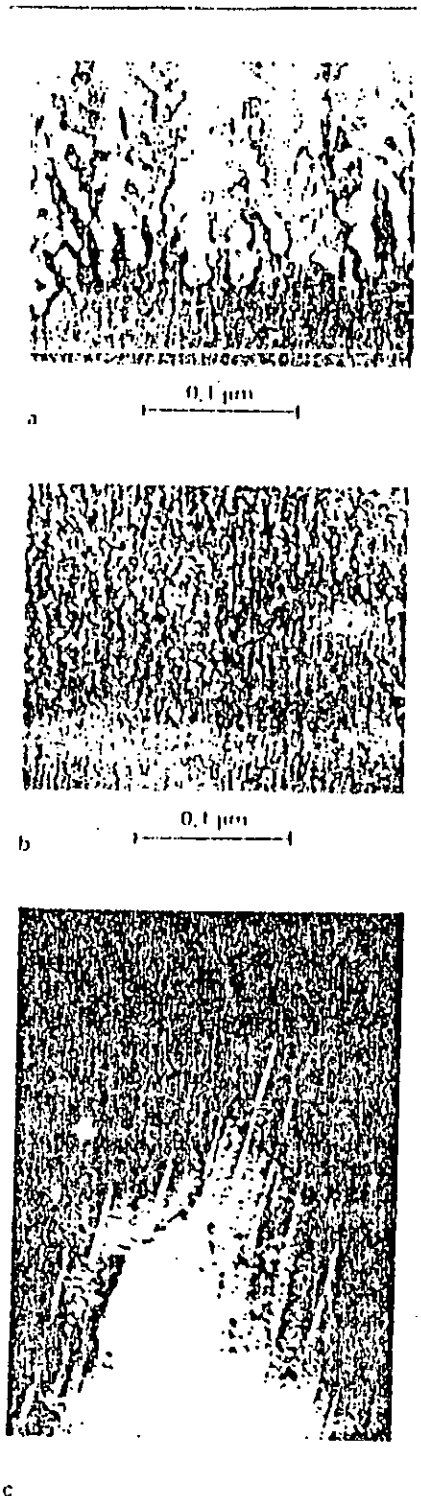


Photo. 5.1: Les différentes textures observées par la MET [9], pour:
(a) type p+ (b) type p- (c) type n- sans illumination.

5.2 - Paramètres électriques [13]

La formation des couches poreuses est contrôlée par l'ensemble des réactions dans l'interface semi-conducteur/électrolyte (Si / HF), qui peuvent entraîner la dissolution du Si.

Quand un potentiel est appliqué à l'électrode au Si dans une cellule électrochimique (fig.5.2), le courant extérieur mesurable est dû au flux de courant traversant le système.

D'une manière ou d'une autre, un courant traversant l'interface Si / HF doit en premier lieu convertir ses porteurs de charge ioniques en porteurs électroniques.

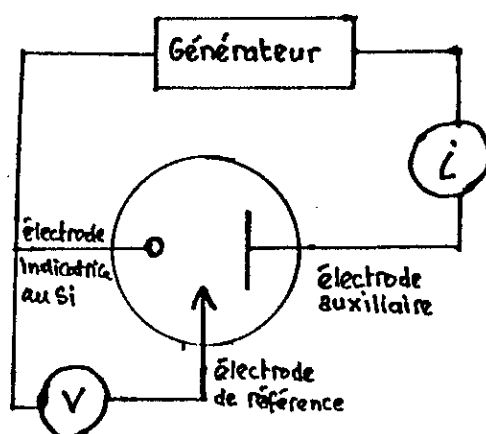


fig. 5.2. Schéma simplifié du montage d'une cellule à trois électrodes.

Cette conversion est toujours accomplie par le biais d'une réaction chimique rédox spécifique.

L'application d'un potentiel (ou courant) induit donc une réaction interfaciale précise, la nature de celle-ci est fondamentale pour la formation de SP.

Les courbes de polarisation courant-potentiel ($i-v$), utilisées largement en électrochimie, peuvent fournir un grand nombre de renseignements sur le comportement du Si dans la cellule électrochimique.

Les courbes $i-v$ typiques pour les substrats de types n et p sont illustrées par la fig.5.3. Elles montrent une certaine similitude avec celles des interfaces semi-conducteur/métal (diodes Schottky).

Un plus de détails sera donné ultérieurement. Pour simplifier, les courbes $i-v$ de la fig. 5.3 peuvent être divisées en quatre régions principales :

Sous une polarisation cathodique, et pour les deux types n et p, le Si est normalement stable, aucune dissolution du matériel n'est détectée. La seule réaction importante de transfert de charge est la réduction du H_2O avec une libération du gaz d'hydrogène.

C'est seulement sous une polarisation anodique, que la dissolution du Si apparaît, seulement; les morphologies des surfaces résultantes divergent radicalement avec les grandeurs du potentiel anodique.

La fig. 5.4 montre trois régions A, B et C pour le potentiel anodique.

Aux faibles potentiels (région A, ou région de Tafel) l'évolution de la courbe i-v est une exponentielle. La formation d'un film poreux apparaît et augmente avec les valeurs du potentiel, qui se traduit par une augmentation du rayon moyen des pores.

Aux potentiels élevés (région C), la morphologie de la surface change dissolution radicalement, elle est plutôt régulière et brillante. Le mécanisme de dissolution est dans ce cas par électropolissage.

Une région de transition (région B) intermédiaire existe, où la formation des pores et l'électropolissage concourent pour contrôler la morphologie de surface. La structure résultante dans cette région est généralement de nature poreuse mais, les diamètres des pores augmentent rapidement quand on se rapproche de l'électropolissage.

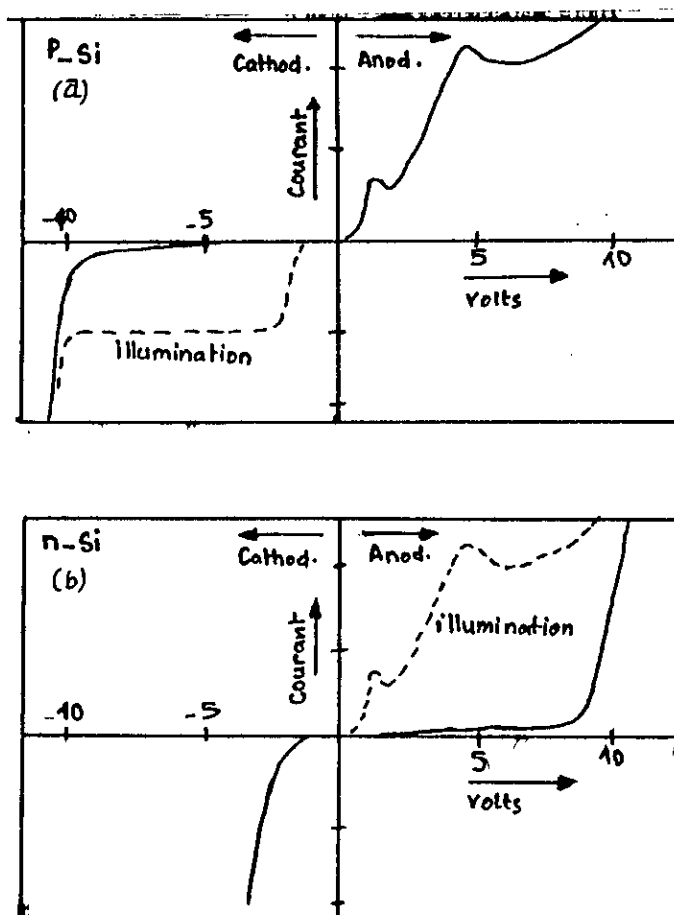


fig.5.3: les courbes i-v typiques pour une électrode au Si dans une cellule électrochimique. Les courbes peuvent être divisées en quatre régions.

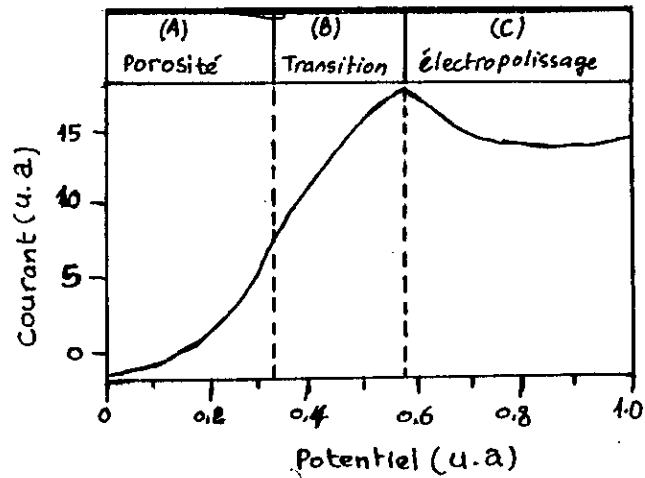


fig 5.4: Les courbes i-v pour des potentiels anodiques montrent trois modes la formation des pore (région A).L'electropolissage (région C) et une transition (région B).

Naturellement, cette analyse reste exactement la même en cas où on impose une densité de courant au lieu d'un potentiel.

La fig. 5.5, obtenue par Bomchil *et al* [14] pour un substrat de Si fortement dopé de type p dans une solution de 25% de concentration en HF, montre qu'à des densités de courant entre 10 - 100 mA/cm², la porosité augmente en logarithmique. Si on augmente de plus la densité de courant il apparaît l'électropolissage.

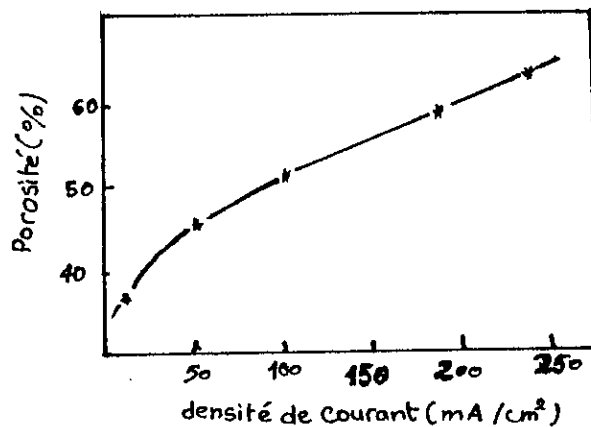


fig. 5.5: La porosité en fonction de la densité de courant ,pour un substrat p+, dans une solution HF-25%, la formation des pores apparaît pour des densités de courant faible .

5.3 - Concentration de l'acide HF

La concentration de l'acide HF influait-elle aussi sur la morphologie des couches du SP.

Indépendamment du type de substrat et sa densité de dopage, une diminution de la concentration en acide HF dans l'électrolyte, se traduit toujours par une augmentation de la porosité (fig. 5.6).

L'augmentation de la porosité obtenue en diminuant la concentration de l'acide HF se traduit pour les types p- et n+, par une augmentation du rayon moyen des pores et un élargissement de leur distribution en taille [9].

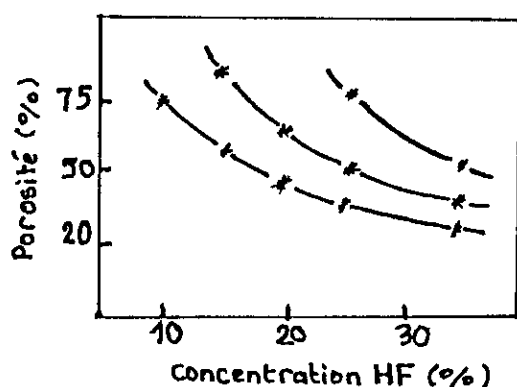


fig. 5.6. La variation de la porosité en fonction de la concentration HF.
d'après Bomchil *et al* [14].

A la limite, la diminution de la concentration au dessous d'une certaine valeur, produit l'électropolissage de la surface au lieu de la formation des pores. Arita *et al* [15] ont observé pour le type p+ (résistivité : 0,007 $\Omega \cdot \text{cm}$) sous des densités de courants $J = 100 \text{ mA/cm}^2$ et 30 mA/cm^2 , un électropolissage au dessous des concentrations 15% et 5% (respectivement).

Ils ont conclu qu'en général la densité de courant critique, au dessus de laquelle l'électropolissage apparaît, augmente avec la concentration de l'acide HF.

La table. I, donne quelques valeurs de la porosité en fonction de la densité de courant J , et la concentration en HF, la charge coulombienne fixe le temps d'élaboration par la relation : $Q = J \cdot t$.

concentration HF (%)	densité de courant (mA/cm ²)	porosité (%)	charge coulombienne (C/cm ²)	épaisseur des couches (μm)
15	10	85	1.55	1
20	20	76	4.15	3
25	25	70	3.84	3
25	20	65	3.56	3
35	20	58	3.18	3

Table I: Valeurs expérimentales de porosités pour différents Paramètres, le SP est formé à partir d'un substrat de type p- de résistivité 1Ω.cm [7]

La même porosité peut être obtenue, pour le même type de substrat et la même densité de dopage, en choisissant des couples : densité de courant/concentration.

Di Francia *et al* [16] ont proposé de contrôler la porosité par un seul paramètre, tenant compte de l'effet des paramètres électriques et la concentration en HF.

Pour cela ils introduisent la notion de l'énergie ionique moyenne, définie par :

$E = Q.V.C$ où V est le potentiel, Q la charge et C la concentration, la charge Q est liée à la densité de courant et au temps d'élaboration.

Le comportement de la porosité avec le facteur E, montre une autre fois deux processus différents, comme il est montré par la fig. 5.7.

L'avantage de cette méthode est la simplicité de contrôler un seul facteur macroscopique pour définir les conditions de formation des couches poreuses.

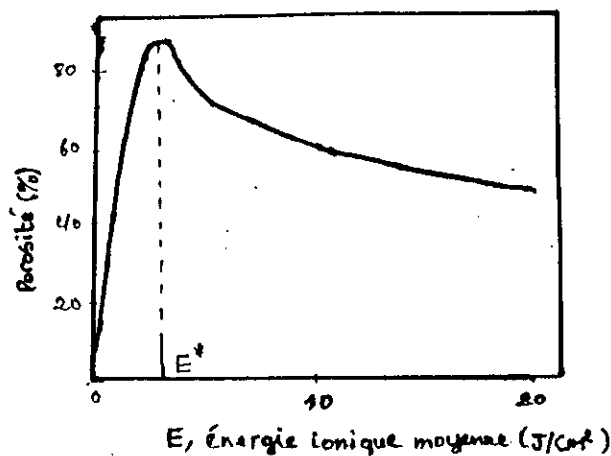


fig. 5.7: La porosité en fonction de l'énergie ionique moyenne par unité de surface. La courbe montre deux mécanismes de dissolution du Si.

6 - Mécanisme de formation du silicium poreux :

La description exacte de la formation du SP nécessite l'établissement d'un modèle, qui doit justifier les différentes morphologies observées des couches poreuses, et l'influence des paramètres électrochimiques.

Vue la complexité du mécanisme, jusqu'à présent, aucun modèle complet qui peut résoudre radicalement ce problème n'a été établi.

Cependant, certaines approches qualitatives proposées permettent d'expliquer quelques propriétés de ce mécanisme.

En réalité, le problème comprend deux aspects : la dissolution du Si lors du traitement électrochimique, et la localisation de cette dissolution, conduisant à la formation des pores.

L'analyse de la surface obtenue après une oxydation, suivie par un traitement électrochimique, montre que la surface est complètement inerte contre une autre attaque par l'acide HF. Ce phénomène a été attribué initialement à la passivation de la surface par des liaisons Si-F [17],[18]. Actuellement, il est montré [19] - [21] que la passivation de la surface est due plutôt à l'hydrogène.

Niwano *et al* [22] ont montré par une analyse *in situ* que durant l'immersion dans l'acide HF, la passivation par l'hydrogène n'est pas complète, et des liaisons de type Si-H-F peuvent être générées à la surface. Ce n'est qu'après le rinçage à l'eau que la surface devient complètement couverte par l'hydrogène.

Le mécanisme de base expliquant la dissolution du Si, fait intervenir les échanges de charges dans l'interface semi-conducteur/électrolyte. Il est accepté que l'extraction des trous (h^+) de la bande de valence du Si vers la surface est nécessaire pour l'étape d'oxydation initiale pour la formation des pores ou l'électropolissage.

Contrairement au type p-, la dissolution significative n'apparaît pour le type n- que sous illumination (photogénération), des champs forts (claquage) (fig.5.3-b), ou tout autre mécanisme permettant la génération des trous nécessaires [22].

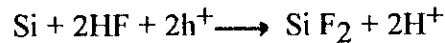
En ce qui concerne le type n+, les morphologies obtenues pour ce type sont comparables avec celles du type p+, ce qui conduit à dire que l'effet tunnel est responsable dans ce cas.

Le phénomène de l'injection des électrons (e^-) dans la bande de conduction a aussi été impliqué [23] dans la dissolution du Si, bien qu'il n'a pas été démontré explicitement.

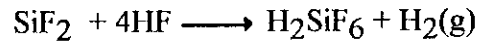
La valence effective de dissolution, définie comme étant le nombre de charges électroniques passant à travers le circuit extérieur par atome de Si dissout, est de 2.0 ± 0.2 [1].

Ce qui montre que la réaction électrochimique conduisant à la dissolution du Si nécessite la participation de deux trous (h^+).

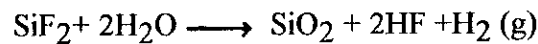
Cette réaction peut avoir l'expression, pour le type p :



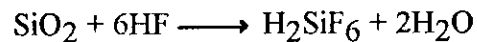
Le Si divalent se transforme au Si (IV) par les réactions possibles suivantes [22] :



ou bien :



suivie par :



Lehmann et Gösele [23] ont proposé un mécanisme de dissolution basé sur la capture des trous et l'injection prétendue des électrons dans la bande de conduction.

Suivant ce mécanisme (fig. 6.1), la surface du substrat de Si est alternativement couverte par l'hydrogène et le fluor.

La surface de Si saturée par l'hydrogène est inerte contre l'attaque des ions F^- aussi longtemps qu'aucun trou h^+ n'est disponible à la surface. Puisque l'électronégativité de H est autour de celle du Si et la polarisation induite est faible, Si un trou h^+ atteint la surface, l'attaque des liaisons Si-H par les ions F^- peut apparaître, et des liaisons de type Si-H auront lieu (étape 1).

Sous l'influence de la polarisation de l'atome F lié, un autre ion F^- peut attaquer la surface pour construire une nouvelle liaison Si-F et générer la molécule H_2 . L'interjection d'un électron e^- à l'intérieur de l'électrode aura lieu (étape 2).

Puisque F a la plus grande électronégativité, la liaison covalente Si-Si devient fortement polarisée, par conséquent elle devient plus longue que la liaison covalente normale. La liaison polarisée Si^--Si^+ peut être facilement cassée par un réactif dipolaire fort comme le H^+F^- ou H_2O (étapes 3-5), de manière à ce que les atomes Si de la surface redeviennent liés à l'hydrogène.

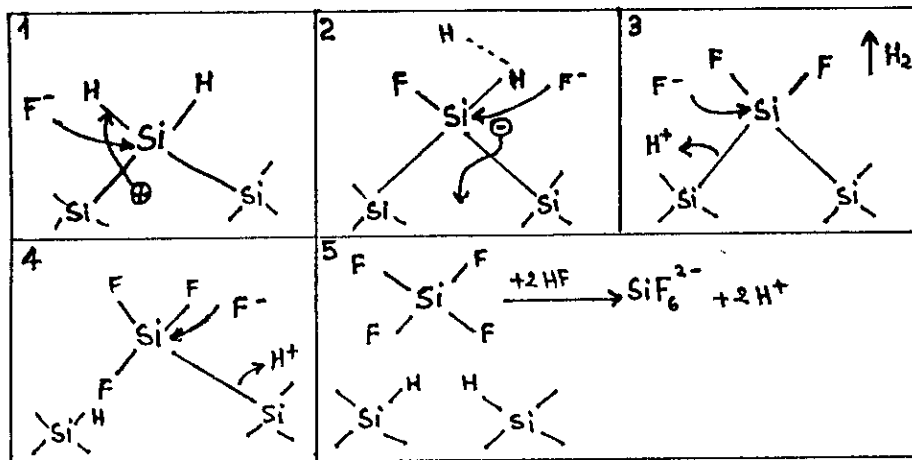


fig. 6.1: Le mécanisme de dissolution du Si dans une solution HF proposée par Lehmann et Gösele, faisant intervenir le transfert de charge dans l'interface Si/ HF, la surface est alternativement couverte par H et F, durant le processus de dissolution.

Dans la Réf. 13 on retrouve une bonne synthèse sur d'autres modèles proposés dans ce sens.

La localisation de la dissolution dans des zones précises de la surface de Si, conduisant ainsi à la formation des pores, reste elle aussi en question.

Beale *et al* [24] - [26] ont proposé un modèle de formation des pores, en utilisant la terminologie de la diode Schottky où l'électrolyte joue le rôle du métal.

Pour le type p-, les mesures des impédances interfaciales montrent que la surface du substrat au contact avec l'électrolyte est complètement vidée des porteurs majoritaires, formant ainsi une surface de déplétion caractérisée par une barrière de potentiel similaire à la barrière de schottky.

L'initiation de la structure poreux apparaît aux régions localisées de la surface du substrat où les inhomogénéités aléatoires créent des dépressions concaves et minces.

La distribution des différences de potentiel entre semi-conducteur et l'électrolyte, et donc la hauteur de la barrière de schottky, dépend de la topographie de la surface. La densité de courant étant plus large dans les régions concaves, tend à diminuer la hauteur de la barrière de schottky, conduisant à développer le creusement des cavités.

Quand le rayon des pores augmente, le taux de croissance est réduit, et la dissolution apparaît aux emplacements où les inhomogénéités de surface vont créer un nouveau pore.

Avec ce mécanisme on aura un réseau de petits pores aléatoirement distribués. Malgré les anomalies que présente ce modèle, actuellement il est le plus accepté.

Deux autres modèles : de la diffusion limitée [27] et du confinement quantique [23], ont été également proposés. Une discussion sur le modèle de Beale *et al*, et ces deux modèles est donnée dans la Réf.13.

7. Application du SP aux techniques d'isolation dans les circuits intégrés :

Les propriétés intéressantes du SP peuvent servir dans plusieurs domaines technologiques.

Mises à part certaines applications [28], le SP a été connue essentiellement par la micro-électronique, qui utilise le SP dans les techniques d'isolation dans les circuits intégrés. Les techniques les plus connues sont : FIPOS et SOI. Une bonne isolation assurée par les techniques augmente considérablement l'échelle d'intégration et améliore le fonctionnement des circuits intégrés.

Dans l'avenir, on peut prévoir au SP un champ d'applications plus large, basées sur ses propriétés d'absorption et d'émission de lumière. Un des progrès récents est celui que rapportent Guang-Pu *et al* [29], où on a utilisé le SP dans une cellule solaire ayant un rendement de 7%.

7.1. Technique SOI :

Dans la technologie des circuits intégrés le problème d'isolation est fondamentale, une isolation médiocre peut créer d'énormes problèmes tels que : des capacités parasites de très grandes valeurs, les effets de radiations ... etc.

Une des solutions les plus intéressantes à ce problème est la technique : silicium sur isolant SOI (Silicon-on-insulator), qui consiste à isoler les couches minces de Si par des couches de SP.

Le procédé élémentaire de cette technique est décrit par la fig.7.1 [9]. On forme sur un film de Si monocristallin (c-Si) une couche poreuse. Les cristallites entre les pores conservent la structure cristalline du c-Si. Ce qui permet de réaliser une couche épitaxiale en utilisant des techniques d'épitaxie à basse température, telle que : l'épitaxie par jet moléculaire (MBE). Il est nécessaire de procéder à basse température pour éviter la restructuration de la couche poreuse et ne pas réduire sa réactivité [24].

Après l'épitaxie, on ouvre des fenêtres sur la couche supérieure.

L'étape la plus importante est le traitement thermique sous atmosphère oxydante. L'oxydation thermique du SP a la propriété d'être un phénomène de volume et d'être plus rapide que celle de c-Si, donc on peut oxyder la couche de SP complètement avant que l'oxydation n'atteint les profondeurs de la couche c-Si.

Le traitement thermique peut transformer la morphologie du SP, conduisant à l'augmentation des dimensions des pores et l'épaisseur de la couche, ce qui diminue l'oxydation complète du SP. Ce phénomène peut être supprimé [30], en utilisant une pré-oxydation à 300°C, à cette température la restructuration n'est pas encore observée, et l'oxydation reste superficielle.

Ce traitement est suivi par une oxydation totale du SP à 750 - 800 °C. L'oxyde obtenu garde une certaine porosité, plus faible que la porosité initiale, il est possible de densifier l'oxyde pour le rendre compact en utilisant une recuite à 1050 - 1090°C sous atmosphère de vapeur de l'eau.

Pour obtenir la même épaisseur que celle de la couche poreuse initiale, la porosité du SP doit être autour de 56%. Les circuits réalisés par cette technique ont de très bonnes propriétés électriques.

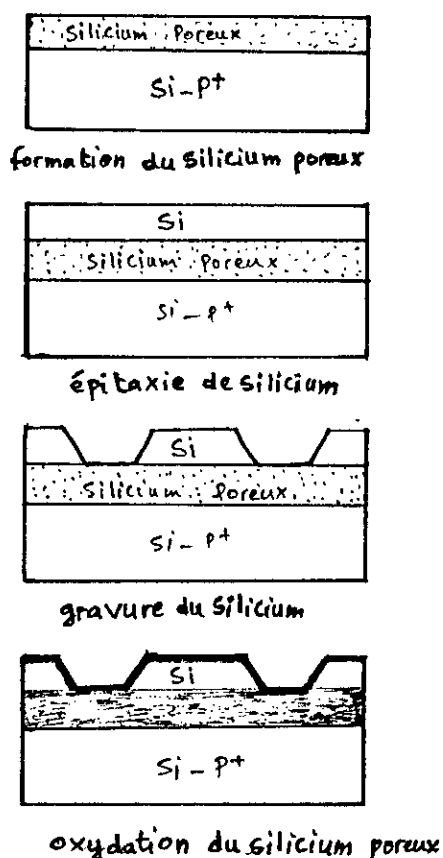


fig. 7.1: les étapes élémentaires du procédé SOI.

CHAPITRE II

LUMINESCENCE DU SILICIUM POREUX

Chapitre II :

Luminescence du Silicium Poreux

I . Introduction

Le silicium est à la base de l'évolution géante de la micro-électronique où la maîtrise continue de ses propriétés permet d'élargir remarquablement les niveaux d'intégration, en multipliant ainsi les tâches que peut effectuer un circuit intégré ceci s'ajoute à son exploitation qui ne pose pas de problèmes sérieux.

Cependant, la micro-électronique se heurte à de graves problèmes lorsqu'il s'agit d'intégrer des composants émetteurs de lumière, par exemple des diodes électroluminescentes, dans un circuit à base de silicium.

La raison en est que la recombinaison des porteurs dans le cristal de silicium est non radiative, et l'optoélectronique utilise plutôt d'autres matériaux, ce qui provoque des problèmes de compatibilité entre les deux technologies. De nos jours une solution radicale à ce problème est loin d'être établie.

Une solution qui est restée depuis longtemps un rêve des chercheurs, est d'obtenir une luminescence intense basée sur le silicium seul.

En 1990, L.T. Canham [31] publia pour la première fois la mise en évidence d'une photoluminescence rouge du silicium poreux, à la température ambiante. Juste après cette découverte, A.Halimaoui *et al* [32] ont rapporté une électroluminescence rouge durant l'oxydation anodique du silicium poreux. Ces résultats excellents ont été reproduit par plusieurs laboratoires dans le monde.

La luminescence du silicium poreux pourra révolutionner le monde de l'optoélectronique, malgré que son exploitation semble, jusqu'à présent, poser quelques problèmes.

Le but de ce chapitre est d'insister sur les idées fondamentales que provoque la luminescence du silicium poreux, et de donner un bref aperçu sur les principaux travaux faits jusqu'ici, bien que certains résultats restent encore en question, et peuvent apparaître contradictoires .

2 . Bande d'énergie des semi-conducteurs

Les propriétés électriques d'un matériau dépendent principalement des niveaux d'énergie que peuvent occuper ses électrons, donc leurs comportements face à un champ électrique extérieur.

Le mouvement d'un électron dans un espace à trois dimensions et qui n'est soumis à aucune force est décrit par l'équation de Schrödinger :

$$(1) \quad - \hbar^2/2m \nabla^2 \Psi_k(\mathbf{r}) = E_k \Psi_k(\mathbf{r})$$

Les fonctions d'onde solution de ce problème sont des ondes progressives ayant la forme suivantes:

$$(2) \quad \Psi_k(\mathbf{r}) = \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

La valeur de l'énergie E_k correspondant au vecteur d'onde \mathbf{k} est donnée par :

$$(3) \quad E = (\hbar^2 / 2m) k^2$$

La relation (3) montre que les valeurs de l'énergie permises à un électron libre varient de zéro à l'infini de façon continue (fig .2.1) .

Le modèle de l'électron libre est appliqué dans plusieurs cas pour expliquer les propriétés physiques des métaux, essentiellement les propriétés cinétiques des électrons de conduction [33].

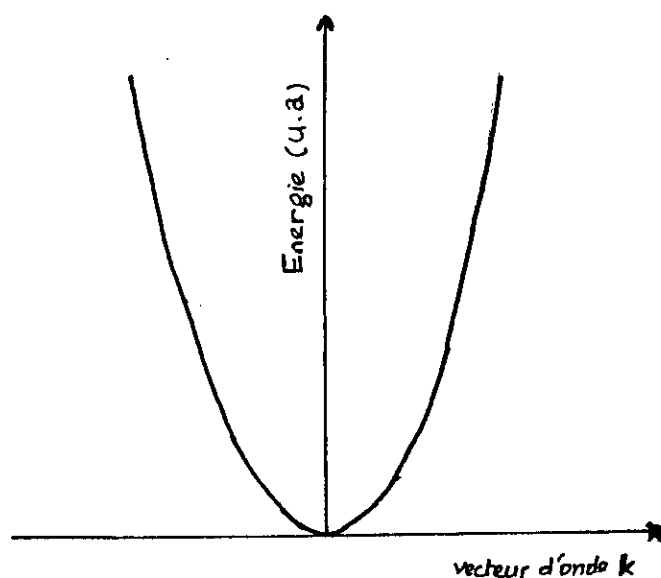


fig. 2.1: Les niveaux d'énergie permises pour un électron libre varient de façon continue de zéro à l'infini.

Dans un cristal semi-conducteur la situation est différente, les électrons appartenant aux bandes d'énergie sont un peu perturbés par le potentiel périodique ions.

A cause des réflexions dans le réseau, l'état de l'électron est décrite par des ondes stationnaires. Chaque onde stationnaire est formée d'une superposition de deux ondes de propagation, égale et de sens opposés.

Ces ondes stationnaires accumulent les électrons dans deux régions différentes: aux voisinages des ions, où l'énergie potentielle est faible, les électrons ont un caractère de valence; et loin des ions, où l'énergie potentielle est plus grande, les électrons qui se trouvent plus libres, ont un caractère de conduction.

Les électrons dans ce cas ne peuvent pas occuper un état intermédiaire, d'où la notion de *bande interdite*. La largeur de cette bande dépend de la différence entre les énergies potentielles des deux états précédents.

La relation $E(\mathbf{k})$ qui relie l'énergie au vecteur d'onde \mathbf{k} , est dans ce cas discontinue aux points $\mathbf{k}=\pm n\pi/a$, où n est un entier et a : le paramètre du réseau. On appelle la première zone de Brillouin, la région comprise entre les deux premiers points de discontinuité, c'est à dire entre: $-\pi/a$ et $+\pi/a$. On préfère généralement représenter à la fois, toutes les bandes $E(\mathbf{k})$ dans la première zone de Brillouin, suivant les directions de propagation possibles.

Pour un semi-conducteur, tel que le Germanium (fig.2.2), la relation $E(\mathbf{k})$ dans la première zone de Brillouin, contient deux régions:

Une bande dite *de valence*, pour les faibles valeurs de l'énergie potentielles, les électrons localisés dans cette bande sont liés aux ions du réseau, et la structure de cette bande est similaire pour la plupart des semi-conducteurs, et elle présente un maximum au point $\mathbf{k}=\mathbf{0}$.

Une deuxième bande dite *de conduction*, pour des valeurs élevées de l'énergie potentielle; les électrons dans cette bande sont moins liés au réseau, par conséquent, plus libres à se déplacer; cette bande présente elle-aussi des extremums, elle diffère d'un semi-conducteur à un autre.

Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelées *gap*, sa largeur E_g est la différence entre le point le plus haut de la bande de valence, qui correspond à $\mathbf{k}=\mathbf{0}$, et le point le plus bas de la bande de conduction. La largeur E_g dépend de la température du réseau. La table 2.1 regroupe les propriétés énergétiques des semi-conducteurs les plus importants.

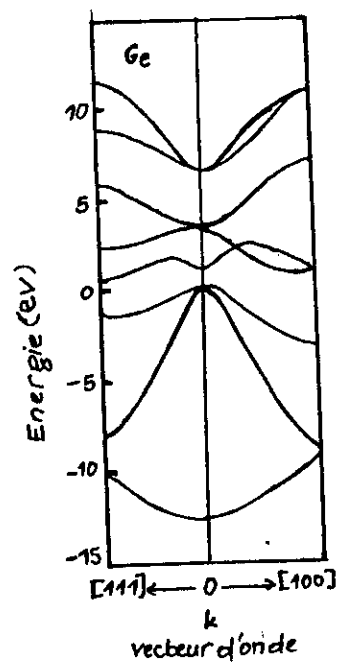


fig. 2.2: Structure des bandes d'énergie du Ge, calculée par la Réf. 34.
Le gap d'énergie est d'environ 0.6 eV.

Un électron qui doit effectuer une transition d'une bande à une autre, doit franchir le gap d'énergie. Evidemment, une telle transition obéit au principe d'exclusion : l'électron doit d'abord trouver un site vacant, c'est à dire : un trou.

Pour se déplacer, le chemin le plus probable que l'électron doit emprunter, dépend de la structure des bandes d'énergie.

Une bande interdite est *directe*, quand le minimum de la bande de conduction correspond à $k=0$. La transition dans ce cas se fait verticalement dans le centre de la zone de Brillouin, et les états initiale et finale, ont le même vecteur d'onde $k=0$ (fig.2.3-a).

Par contre, une bande interdite est *indirecte*, quand le minimum de la bande de conduction ne correspond pas à $k=0$, dans ce cas la transition est indirecte, et ne conserve pas le vecteur d'onde $k=0$ (fig.2.3-b).

Lors d'une transition, l'électron perd ou absorbe une quantité d'énergie nécessaire. Il peut libérer une quantité d'énergie presque égale à l'énergie du gap, quand il effectue une transition de la bande de conduction vers la bande de valence.

Dans le cas de la transition directe, il y aura création d'un électron au niveau k_e dans la bande de valence, et un trou au niveau k_h dans la bande de conduction.

La recombinaison électron - trou se fait par l'émission d'un photon d'énergie $E_g=h\nu$ et de vecteur d'onde k .

Le module des vecteurs d'onde des photons optiques étant de l'ordre de 10^4 cm^{-1} , on peut presque toujours le négliger devant celui des vecteurs d'onde de la première zone de Brillouin, qui est de l'ordre de 10^8 cm^{-1} [35], de sorte qu'on peut écrire:

$$(4) \quad k_e + k_h \cong 0$$

Cette relation exprime que dans les semi-conducteurs à bande interdite directe, la transition de la bande de conduction vers la bande de valence fait intervenir une émission d'un photon d'énergie égale à $h\nu$. Une telle transition est dite : *radiative*.

Dans le cas des semi-conducteurs à bande interdite, le vecteur d'onde k n'est pas conservé, par conséquent, la relation (4) ne reste plus valable. La transition alors, fait intervenir un photon, et un phonon de vecteur d'onde q , de sorte que: $\Delta k = q$.

L'énergie du phonon fait simplement chauffer le cristal. On parle dans ce cas de transition *non radiative*.

Une autre catégorie de transitions fait intervenir les défauts, qui constituent des trappes dans la bande interdite. Un électron capturé par une trappe peut perdre une partie de son énergie sous forme de phonon. Il peut dans certains cas compléter son chemin en libérant un photon pour se situer dans la bande de valence, ou être capturé par un autre type de trappes (fig.2.4).

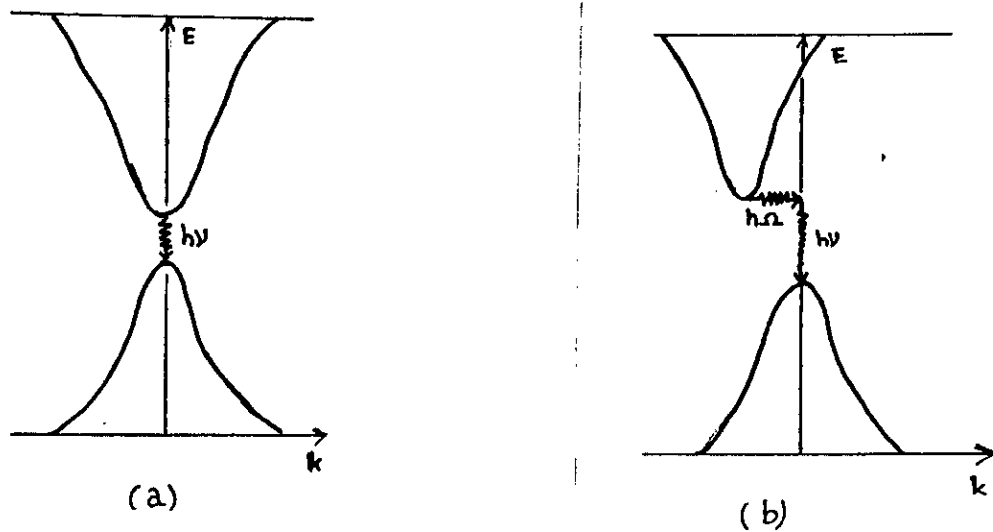


fig. 2.3: La transition électronique de la bande de conduction vers la bande de valence:
(a): directe, en libérant un seul photon d'énergie égale à E_g .
(b): indirecte en libérant un photon, et un phonon.

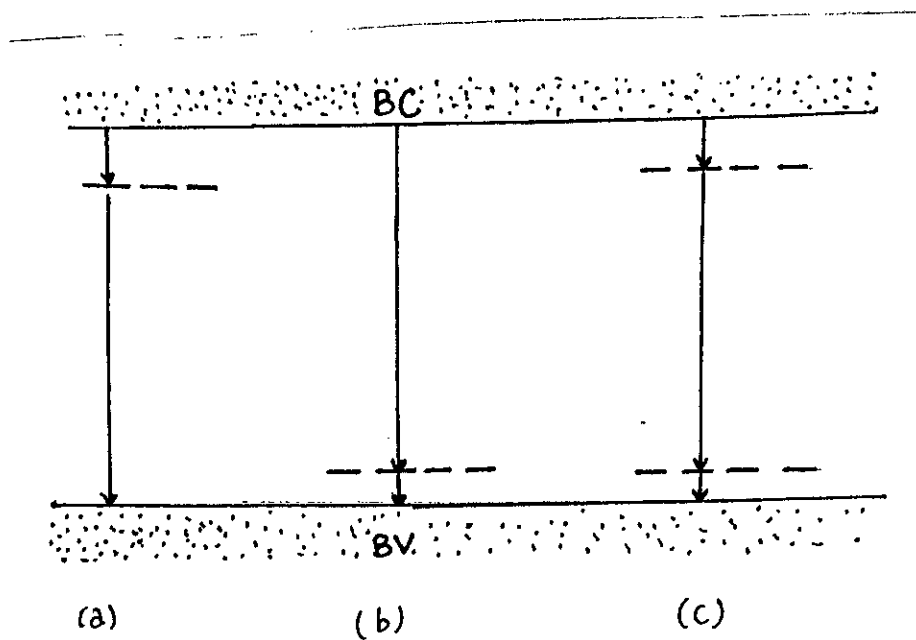


fig. 2.4: La transition électronique faisant appel aux trappes de type:

- (a) donneurs
- (b) accepteurs
- (c) donneurs et accepteurs

(a) I = indirecte, D = directe.
 (b) m^* = masse effective, m = masse au repos.
 (c) masse effective longitudinale.
 (d) masse effective des trous legers.
 (e) masse effective transversale.
 (f) masse effective des trous lourds.

Element	Gap (eV)	200K (eV)	OK	mobilité' (à 300K) ($cm^2/V.s$)	électrons trous	Bande (a)	masse effective m^*/m	électrons trous	Constante diélectrique ϵ_s/ϵ_0
C	5.47	5.48	1800	1800	4200	I	0.25	0.25	5.7
Ge	0.66	0.74	3800	1900	1900	I	0.25 (g) 4.64 (g) 0.4 (d)	0.25 (g) 0.4 (d)	16.0
Si	1.12	1.17	1500	450	450	I	0.82 (e) 0.98 (e) 0.16 (f)	0.82 (e) 0.98 (e) 0.16 (f)	11.9
Sn	0.082	0.082	4400	1200	1200	D	0.60	0.60	40.0
IV-IV	2.986	3.03	400	50	50	I	4.00	4.00	44.4
AlSb	1.58	4.68	200	420	420	I	0.42	0.98	7.1
BN	7.5					I			
BP	2.0								
GaN	3.36	3.50	380				0.60	0.60	42.2
Ga Sb	0.72	0.81	5000	580	400	D	0.4	0.042	45.7
GaAs	1.42	1.52	8500	400	400	D	0.067	0.082	43.1
Gap	2.26	2.34	110	75	75	I	0.82	0.60	41.1
InSb	0.17	0.23	80,000	1250	1250	D	0.0445	0.40	17.7
InAs	0.36	0.42	33,000	460	460	D	0.023	0.40	14.6
InP	1.35	1.42	4,600	150	150	D	0.077	0.64	12.4
CdS	2.42	2.56	340	50	50	D	0.21	0.80	5.4
CdTe	1.56	1.56	1050	100	100	D	0.43	0.45	10.0
CdSe	1.70	1.85	800			D	0.43	0.45	10.0
ZnO	3.35	3.42	200	180	180	D	0.27		9.0
ZnS	3.68	3.84	165	5	5	D	0.40		5.2
PbS	0.41	0.286	600	700	700	I	0.25	0.25	17.0
PbTe	0.31	0.49	6000	4000	4000	I	0.47	0.20	30.0

Table 2.1 : Les propriétés des semi-conducteurs importants [36].

3- Les semi-conducteurs de l'opto-électronique

Les dispositifs semi-conducteurs les plus importants pour l'émission de lumière (diodes électroluminescentes, diodes lasers...), sont fabriqués généralement à base de semi-conducteurs à bande interdite directe, où le taux de recombinaison radiative est très élevé.

Les semi-conducteurs les plus utilisés pour ce fait sont les composés III-V (table 2.1), qui sont formés à partir des éléments du groupe IIIA (Al, Ga, In), et le groupe VA (P, As, Sb) du tableau périodique.

Ces composés ont une structure Zinc-blende, et des bandes interdites directes, à l'exception de quelques uns où la transition radiative se produit par l'intermédiaire des centres d'impureté.

Les composés III- V sont utilisés pour l'émission dans le visible et près de l'infrarouge du spectre. Avec ces composés on peut former aisément des jonctions p-n, qui peuvent avoir un rendement de recombinaison radiative très élevé.

Le semi-conducteur le plus connu de ce groupe est l'Arséniure de Gallium (GaAs). Ce semi-conducteur a une bande interdite directe de largeur autour de 1.42 eV (fig.3.1) [34], [37], et un rendement quantique interne autour de 100%.

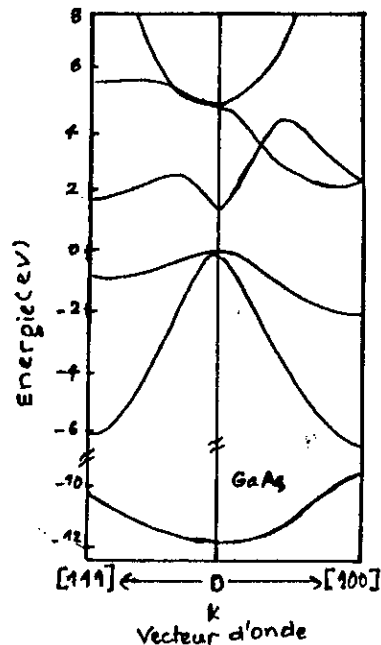


fig. 3.1: La structure des bandes d'énergie de GaAs, calculée par la Réf.37, montre une bande interdite directe de largeur d'environ: 1.42 eV.

Une autre importance de ce groupe, est due à la possibilité de mixage de ces semi-conducteurs permettant d'avoir des composés tels que : $Al_x Ga_{1-x} As$, ou $GaP_x Al_{1-x}$, avec x pouvant prendre toutes les valeurs entre 0 et 1. Pour des valeurs de x généralement inférieures ou égales à 0.45, ces composés émettent dans le visible.

Des détails théoriques et technologiques sur les composés III -V, sont données dans les Réf. 38,39.

Les semi-conducteurs du groupe IV-VI sont aussi utilisés, par fois, pour l'émission à des longueurs d'onde de 4 -30 μm . Ceux du groupe II-VI tel que: ZnS, pour l'émission dans le bleu. Malheureusement, il est très difficile de fabriquer des jonctions à partir de ces composés, pour cette raison les dispositifs basés sur ces matériaux ne sont pas devenus commercialement importants.

4. Luminescence du silicium cristallin

Le silicium comparé aux semi-conducteurs de l'optoélectronique, apparaît un semi-conducteur médiocre, par sa faible mobilité des porteurs, et par sa bande interdite à la fois relativement faible (1.1 eV) et indirecte (fig .4.1).

Une transition radiative est donc improbable, la recombinaison électron-trou se produit principalement par l'émission ou l'absorption des phonons; cependant, il est possible d'augmenter la probabilité du processus radiatif dans le Si, en faisant intervenir les centres d'impureté.

Un électron capturé dans un centre d'impureté peut se recombiner avec un trou soit en libérant un photon, les centres d'impureté dominés par ce processus sont appelés centres d'impureté radiatifs, soit en libérant un ou plusieurs phonons, dans ce cas on parle de centres d'impureté non radiatifs.

Pour le cas du Si, les centres d'impureté sont en général non radiatifs mais il existe au moins un nombre limité de centres radiatifs. Parmi ces centres : **les centres isoélectroniques.**

Le terme isoélectronique vient du fait que les impuretés sont isovalents avec le Si, c'est-à-dire les centres sont électriquement neutres. Le Si dopé en soufre (Si -S) constitue un bon exemple de ces centres.

Le spectre de photoluminescence du Si -S, contient deux pics [40] : Un large pic correspondant à une longueur d'onde de 1.32 μm , et un pic aigu à 1.50 μm (fig. .4.2). Bien que l'émission à 1.32 μm persiste jusqu'à $T=170\text{ K}$, l'émission à 1.50 μm disparaît plus rapidement quand la température de l'échantillon augmente.

Le rendement quantique, à basse température, est de 2 - 5 % et dépend de la puissance de l'excitation.

Il existe d'autres méthodes basées sur la restructuration de la bande d'énergie du Si.

L'aspect commun de la luminescence du Si, obtenue par toutes ces méthodes, est qu'elle reste un phénomène de basse température, l'intensité de la luminescence disparaît complètement à 300 K. Le rendement quantique reste limité à quelques pourcents. Ce qui s'oppose à l'exploitation du Si par l'optoélectronique.

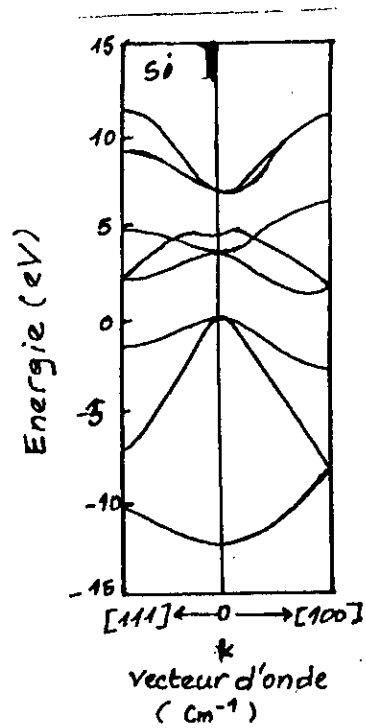


fig.4.1: Structure de bande d'énergie du Si, d'après la Réf.34. La bande interdite est indirecte de largeur d'environ: 1.1 eV.

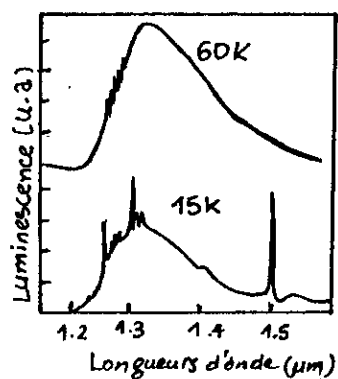


fig. 4.2: Spectre de la photoluminescence du Si-S, à 60K et 15K.

5. Photoluminescence du silicium poreux à basse température

La photoluminescence (PL) du SP formé à partir de substrats p^+ et p^- , a été rapportée, à basse température (4.2K) par Pickering *et al* [24].

Les spectres d'émissions obtenues (fig.5.1) montrent que, pour les substrats fortement dopés (0.01 Ω .cm), l'émission est dominée par une composante spectrale à 0.8 eV un autre pic d'intensité est également observé à 1.05 eV.

Pour les substrats faiblement dopés (5- 25 Ω .cm), l'émission apparaît à \sim 0.95-1 eV, et elle est plus intense d'environ dix fois par rapport à celle du substrat $-p^+$, un autre pic apparaît également, et qui dépend de la porosité du substrat, à 1.47 eV pour des porosités entre 40 - 45%.

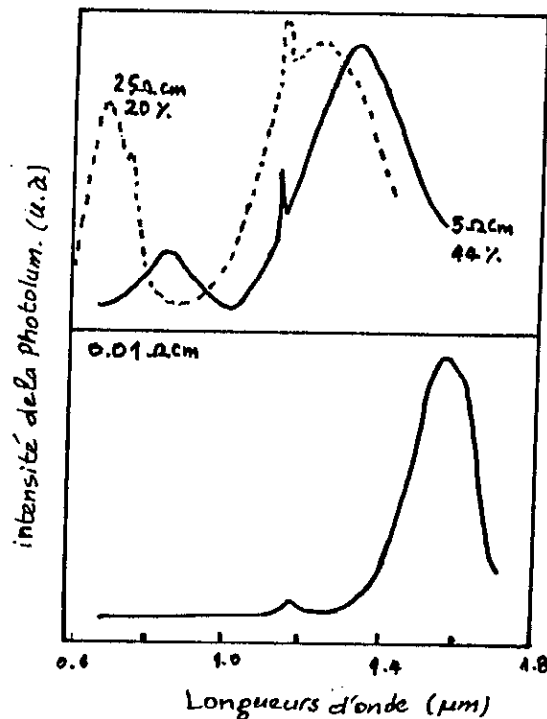


fig.5.1: La photoluminescence à 4.2K, du SP de types p^- et p^+ , dépend de la porosité et la résistivité du substrat.

6. Photoluminescence du silicium poreux à température ambiante

A température ambiante, une PL visible et intense, a été mise en évidence initialement pour des substrats p- [31]. La méthode consistait à former des couches poreuses par dissolution électrochimique, suivie par une immersion pendant plusieurs heures et dans l'obscurité, dans une solution aqueuse d'HF(40%). Cette dissolution chimique permet d'élargir les diamètres des pores formés électrochimiquement, donc d'augmenter en plus la porosité des films jusqu'à 70 - 80 %.

Ces films poreux ayant une couleur jaune après une immersion de 6h dans la solution chimique, exhibaient une PL rouge brillante sous une excitation laser d'Ar (488 ou 514.5 nm) de puissance < 1mW (fig. 6.1).

Ce phénomène a été reproduit par de nombreux travaux pour les substrats p-, p+, n- et n+, en utilisant des méthodes expérimentales différentes, telles que : une simple dissolution électrochimique, ou chimique.

La PL du SP apparaît pour toutes ces méthodes, indépendante de la technique de préparation des films poreux. Cependant, elle est fortement liée à la porosité, puisqu'elle ne devient significative que pour des porosités élevées, de l'ordre de 80%. Pour cette raison, on ne détecte aucune PL des substrats n-, sauf pour les échantillons formés sous illumination.

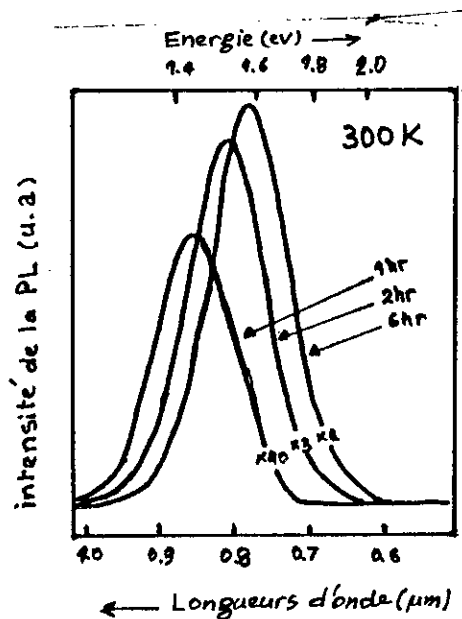


fig.6.1: La photoluminescence du SP de type p-, à 300K, après une immersion dans une solution HF(40%), pendant des durées indiquées.

Il est à présent connu, que la PL du SP contient aux moins deux bandes d'émission spectralement distinctes:

- La bande orange - rouge, localisée aux longueurs d'onde entre 0.65-0.8 μ m, correspondant aux énergies: 1.5 - 1.9 eV, est caractérisée par un temps de réponse de l'ordre de 10 μ s. Cette bande d'émission domine complètement la PL à température ambiante.

- La bande vert - bleu, localisée aux longueurs d'onde entre : 0.43 - 0.48 μ m (2.6 - 2.9 eV). Avec un temps de réponse plus court, de l'ordre de 10 ns. La PL vert - bleu nécessite une excitation ultra - violette (U V), elle n'est pas donc observable dans les expériences utilisant une excitation dans le visible.

Les deux bandes d'émission peuvent être distinguées par les techniques d'excitation pulsée.

Un phénomène intéressant de la PL rouge est le décalage du pic de spectre d'émission vers le bleu (longueurs d'onde faibles) de plus en plus que la porosité augmente. Ceci est clairement observable, pour le type p-, dans la fig.6.1 .

En effet, la porosité croit avec le temps d'immersion dans la solution HF, au même temps le pic du spectre de PL décale vers les faibles longueurs d'onde, c'est-à-dire : vers le bleu. La fig .6.2. montre le décalage vers le bleu de la PL rouge pour les types p- et p+ en fonction de la porosité.

Une PL, à température, ambiante a été aussi rapportée pour le SP formé à partir de Si-polycristallin, par anodisation électrochimique [41] ou par la technique stain - etching [42], les spectres de PL ont une grande ressemblance avec le cas monocristallin.

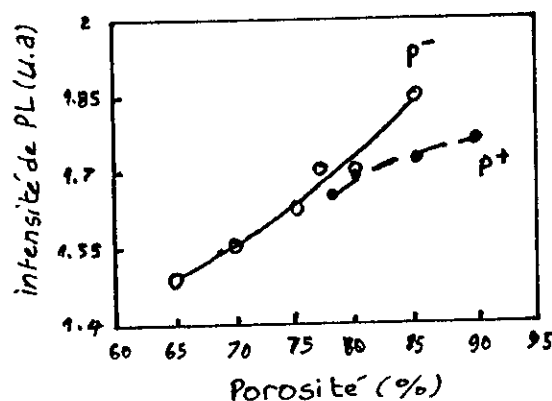


fig. 6.2. L'énergie de l'intensité de la PL, tend vers le bleu quand la porosité augmente[7].

7- Electroluminescence du silicium poreux

L'électroluminescence (E L) a été observée initialement [32] durant l'oxydation anodique du SP formé à partir de substrat p-.

La méthode expérimentale consiste, à utiliser la même cellule électrochimique pour la formation du SP, mais avec une différence, c'est au lieu de l'acide HF, on utilise un électrolyte formé d'une solution aqueuse de KNO_3 ou HCl. L'électrolyte ne doit contenir aucune trace de l'acide HF, pour cette raison l'échantillon doit être rincé sous un flux de l'eau pure pendant 10 min environ.

Pour l'anodisation, on utilise généralement des conditions galvanostatiques avec des densités de courant de 0.01 - 10 mA/cm².

L'évolution du potentiel d'anodisation, mesuré par rapport à une électrode de référence, en fonction du temps, révèle l'apparition de deux régimes (fig.7.1):

Dans le premier régime, le potentiel d'anodisation présente une croissance lente, qui correspond à une oxydation progressive au profondeur de la couche poreuse.

Dans ce mode une émission intense de lumière orange-rouge apparaît (fig.7.1), après un délai, qui augmente de plus en plus que la porosité de l'échantillon est faible (fig.7.2).

Le spectre de l'EL dans ce mode, est caractérisée par une évolution spectrale. Le spectre d'émission tend vers le bleu, de plus en plus que l'oxydation anodique progresse. L'intensité de l'EL augmente elle-aussi, durant cette évolution (fig.7.3).

Dans le second régime, le potentiel anodique croit fortement, et l'intensité de l'EL disparaît. Dans ce point la charge totale transférée est Q_0 , et même si l'oxydation n'est que partielle, autour de 50%, le processus s'arrête, car le contact électrique entre les cristallites de Si partiellement oxydées aux parois des pores, et le substrat de Si est rompu, par la formation continue de la couche de SiO_2 . A cause des conditions galvanostatiques imposées, le potentiel anodique augmente brusquement (fig.7.1), et ce second régime correspond à une oxydation supplémentaire du substrat de Si.

Durant ce régime, une émission nouvelle de lumière est observée [43], qui commence pour les potentiels supérieurs à 30 V.

La fig.7.4. montre l'émission dans ce régime, caractérisée par un large spectre ayant un maximum à 650nm. La lumière émise apparaît blanche, sans aucune évolution spectrale dans le temps. Cette EL n'est pas spécifique au SP, puisqu'on observe une émission très similaire durant l'oxydation anodique du Si cristallin.

L'électroluminescence du SP formé à partir de substrat n, a été obtenue [44] sous polarisation cathodique. Elle présente un comportement qui diffère de celui du substrat p.

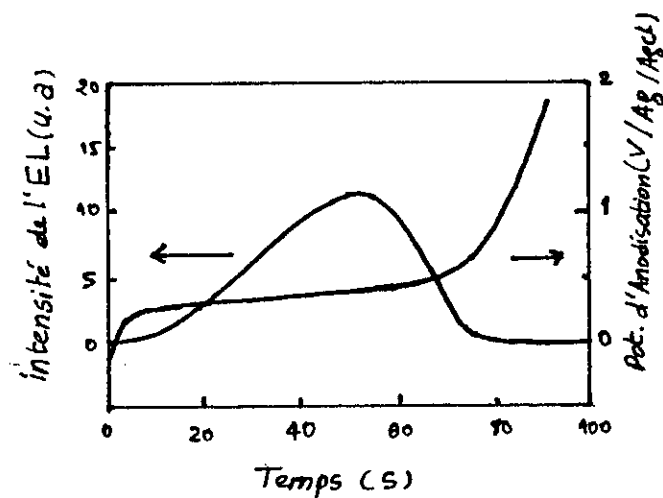


fig.7.1: le potentiel d'anodisation (droite) et l'EL(gauche), en fonction du temps d'oxydation anodique du SP(85%) dans une solution KNO_3 sous une densité de courant de $1mA/cm^2$ (d'après la Réf.32).

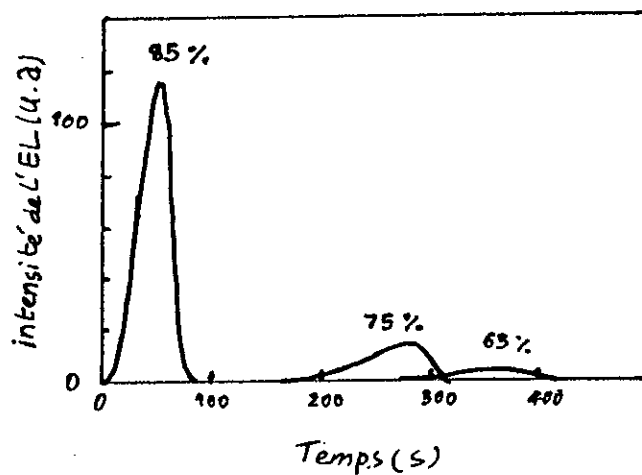


fig.7.2: L'intensité de l'EL en fonction du temps d'oxydation anodique pour différentes porosité.

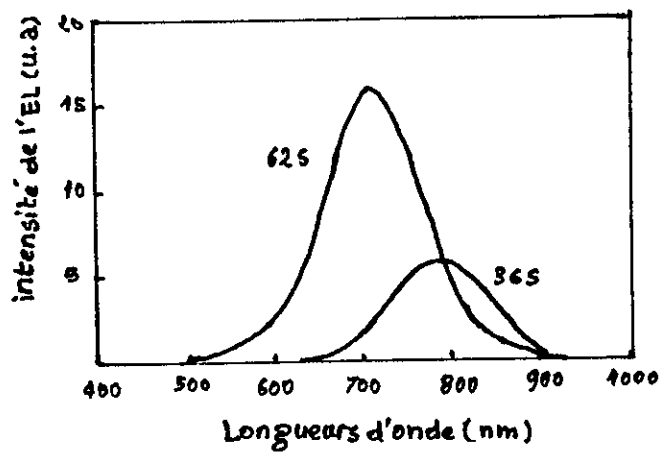


fig. 7.3: Spectres de l'EL pour deux temps d'anodisation différents.

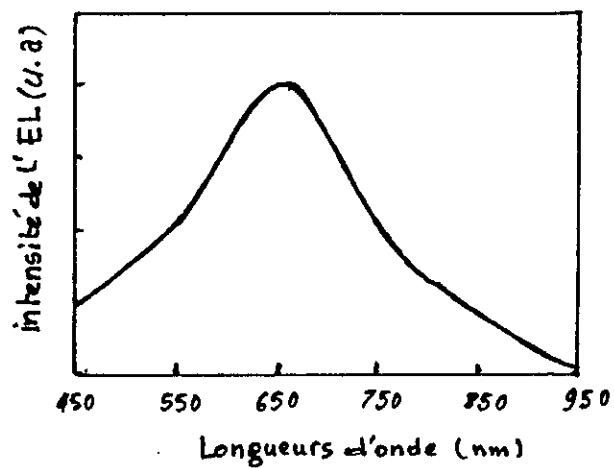


fig.7.4: spectre de l'EL durant le second régime d'oxydation du SP de type p[43].

8. Amélioration de la photoluminescence du Silicium Poreux

La PL du SP est caractérisée par une intensité relativement faible, et un comportement transitoire et non stable. Ce qui empêche l'exploitation technologique immédiat de ce phénomène. On pense que cette instabilité est due à l'existence de certains facteurs qui détériorent l'émission.

Même si la détermination de ces facteurs détériorant est toujours en débat, les travaux faits jusqu'ici permettent d'améliorer plus ou moins la PL du SP. Par exemple, en augmentant la puissance d'excitation, l'intensité de la PL augmente-elle aussi [45].

Mais cette solution est insuffisante, puisqu'il s'agit d'améliorer les propriétés intrinsèques de l'émission. En fait, il existe deux techniques qui peuvent engendrer une amélioration appréciable: l'oxydation et l'illumination filtrée.

8.1. Oxydation Thermique et Anodique

L'oxydation thermique des films de SP, peut agir sur la PL. Cependant, l'utilisation d'une technique simple d'oxydation, peut causer une destruction de la structure poreuse, pour cette raison, il est préférable d'utiliser un processus d'oxydation thermique rapide [46].

Les deux bandes de la PL du SP sont tout les deux affectées par l'oxydation thermique mais en différentes façons[47][48]:

La bande orange-rouge devient, de plus en plus intense et stable, quand la température d'oxydation(T_{OX}) augmente. finalement, elle tend à disparaître quand l'oxydation devient très élevée ($T_{OX} \sim 1000 - 1200$ °C).

La bande vert-bleu, qui est très faible pour $T_{OX} < 700$ °C, commence à être plus intense quand la PL orange-rouge commence son atténuation, pour des $T_{OX} \sim 1000$ °C, elle devient complètement dominante et son intensité est comparable à celle de la PL rouge juste après préparation du SP (fig.8.1).

L'oxydation anodique affectait elle aussi la PL du SP. Vial *et al* [49], ont rapporté une augmentation de l'intensité de la PL des films de SP oxydés anodiquement (fig.8.2), accompagnée par un décalage vers le bleu. L'intensité atteint le maximum quand le processus d'oxydation anodique atteint sa limite.

La PL obtenue par cette méthode est stable et reproductible, avec un rendement quantique de 3%, ce qui est déjà acceptable.

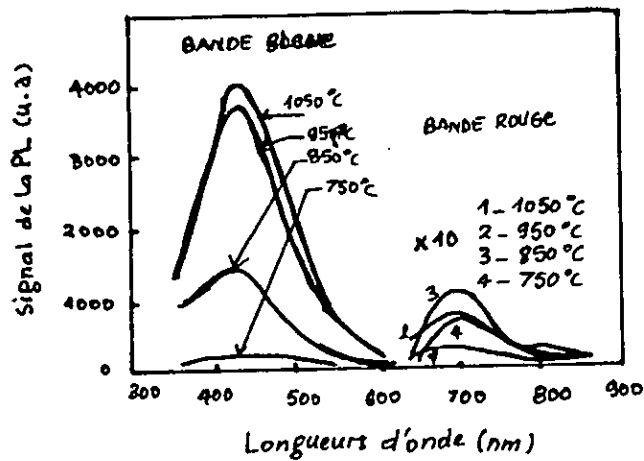


fig.8.1: Amélioration de la PL des films de SP après oxydation thermique.

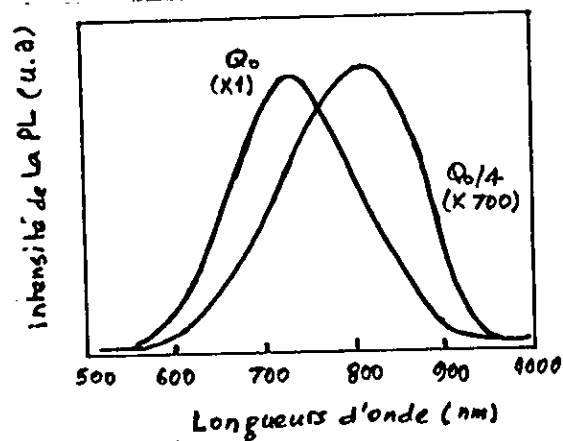


fig. 8.2: Spectres de la PL pour différents niveaux d'oxydation anodique d'une couche poreuse (65%).

8.2. Illumination Filtrée

Il est possible d'améliorer l'intensité de la PL du SP, en exposant les films poreux après formation, à une illumination filtrée.

La méthode utilisée par Koyama *et al* [50], consiste à déconnecter les films poreux de la cellule électrochimique, immédiatement après formation, et les exposer à une illumination par une lampe halogène de 150W, équipée d'un filtre bloquant les composantes infrarouges. Un autre filtre de longueurs d'onde passe-haut, d'une longueur d'onde de coupure $\lambda_c=600$ nm, est placé entre la lampe et l'échantillon. La PL est mesurée dans une atmosphère d'azote, sous excitation laser (325 nm).

La fig.8.3. montre les spectres de la PL des échantillons exposés à une illumination, avec et sans filtrage.

La PL est plus intense pour les échantillons traités avec illumination filtrée. Le rendement quantique externe peut dépasser les 10%.

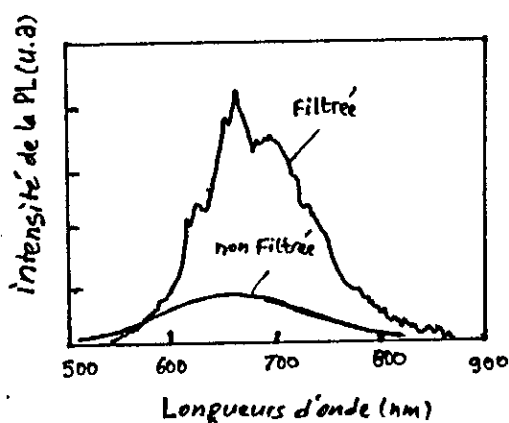


fig.8.3: Spectres de la PL du SP illuminé avec et sans filtrage, pendant 15min dans une solution HF.

9. Interprétation de la luminescence du silicium poreux

Contrairement à son origine cristalline, le SP présente une luminescence intense à température ambiante. Pour maîtriser complètement ce phénomène, il est nécessaire d'identifier les effets responsables de cette émission.

Le fait qu'il y a plusieurs facteurs intervenant dans la luminescence du SP: les morphologies des couches poreuses, les réactions chimiques et électrochimiques possibles dans l'électrolyte, rend l'interprétation de ce phénomène très difficile.

Néanmoins, il existe, à présent, certaines hypothèses qui peuvent expliquer en général l'origine de cette luminescence.

9.1. Hypothèse du confinement quantique

Initialement annoncée par Canham[31], l'hypothèse du confinement quantique fait intervenir la structure elle-même de la couche poreuse.

Le SP est formé de petites cristallites, de dimension nanométrique, interconnectées entre elles par des rétrécissements de Si. Cette structure confère aux cristallites une restructuration des bandes d'énergie, de sorte que la bande interdite devient directe et plus large, de plus en plus que les dimensions des cristallites deviennent plus faibles.

Le modèle du confinement quantique explique convenablement le décalage vers le bleu du spectre d'émission. Lorsque la porosité augmente, les dimensions des cristallites s'affaibliront, et la bande interdite s'élargit en parallèle. Les photons émis lors du confinement des porteurs deviennent plus énergétiques, c'est-à-dire l'émission tend vers les longueurs d'onde les plus courtes, vers le bleu.

L'hypothèse du confinement quantique peut justifier d'une manière simple, plusieurs résultats expérimentaux montrant une corrélation apparente entre la luminescence et la porosité.

Lehmann et Gösele [23], ont étudié les caractéristiques de transmission optique pour le SP de type p. Leurs résultats montrent (fig.9.1), un élargissement d'environ: 0.55 eV dans le gap d'énergie du type p-, et d'environ : 0.03 eV pour le type p+.

Nishida *et al* [51], ont montré en associant la microscopie électronique à balayage en haute résolution (MEB-HR), et les mesures de la PL, que le SP de type p- est composé de très petites particules ou sphères, avec des diamètres de 10 - 15 nm, et que l'intensité de la PL dépend de ces diamètres.

La fig.9.2, montre que l'émission tend vers les plus fortes énergies quand le diamètre moyen des particules diminue.

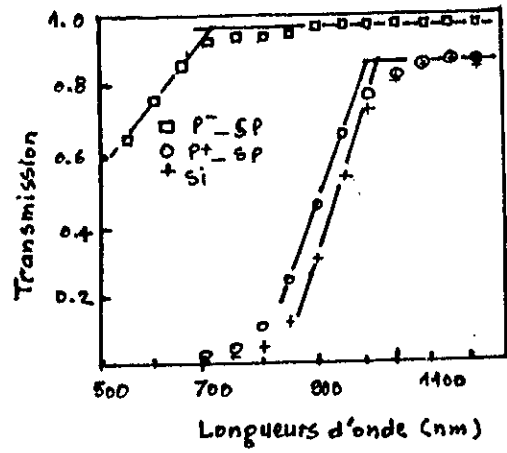


fig.9.1: La mesure de la transmission du SP montre un élargissement du gap, pour les types p-(0.55 eV) et p+(0.03 eV).

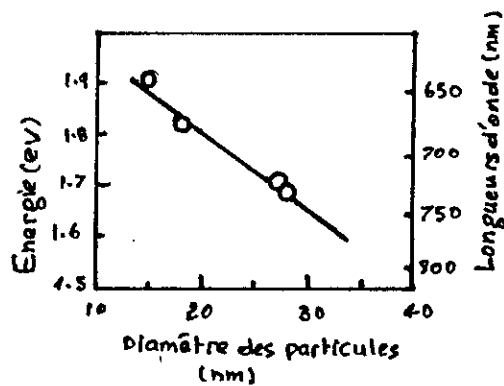


fig.9.2: Relation entre le pic d'énergie de la PL et les diamètres des particules mesurés par la MEB- HR.

Enachescu *et al* [52], ont utilisé des conditions différentes pour le traitement du SP de type p.

Les échantillons ayant des cristallites avec des diamètres de 8 - 12 nm, ne présentent aucune PL, tandis que les échantillons, où les diamètres des cristallites sont d'environ 5 - 6 nm et 2 - 3 nm, exhibaient des PLs intenses localisées, respectivement, à 1.7 eV et 1.9 eV.

Takasuka et Kamei [53] ont proposé de traiter les échantillons de SP de type p-, sous une densité de charge constante. En mesurant l'intensité de la PL de ces échantillons, suivie par des analyses par microscopie électronique à transmission (MET), ils ont montré que l'intensité de la PL augmente avec la densité des cristallites.

La technique utilisée dans ce travail ne permet pas de donner une interprétation concernant le décalage vers le bleu.

Une autre technique expérimentale proposée par Wadayama *et al* [54], étudie l'évolution *in situ* du spectre de la PL en fonction du temps.

Le SP formé par anodisation électrochimique pendant 30 min. dans une solution HF aqueuse présente, sous irradiation par laser d'Ar⁺(514.5nm), une PL ayant un maximum aux alentours de 650 - 670nm. Quand le temps d'irradiation augmente le maximum tend vers les longueurs d'onde courtes, accompagnée par une atténuation de l'intensité. Après 180 s d'irradiation, la position est à 650 nm.

Pour interpréter ces résultats les auteurs font appel au modèle de Lehmann et Gösele pour la dissolution du Si dans une solution HF. D'après ce modèle, la surface du Si après l'attaque électrochimique, saturée par l'hydrogène, se trouve virtuellement inerte contre une autre attaque de l'acide HF, aussi longtemps qu'aucun trou (h⁺) n'est disponible à la surface de l'électrode en Si.

Dans le cas de l'expérience l'irradiation par lumière laser peut générer les porteurs h⁺ à l'interface entre le SP et l'électrolyte, conduisant à la dissolution du Si, qui réduira les dimensions des nanostructures de plus en plus que le temps de l'irradiation est long. Ce qui constitue probablement la cause de l'évolution spectrale.

De plus, la dissolution réduit aussi la quantité d'atomes de Si constituant les nanostructures, ce qui explique l'atténuation de l'intensité de la PL durant l'expérience.

L'hypothèse du confinement Quantique a été aussi justifiée par des calculs théoriques des bandes d'énergie des cristallites.

Sanders *et al* [55] ont utilisé l'approximation des liaisons fortes pour calculer les bandes d'énergie des cristallites. Le modèle adopté pour les cristallites est celui de fils ou colonnes parallèles de Si, d'épaisseur qui ne dépasse pas quelques nanomètres, appelés *fils quantiques* (quantum wires).

Pour différentes épaisseurs des fils quantiques, les calculs montrent que la bande interdite devient à la fois directe et plus large quand l'épaisseur décroît. Elle est de: 1.5 eV pour une épaisseur de 3.1 nm, et de: 3.7 eV pour 0.77 nm.

Ces résultats sont en général, en accord avec l'hypothèse du confinement quantique. Seulement, le modèle des fils quantiques, adopté pour les cristallites, n'est pas confirmé par les observations en haute résolution[51], qui montrent que les cristallites sont plutôt des sphères ou particules de très faibles diamètres.

En adoptant ce dernier modèle, Proot *et al* [56] ont montré en calculant la bande interdite pour des cristallites ayant des diamètres de 0.8 - 4.3 nm, que le gap d'énergie varie de 5 - 1.6 eV, en suivant approximativement la loi : $d^{-1.39}$, où d est le diamètre des cristallites.

Comparés des résultats expérimentaux, ces calculs théoriques sont en bon accord.

Un travail théorique similaire effectué par Takagahara *et al* [57] pour le Si et Ge, permet de conclure les mêmes résultats.

Pour des raisons de similitude entre la PL et L'EL du SP (fig. 9.3) l'hypothèse du confinement quantique a aussi été impliquée pour expliquer l'EL.

Durant le premier régime de l'oxydation anodique du SP, les parois des pores sont conduites à accumuler les trous(h⁺), qui diffusent du substrat vers les régions de charges d'espace, à l'interface entre l'électrolyte et les profondeurs des pores (fig.9.4). C'est dans ces régions que l'oxydation apparaît initialement .

Quand les profondeurs des pores sont couvertes par un oxyde monocouche, une faible augmentation de polarisation anodique du Si est nécessaire pour maintenir le courant constant. Ce qui cause une oxydation supplémentaire qui s'étend aux parois des pores, près des profondeurs où les trous sont disponibles, le potentiel du Si doit continuer à augmenter faiblement car l'épaisseur de l'oxyde aux profondeurs augmente, et l'oxydation progresse vers le haut de la couche poreuse. Cette progression atteint sa fin quand le contact électrique est rompu entre le substrat et le SP.

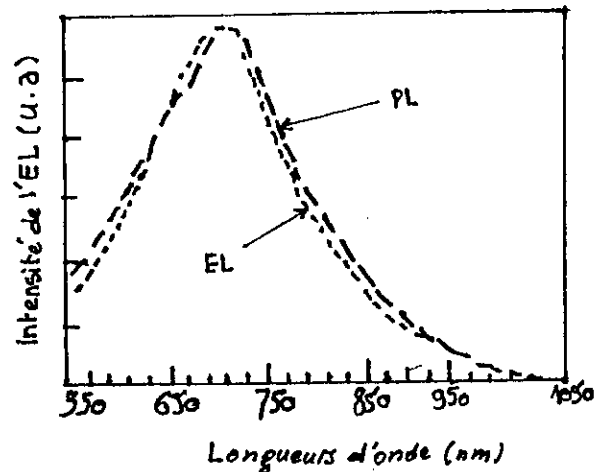


fig.9.3: Comparaison entre les spectres de la PL et l'EL pour une même porosité(70%) après une oxydation anodique à $0.7 Q_0$

Le modèle du confinement quantique suggère que la recombinaison électron-trou apparaît dans les cristallites de dimension nanométrique.

Tandis que les trous sont accumulés par polarisation anodique, les électrons sont injectés dans les cristallites à partir de l'électrolyte ou l'interface. En fait, l'origine de cette injection est non claire. Halimaoui *et al* [32] ont suggéré l'oxydation des liaisons Si-H, qui couvrent la surface poreuse après formation, comme source d'injection des électrons.

Par effet de la croissance de la couche d'oxyde durant l'oxydation anodique, diminuant ainsi les dimensions des cristallites, la recombinaison électron-trou devient plus énergétique. C'est la raison pour laquelle l'émission apparaît après un certain délai, plus ou moins long, selon la porosité de l'échantillon.

Ce phénomène est supposé expliquer aussi le décalage vers le bleu du spectre de l'EL.

Malgré sa clarté, le modèle du confinement quantique tel qu'il est exposé ici, ne suffit pas pour expliquer convenablement l'effet de l'oxydation anodique sur la luminescence. Par exemple, il semble que la réduction des dimensions des cristallites par l'oxydation qui ne dépasse pas quelques Angströms, est tellement faible qu'elle ne peut pas produire une évolution spectrale qui peut atteindre dans certains cas 200 nm.

Ce problème peut être résolu, en supposant [43] que l'oxydation n'est pas homogène pour toutes les cristallites.

En effet, l'énergie du gap est élargie par l'énergie de confinement des porteurs. Ces derniers, pour être injectés aux cristallites à partir du substrat, doivent franchir une barrière de potentiel qui est plus élevée pour les plus petites cristallites.

Par conséquent, les porteurs sont plus accumulés dans les grosses cristallites. Ce qui engendre une différence entre les taux d'oxydation qui produit une réduction significative des dimensions des grosses cristallites.

Une autre explication possible est de supposer que la texture poreuse est formée de cristallites de dimensions différentes, fortement interconnectées, et connectées au substrat par de très courts passages cristallins, de diamètre très faible.

Ces régions intermédiaires se comportent comme une barrière énergétique, qui s'oppose à l'échange de charge entre les cristallites et le substrat. Mais à cause des diamètres très faibles de ces régions, les porteurs localisés aux petites cristallites, peuvent traverser la barrière par effet tunnel, pour qu'au lieu de se confiner radiativement, ils s'échappent vers les grosses cristallites où la recombinaison radiative aura lieu.

L'oxydation anodique qui apparaît aussi dans les régions intermédiaires minces, renforce la barrière énergétique qui s'oppose à la fuite des porteurs. Sous cet effet, l'émission décale vers le bleu.

Ce modèle permet aussi d'expliquer l'augmentation en intensité de l'EL [43] et la PL durant l'oxydation anodique [49].

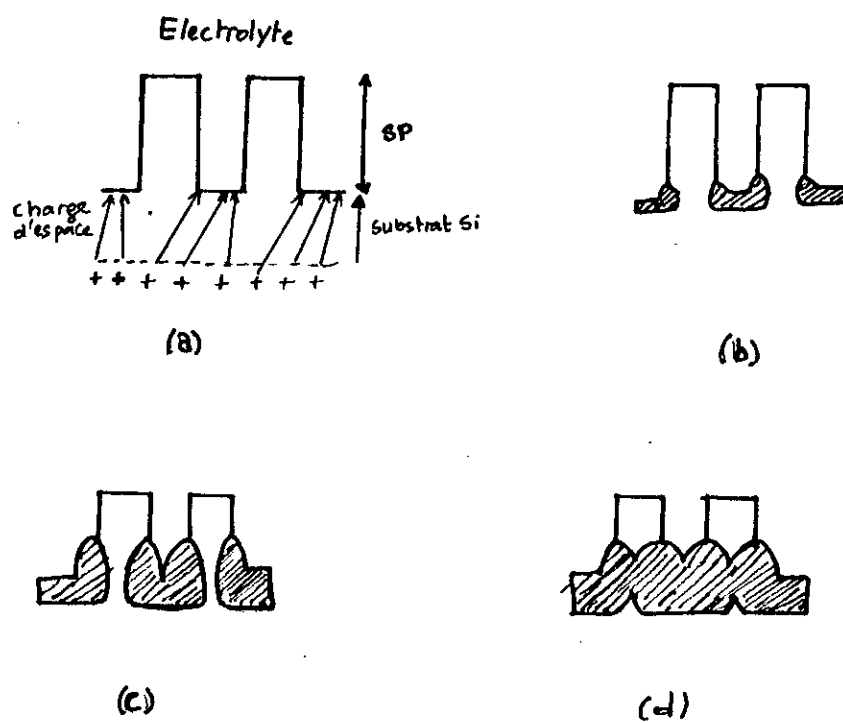


fig:9.4: Les étapes de l'oxydation anodique du SP [58]:

(a) la situation au début du processus

(b,c) la croissance de l'oxyde fait diminuer les dimensions des cristallites

(d) la coupure du contact électrique entre le SP et le Si massif à Q_0 .

Ce modèle suppose que l'oxydation est homogène.

9.2 Hypothèse du silicium amorphe hydrogéné

Une autre interprétation, fait corrélérer la luminescence du SP, avec l'état chimique de la surface poreuse.

La surface du SP couverte après formation par des liaisons Si-H, peut être à l'origine de la luminescence du SP.

Pour montrer expérimentalement l'effet de l'hydrogène sur la luminescence, Prockes *et al* [59] ont effectué une recuite des échantillons de SP de types p et n, à des températures de 230 à 390°C, sous un vide poussé. Ce traitement qui ne détériore pas la structure poreuse, extrait l'hydrogène des échantillons.

Les résultats montrent que l'intensité de la PL diminue considérablement et décale de plus en plus vers le rouge, quand la température augmente. De plus, l'intensité reprend sa grandeur si l'échantillon est réimmergé dans une solution HF.

La réduction de la PL due à la désorption de l'hydrogène a été aussi confirmée par Zoubir *et al* [60].

Paresi *et al* [61] ont montré une émission de lumière dans le Si hydrogéné par implantation à basse température.

Ce comportement de la luminescence vis-à-vis de l'hydrogène est similaire à celle du Silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), proposé par Pickering *et al* [24] pour expliquer la PL de basse température.

Le a-Si:H est connu [62] pour sa visible luminescence localisée à 1.3 eV à 5 K, qui peut persister à température ambiante, et qui décale vers le bleu quand la quantité d'hydrogène augmente.

La présence des complexes d'hydrogène [Si H, Si H₂, Si H₃ ou (Si H₂)_n] qui élargit considérablement le gap d'énergie a été utilisée pour expliquer cette luminescence.

Ces résultats suggèrent que la luminescence du SP est dominée par les mêmes mécanismes que celle du a-Si:H.

Les résultats de Vasquez *et al* [4] montrent aussi que les films de porosité élevée ne conservent pas le caractère cristallin, nécessaire à l'hypothèse du confinement quantique, ils se transforment en phase amorphe qui est responsable de la luminescence de ces films. Ce qui n'est pas admis par la majorité des travaux, qui montrent incontestablement que la cristallinité du SP est nécessaire pour la PL [42] [63].

9.3 Hypothèse du Siloxène

Une troisième hypothèse fait attribuer l'origine de la PL du SP, à la présence des composés de Si, dérivés du siloxène.

Le siloxène est synthétisé chimiquement par la réaction de la poudre de CaSi_2 et l'acide chlorhydrique concentré. Selon la méthode de préparation on obtient l'une des formes possibles du siloxène[64]:

Le siloxène pure ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$), est une poudre blanc verdâtre, exhibant une fluorescence verte à température ambiante.

Le siloxène de Wöhler ($\text{Si}_6\text{H}_{3+n}\text{O}_{6-m}$), une substance jaune brillante, avec une forte fluorescence jaune.

Brandt *et al* [64][65] ont proposé une interprétation de la luminescence du SP basée sur le siloxène.

D'après ce modèle, durant la préparation du SP, il se forme à la surface du matériau des composés dérivés du siloxène, responsables l'émission à température ambiante.

Cette hypothèse a été confirmée par la ressemblance apparente entre les spectres d'émission du SP, mesurés par différentes méthodes, et la fluorescence du siloxène recuit à 400°C (fig.9.5). Les spectroscopies, infrarouge et Raman, utilisées par Brandt *et al*, montrent que la structure chimique du siloxène ressemble à celle du SP.

Ces résultats ont été largement contestés, Sham *et al* [66] ont rapporté, en utilisant des énergies d'excitation différentes, des spectres de PL complètement différents pour le SP et le siloxène, localisés respectivement à 750 nm et 520 nm.

De plus, ce modèle est incapable d'expliquer l'amélioration de la PL par l'oxydation thermique. Puisque dans ce cas, l'hydrogène est, soit complètement remplacé par l'oxygène [46], soit il n'est que résiduel [67].

Concernant l'état chimique du SP, Friedman *et al*[68] ont montré que la composante SiO_2 dérivée du siloxène n'est pas détectable dans le SP juste après préparation.

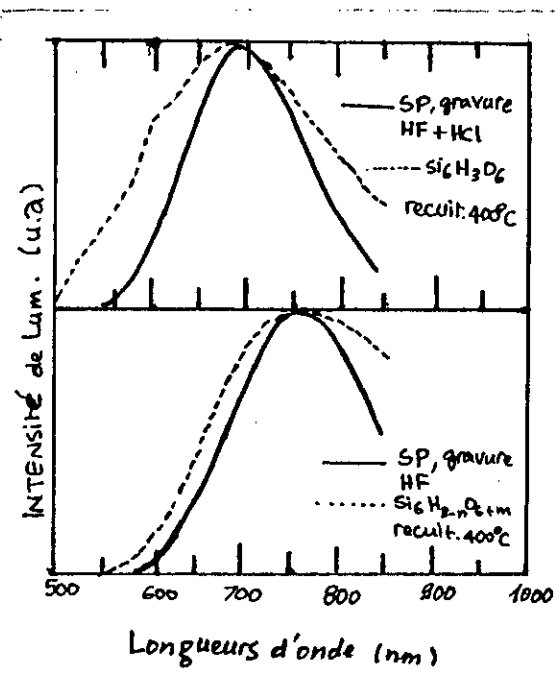


fig:9.5: Les spectres de PL du SP oxydé anodiquement, et le siloxène recuit.

10. Diodes électroluminescentes au silicium poreux

La luminescence du SP, peut ouvrir un domaine technologique très intéressant pour la fabrication de nouvelles diodes électroluminescentes.

Sur le plan théorique, aucun problème n'est posé pour la fabrication des diodes électroluminescentes à partir de SP. Cependant le fait que la luminescence du SP est directement à l'électrolyse, tout le problème réside sur le plan technologique.

On rapporte dans la littérature, plusieurs techniques de fabrication des jonctions p-n électroluminescentes de SP. Incluant, la formation d'une couche poreuse, d'épaisseur de 75 μ m sur un substrat n-, ou bien d'épaisseur de 3 - 5 μ m sur un substrat p-.

Le contact électrique de la couche poreuse est formé par la déposition d'un film d'Or ou ITO(indium tin oxide). Ce genre de diodes émet, sous polarisation directe une lumière orange-rouge, mais leur rendement quantique reste très faible d'environ 10^{-7} .

Un autre type de diodes fabriquées à IBM [69], consiste à réaliser des jonctions à partir de la structure Al /n+-Si/ SP / substrat- p+. Ces diodes ont une faible EL sous polarisation directe.

Une autre alternative [7] est de fabriquer une jonction en utilisant une couche poreuse (porosité 85%) p-, et un contact métallique(0.1 μ m). Cette structure montre, sous polarisation directe, une EL rouge, stable et reproductible. Le rendement quantique est amélioré en restant toujours faible, il est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} .

Le problème important des jonctions de SP, est le contact électrique de la surface poreuse. L'utilisation de certains métaux optiquement transparent, est avantageux pour améliorer le rendement quantique externe. Mais il est impossible dans ce cas de former un contact continu avec les profondeurs des pores.

Une solution très intéressante à ce problème, a été communiquée récemment par Li *et al* [70]. La méthode consiste à utiliser le Polyaniline (PANI), un polymère conducteur optiquement transparent, comme contact électrique de la jonction poreuse.

Sous polarisation directe, la diode émet une lumière rouge plus intense que celle observée dans une jonction similaire avec l'Or comme contact électrique.

CHAPITRE III

ELABORATION DU SILICIUM POREUX PAR ANODISATION ELECTROCHIMIQUE

Chapitre III:

Elaboration Du Silicium Poreux Par Anodisation Electrochimique

1. Introduction

L'élaboration du Silicium poreux constitue, pour toute application une étape fondamentale qui doit être nécessairement maîtrisée; pour le fait, que les propriétés du silicium poreux, sont sensiblement liées à la structure poreuse obtenue après élaboration.

Une structure poreuse peut être formée sur un substrat de silicium cristallin, en réalisant un mécanisme permettant la dissolution localisée des atomes de silicium de la surface par une attaque, chimique ou électrochimique, par l'acide HF concentré.

En fait, il est possible par une nouvelle technique d'élaboration de réaliser ce mécanisme sans l'acide HF [71], Cependant, parmi ces méthodes expérimentales, l'anodisation électrochimique est la plus importante, dans la mesure où elle permet une élaboration simple, rapide et qui peut être très bien maîtrisée. Pour cette raison, l'anodisation électrochimique est présente dans la majorité des travaux expérimentaux concernant le silicium poreux.

L'anodisation électrochimique a été aussi utilisée récemment pour l'étude de la luminescence d'autres formes de silicium. Par exemple, Matsumoto *et al* [72] ont communiqué une luminescence bleu-vert, du carbure de silicium (SiC) rendu poreux par l'anodisation électrochimique, exactement la même que celle utilisée pour le silicium poreux.

De la même façon, Zhao *et al* [73] rapportent que le silicium microcristallin (μ -Si) exhibait après l'anodisation électrochimique, une PL dans le violet, sous une excitation par lumière laser.

Le but de ce chapitre, consacré à l'étude expérimentale, est de décrire une méthode simple pour l'anodisation électrochimique, et l'utiliser pour l'élaboration du silicium poreux à partir de substrats de type p et n faiblement dopés.

2. Dispositifs expérimentaux

L'élaboration électrochimique du SP, consiste à exposer le substrat de Si, dans une cellule d'électrolyse dont laquelle le Si constitue l'anode, à une attaque par une solution constituée principalement de l'acide HF.

Le plus souvent, on préfère les conditions galvanostatiques, sous une densité de courant constante.

Les dispositifs nécessaires pour réaliser l'anodisation électrochimique sont: le galvanostat; les électrodes; la cellule et l'électrolyte.

2.1. Galvanostat

Le galvanostat est une alimentation électronique susceptible de délivrer un courant constant, fixé préalablement, qui traverse l'électrode de Si, quel que soit le potentiel de celle-ci.

Le dispositif électronique utilisé dans notre travail est un potentiostat/galvanostat (modèle 362_ EG&G) qui peut délivrer des tensions et des courants constants, pouvant aller jusqu'à 30 V/ 1A, dans ses deux modes de fonctionnement. Il peut aussi fonctionner en générateur de rampes de courant ou de tension. L'instrument peut aussi bien charger ou décharger une cellule ou batterie sous un courant constant entre deux niveaux, fixés au préalable par: INITIAL POTENTIEL et FINAL POTENTIEL.

La sélection entre le fonctionnement en potentiostat ou galvanostat, se fait à l'aide d'un indicateur MODE, qui inclut: CONTROL E / CONTROL I.

Dans le mode CONTROL I, sélectionné pour notre travail, l'appareil fonctionne en galvanostat. Les marges de courant voulues sont sélectionnées par les boutons : CURRENT RANGE(1 μ A, 10 μ A, 100 μ A, 1mA, 10mA, 100mA, 1A).

La valeur du courant délivrée par l'appareil, est fixée en sélectionnant une marge choisie, et en fixant une valeur sous INITIAL POTENTIEL, cette valeur ne doit pas dépasser ± 2.00 pour chaque marge, sauf pour la marge 1A, qui est réduite à ± 1.00 .

L'indicateur FINAL POTENTIEL doit être mis à 0.00. La valeur du courant délivré, est celle inscrite sous INITIAL POTENTIEL, multipliée par la marge choisie.

L'instrument permet à l'aide du mode METER, de lire la valeur du courant ou du potentiel dans la cellule électrochimique [74].

2.2 Electrodes

La cellule électrochimique utilise trois électrodes :

- l'anode, constituée par les échantillons de Si cristallin, est l'électrode de travail.
- la cathode, est une électrode en platine, un métal résistant à l'acide HF, pour des concentrations < 50% et à température ambiante [75].
- une électrode de référence Ag / Ag Cl, est utilisée pour mesurer le potentiel de l'électrode de travail; elle n'est pas nécessaire dans les conditions galvanostatiques, on préfère l'utiliser pour le mode METER du galvanostat.

2.3. Electrolyte - Cellule

L'électrolyte est une solution formée de l'acide fluorhydrique (HF) concentré de 40-49%, et de l'éthanol (C₂H₅OH) de concentration de l'ordre de 90%, dans les proportions 1:1, ou 1:2 .

L'éthanol peut être remplacé également par le méthanol ou l'acétone.

La cellule qu'on utilise, est une simple cuvette en téflon, un isolant parfaitement résistant contre l'acide HF même pour des concentrations de l'ordre de 100% [75], de diamètre d'environ 10 cm, et d'une hauteur de 6 cm.

3. Essais Préliminaires

Le but de ces essais préliminaires est de trouver une bonne configuration de l'électrode de Si, et de tester le bon fonctionnement de la cellule électrochimique.

3.1. Premier essai (fig.3.1)

L'échantillon de Si de type n est soudé à un fil en cuivre, en utilisant l'étain, puis complètement immergé dans une solution HF:H₂O = 1:1, pour constituer l'anode.

Après quelques minutes de réaction, on remarque une déposition de matière sombre sur l'électrode en platine, et un dégagement des bulles de gaz d'hydrogène. Ce dépôt est dû à la dissolution de l'étain, qui conduit à un affaiblissement, puis la coupure du contact Si /Cu.

Le courant utilisé durant l'anodisation est de 10mA. L'augmentation de celui-ci à 100mA augmente la cinétique de la réaction.

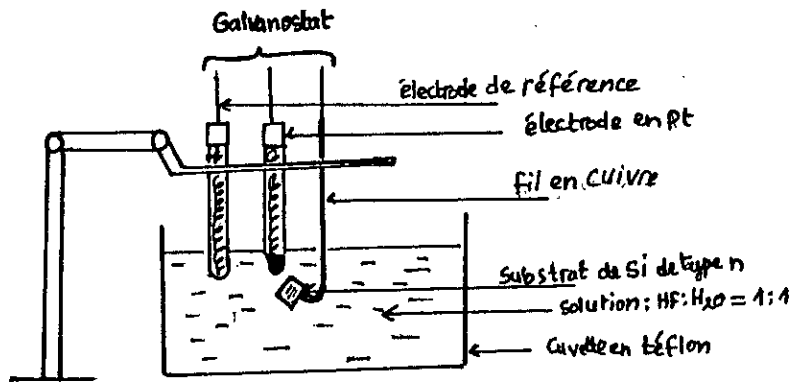


fig.3.1: Montage du premier essai.

3.2. Deuxième essai (fig.3.2)

On remplace la soudure par un papier Téflon que l'on colle sur l'extrémité du fil en cuivre et la surface inférieure du substrat Si (fig.3.3). Le fil en cuivre utilisé doit être de section très faible.

La solution utilisée est la même que celle du premier essai.

La réaction ne dure que quelques secondes, le contact Si / Cu se coupe à cause de la dissolution du fil. La surface couverte par le papier téflon n'a pas été attaquée.

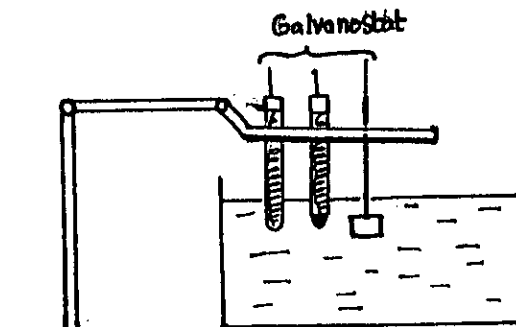


fig.3.2: Montage du deuxième essai.

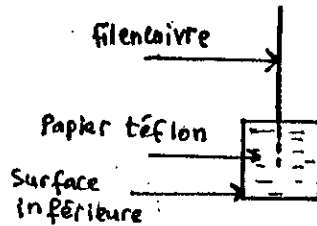


fig.3.3: Contact Si/ Cu.

3.3. Troisième Essai (fig.3.4)

Dans cet essai on reproduit le montage de la fig.3.2, seulement le substrat de Si n'est que partiellement immergé dans la solution.

La réaction caractérisée par le dégagement des bulles d'hydrogène apparaît, et devient plus intense quand on augmente le courant.

La surface couverte par le papier téflon n'est pas attaquée.

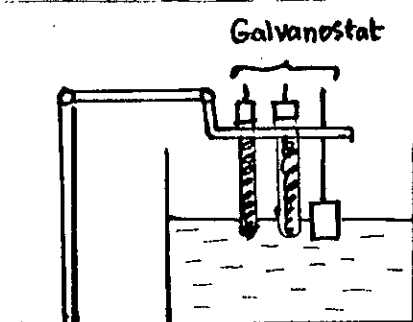


fig.3.4: Montage du troisième essai.

3.4. Quatrième essai

Dans cet essai le Si de type n, est suspendu à un fil de cuivre par la même manière du troisième essai (fig.3.3). La solution utilisée est un mélange: HF:C₂H₅OH=1:1, le courant est fixé à 15 mA.

La surface immergée dans l'électrolyte change de couleur pour devenir bleu-violet après 5 min d'attaque.

Après la coupure du courant, et en laissant la surface immergée dans l'électrolyte pendant 2h, la surface devient jaune.

L'analyse par la microscopie électronique à balayage, montre la formation d'une couche poreuse, de porosité relativement faible.

3.5. Conclusion

Les essais préliminaires montrent qu'il est possible de former des couches poreuses par anodisation dans cellule électrochimique très simple.

Le problème principale de cette cellule est le contact ohmique entre le conducteur et l'électrode de Si. La solution apportée par les essais, propose de n'attaquer qu'une partie de la surface reliée à un fil conducteur par une simple connexion.

Le papier Téflon collé sur la surface inférieure du substrat, couvre cette surface contre l'attaque électrochimique, au moins durant la période d'élaboration courte.

Malheureusement, cette solution demeure insuffisante.

D'abord, il est très difficile au préalable, de fixer la valeur de la surface qu'on veut élaborer, et le contact semi-conducteur / métal n'est pas ohmique, notamment quand le semi-conducteur est faiblement dopé.

5. Analyse des surfaces par la microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB), utilisée pour l'analyse des surfaces anodisées, montre des textures fort différentes:

--le substrat p-, apparaît après 2min d'anodisation (photo-5.1) comme une surface régulière sans aucune inhomogénéité, et ne présente aucune porosité.

L'augmentation du temps d'anodisation jusqu'à 5min (photo-5.2), n'a aucun effet sur la surface visualisée, elle reste toujours régulière sans porosité.

--le substrat n-, après anodisation pendant 5min, produit une surface poreuse de faible porosité (photo-5.3). Les pores fortement interconnectés entre eux et aléatoirement distribués sur la surface.

La photo-5.4, montre que les pores obtenus sont de forme rectangulaire, avec des diamètres de l'ordre de $0.15\mu\text{m}$ - $0.28\mu\text{m}$. Les parois de Si entre les pores sont de l'ordre de $0.2\mu\text{m}$ - $2\mu\text{m}$.

Une section transversale de l'échantillon (photo 5.5) montre que la couche poreuse est d'une épaisseur de $50\mu\text{m}$, les pores apparaissent, en profondeur sous forme de canaux espacés, rectilignes, parallèles entre eux et sans branches latérales.

La photo 5.6 montre un canal choisi arbitrairement, l'extension en profondeur est exactement une droite, le pore conserve son épaisseur qui ne varie pas de façon significative de $0.13\mu\text{m}$ - $0.15\mu\text{m}$.

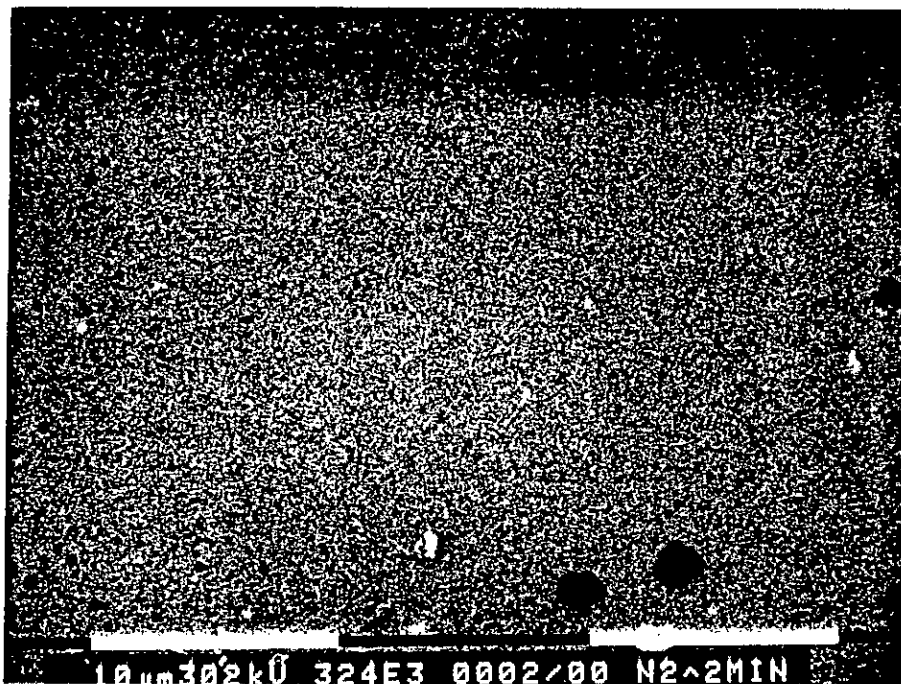



Photo.5.1: La MEB  montre que la surface de l'échantillon p-, anodisé pendant 2min, reste régulière, sans aucune porosité.

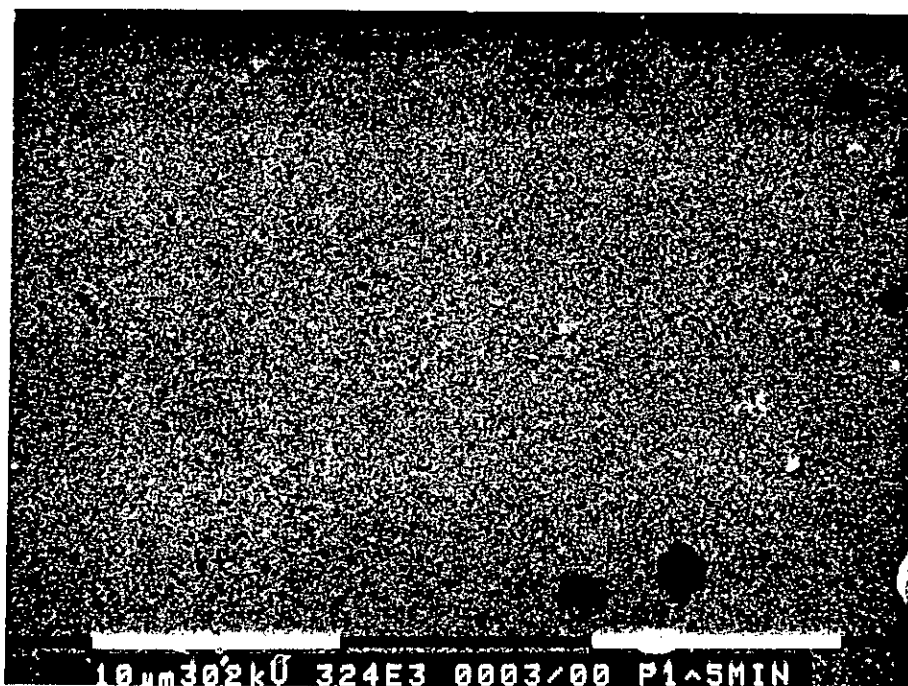


photo.5.2: Après 5 min d'anodisation de l'échantillon p-, la surface analysée par la MEB, ne présente pas de porosité.

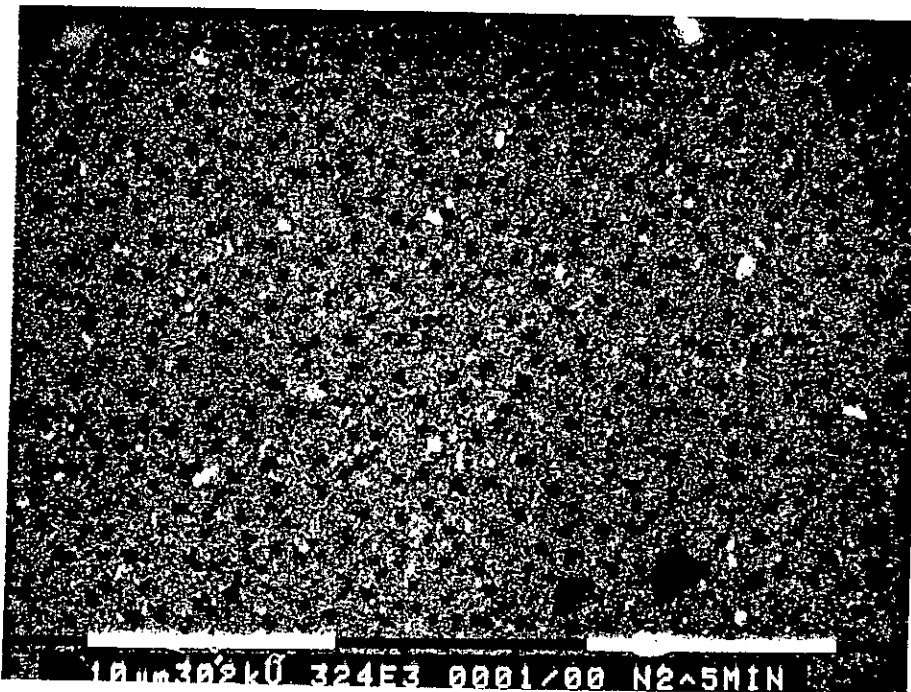


photo.5.3: La surface de l'échantillon, anodisée pendant 5 min, présente une faible porosité. Les pore formés sont interconnectés et aléatoirement distribués.

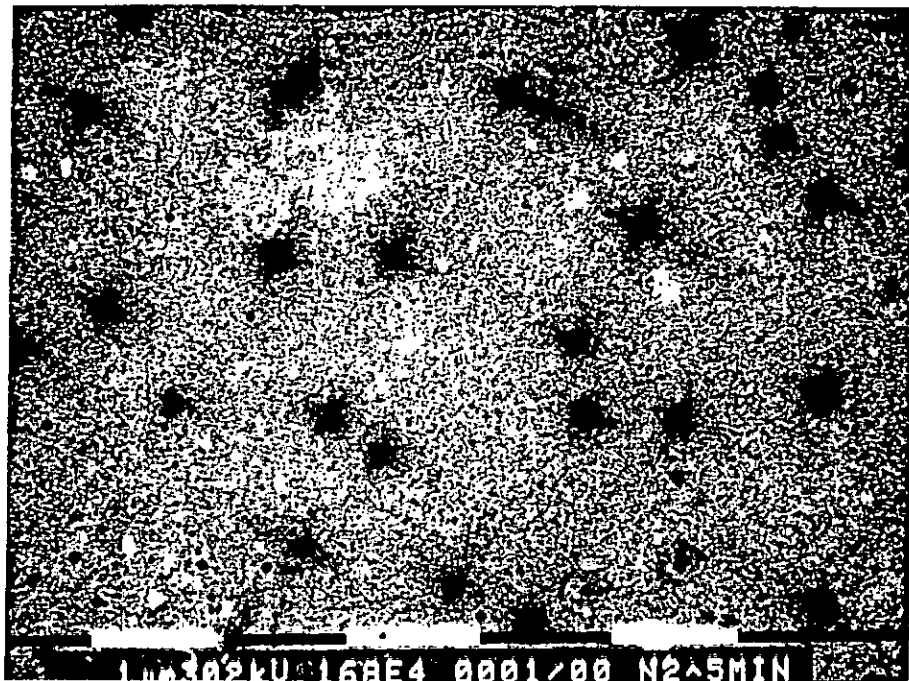


Photo.5.4: Les pores formés ont une forme presque rectangulaire, avec des diamètres de l'ordre de $0.2 \mu\text{m}$, espacés par des parois épaisses d'environ $0.2 - 2 \mu\text{m}$.

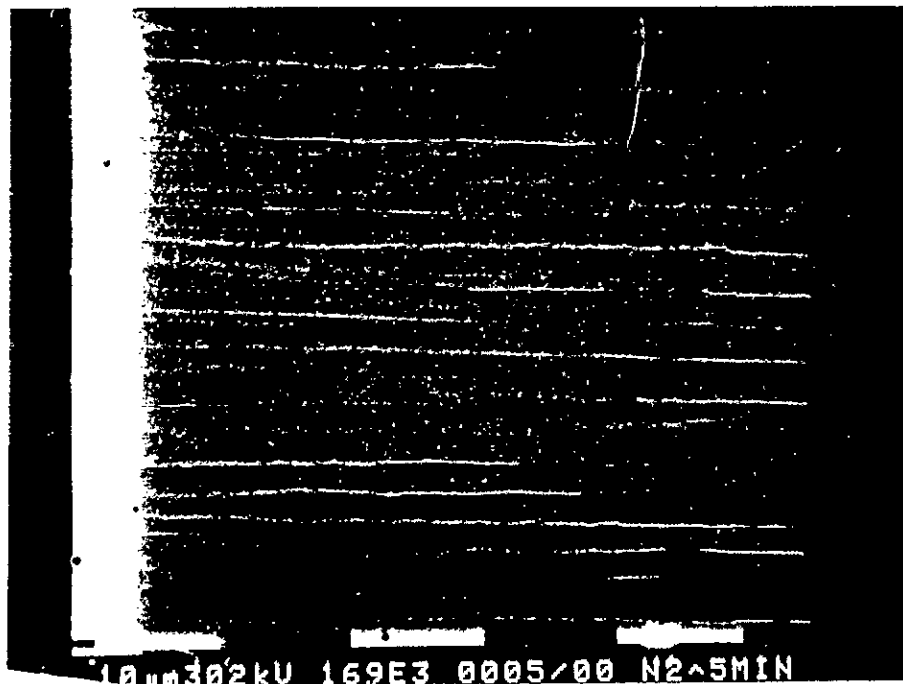


Photo.5.5: Une section transversale montré l'épaisseur de la couche poreuse est de 50 μm . Les pores forment des canaux rectilignes parallèles.

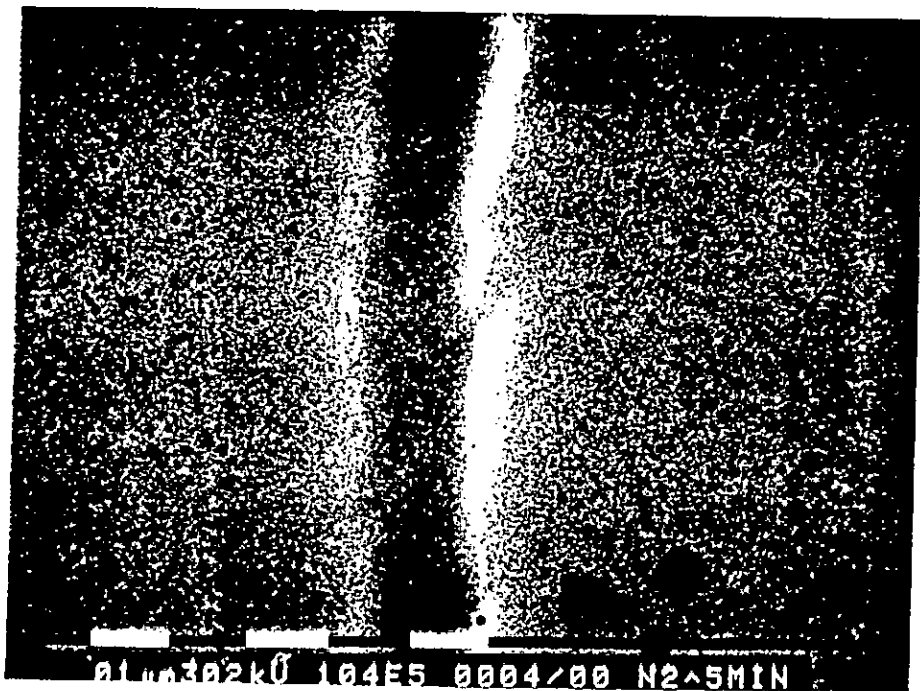


Photo. 5.6: En profondeur le pore forme un canal droit d'épaisseur d'environ $0.15\mu\text{m}$, et sans branches latérales.

6. Interprétation des résultats

Le changement de couleur de la surface du substrat immergée dans l'électrolyte, observée durant l'anodisation, est due à la variation de l'indice de réfraction de la surface.

En effet, la structure de la surface poreuse constituée principalement de Si et de vide (porosité), aura nécessairement un indice de réfraction différent de celui du Si, intermédiaire entre celui de l'air et le Si cristallin. Il est d'environ 1.72 pour une couche d'épaisseur 1.3 μm , de type p- [24].

La variation de cet indice, durant l'anodisation progressive, produisant l'élargissement des pores, est l'origine des couleurs observées.

La couleur de la couche poreuse dépend des conditions de formation: type et résistivité du substrat; temps d'anodisation; orientation cristallographique...

Pour le type n-, Lévy-Clement *et al* [12] rapportent pour un substrat orienté- $\langle 100 \rangle$ et anodisé sous une densité de charge transférée $Q = 4 \text{ C/cm}^2$, une couleur violet-bleu vert.

Ce résultat est presque celui que nous avons observé, dans notre cas la densité de charge est de 4.5 C/cm^2 et la couleur est violette.

La MEB ne nous a pas permis de visualiser une porosité des échantillons p-, ce résultat est dû probablement au fait que les pores formés dans ce cas sont tellement petits, qu'il est impossible de les visualiser par la MEB.

En effet, la microscopie électronique à transmission (MET) a été utilisée [14] pour analyser une couche poreuse de type p- de même résistivité ($1 \Omega \cdot \text{cm}$). Le diamètre moyen des pores visualisés est de l'ordre de 2nm. De telles grandeurs nécessitent une résolution bien supérieure que celle utilisée par notre analyse.

Contrairement au substrat p-, la MEB montre une faible porosité pour les substrats n-. Les pores formés sont des canaux rectangulaires, aléatoirement distribués, d'épaisseur d'environ 0.15 μm et de profondeur de 50 μm .

La faible porosité obtenue, s'explique par le fait que la dissolution des atomes de Si nécessite la contribution des trous dans la réaction électrochimique, ceux-ci ne se trouvent dans le substrat n- que sous faible densité.

La polarisation anodique par de faible densité de courant ne suffit pas pour générer le nombre de trous nécessaire pour une porosité élevée, obtenue généralement sous illumination ou tout autre mécanisme permettant la génération de trous supplémentaires.

Dans les conditions de la manipulation, le courant électrique est le principal facteur qui permet de générer les trous à la surface du substrat, par effet de sa polarité. Pour cette raison, les pores constituent en croissance, des canaux parallèles entre eux, avec une direction privilégiée parallèle aux lignes de courant.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le silicium poreux est élaboré sous l'effet de la dissolution localisée, des atomes de silicium de la surface, formant ainsi des pores interconnectés progressant latéralement et en profondeur.

La structure de la couche poreuse, confère au silicium poreux des propriétés très intéressantes pour la technologie.

La luminescence, origine de la structure physique ou chimique de la couche poreuse, constitue la propriété la plus importante de ce matériau.

Par raison de complexité des phénomènes intervenant dans la formation du silicium poreux, il est difficile de comprendre tout à fait ces propriétés. Cette difficulté s'accompagne par une simplicité expérimentale pour l'élaboration du silicium poreux.

L'étude expérimentale nous permet de conclure les résultats suivants:

1/ Il est possible de former des couches poreuses par anodisation, sous de faibles densités de courant, dans une cellule électrochimique élémentaire.

La description de cette cellule a constitué une partie importante de ce travail.

2/ Même si le contact électrique entre le semi-conducteur, faiblement dopé, et le métal n'est pas ohmique, les résultats montrent qu'il est suffisant pour l'élaboration du silicium poreux.

3/ on observe un changement de couleur de la surface anodisée, a cause de la variation de l'indice de réfraction durant la formation de la couche poreuse.

4/ L'analyse des surfaces anodisées par la microscopie électronique à balayage, montre deux structures de surfaces:

4.1: Le substrat de type n-, anodisé sous la lumière du jour, a une couche de faible porosité, avec des pores sous forme de canaux très longs, interconnectés et parallèles entre eux.

Cette texture est attribuée à la polarisation du courant électrique, qui génère les trous à la surface du substrat, nécessaires au mécanisme de dissolution des atomes de silicium.

Malheureusement, la grandeur du courant ne permet pas de générer un nombre très élevé de trous, pour obtenir une porosité élevée, et procéder sous la lumière du jour n'a apparemment pas d'effet dans ce sens.

4.2: La microscopie électronique à balayage ne nous a pas permis de visualiser une porosité sur les substrats p-, probablement à cause de la finesse de cette porosité, qui nécessite une résolution bien plus élevée.

Certainement, l'élaboration du silicium poreux constitue une étape fondamentale pour l'étude et l'exploitation de ce matériau, il est donc indispensable qu'elle soit très bien maîtrisée.

L'approche que nous avons suivie dans ce travail pour l'élaboration du silicium poreux est à la fois simple, à la portée de tout laboratoire, et suffisante pour obtenir la porosité. Il est évidemment conseillé d'améliorer le contact électrique, pour obtenir une très bonne homogénéité de l'attaque électrochimique.

REFERENCES

REFERENCES

- [1]: A. Uhlir, *Bell syst. Tech. J.* **35**, 333 (1956).
- [2]: D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 402 (1958).
- [3]: R. Memming, and G. Schwandt, *Surf. Sci.* **4**, 109 (1966).
- [4]: R. P. Vasquez, R. W. Fathauer, T. George, A. Ksendoz, and T. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1004 (1992).
- [5]: D. G. Schimmel, and M. J. Elkind, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 152 (1978).
- [6]: A. J. Bard - L. R. Faulkner, *Electrochimie principes méthodes et applications*. Masson, paris. p. 25 - 26.
- [7]: G. Bomchil, A. Halimaoui, L. Sagnes, P. A. Badoz, L. Berbezier, P. Perret, B. Lambert, G. Vincent, L. Garchery, and J. L. Regolini, *Appl. Surf. Sci.* **65/66**, 344 (1993).
- [8]: *Metals Handbook Vol 7, Powder Metallurgy* - p 262-263, ASM- American Society for metals, 1984.
- [9]: G. Bomchil, et R. Hérino, *L'Echo des Recherches*, N°131, 1^{er} tri., p-25(1988).
- [10]: R. Hérino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, and J. L. Ginoux, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 1994 (1987).
- [11]: W. Runyan, in *Encyclopedia of semiconductor technology*, Martin Grayson series Ed., p 807, 1984.
- [12]: C. Lévy-Clément, A. Lagoubi, and M. Tomkiewicz, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 958 (1994).
- [13]: R. L. Smith, and S. D. Collins, *J. Appl. Phys.* **71**, R1 (1992).
- [14]: G. Bomchil, A. Halimaoui, and R. Hérino, *Appl. Surf. Sci.* **41/42**, 604 (1989).
- [15]: Y. Arita, and Y. Sunohara, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 285 (1977).
- [16]: G. Di Francia, and A. Salerno, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 689 (1994).
- [17]: S. I. Raider, R. Flitsch, and M. J. Palmer, *J. Electrochem. Soc.* **122**, 413 (1977).
- [18]: B. R. Weinberger, G.G.Peterson, T. C. Eschrich, and H. A. Krasinski, *J. Appl. Phys.* **60**, 3232 (1986).
- [19]: H. Ubara, T. Imura, and A. Hiraki, *Solid State Commun.* **50**, 673 (1986).
- [20]: E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter, and T. B. Bright, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 249 (1986).
- [21]: P. Gupta, V. L. Colvin, and S. M. George, *Phys. Rev.* **B37**, 8234 (1988).
- [22]: D. R. Turner, in *The surface chemistry of metals and semiconductors*, p 286, Edited by Harry C. Gatos, 1960.
- [23]: V. Lehmann, and U. G. Sele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- [24]: C. Pickering, M. I. J. Beale, D. Robbins, P.J. Pearson, and K. Greet, *J. Phys.* **C17**, 6535 (1984).
- [25]: M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, and A. G. Cullis, *J. Cryst. Growth.* **73**, 622 (1985).
- [26]: M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, and A. G. Cullis, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 86 (1985).
- [27]: R. L. Smith, S. F. Chang, and S. D. Collins, *J. Electron. Mater.* **17**, 533 (1988).
- [28]: R. L. Smith, and S. D. Collins, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **BME 33**, 83 (1986).
- [29]: W. Guang-Pu, Z. Yi-Ming, H. Zhao-Jiang, L. Yu, F. Jing-Wei, and M. Yio-Wu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **35**, 1042 (1994).
- [30]: J. J. Yon, K. Barla, R. Hérino, and G. Bomchil, *J. Appl. Phys.* **62**, 1042 (1987).

- [31]: L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**,1046 (1990).
- [32]: A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R Hérino, M. Ligeon, and F. Muller, *Appl. Phys.* **59**, 304 (1991).
- [33]: C. Kittel , *Introduction à la physique du solide*, Dunod-Paris 1986.
- [34]: P. Vogl, H. P. Hjalmarson, and J. D. Dow, *J. Phys. chem. solids* **44**, 365 (1983).
- [35]: C. Kittel, *Théorie quantique du solide*, Dunod - Paris1967.
- [36]: S. A. Schwarz, in *Encyclopedia of semiconductor Technology -Martin Grayson series Ed.*, p-699, 1984.
- [37]: J. P. Walter, and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **183**, 763 (1969).
- [38]: M. Gershenson, in *semiconductors and semimentals*, Academic press Inc. Vol.2. pp. 289 - 1966.
- [39]: M. B. Panish, in *Encyclopedia of semiconductor Technology*, Martin Grayson series Editor. pp. 410- 1984.
- [40]: S. S. Iyer and Y. -H. Xie, *Science* **260**, 40 (1993).
- [41]: P. Guyarder, P. Joubert, M. Guendouz, C. Beau, and M. Sarret, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1787 (1994).
- [42]: A. J. Steckl, J. Xu, and H. C. Mogul, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 674 (1994).
- [43]: M. Ligeon, F. Muller, R. Herino, F. Ggaspard, D. C. Vial , R. Romestain, S. Billat, and A. Bsiesy, *J. Appl. Phys.* **74**,1265 (1993).
- [44]: L. T. Canham, W.Y. Leong ,M. I.J. Beale, T. I. Cox, and L. Taylor , *Appl. Phy. Lett.* **61**,2563 (1992).
- [45]: S. Gardelis, J. S. Rimmer, P. Dawson, B. Hamilton, R. A. Kubiak, T. E. Whall, and E. H. C. Parker, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2118 (1991).
- [46]: V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, and F. Koch, *Appl. Phys.Lett.* **61**, 943(1992).
- [47]: D. I. Kovalev, I. D. Yaroshetzki, T. Muschik, N. Petrova-Koch, and F. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 214 (1994).
- [48]: A. J. Kontkiewicz, A. M. Kontkiewicz, J. Siejka, S. Sen, G. Nowak, A. M. Hoff, P. Sakthirel, K. Ahmed, P. Mukherjee,S. Witanachchi, and J. Lagowski, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1436 (1994).
- [49]: J. C. Vial , A. Bsiey, F.Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain , and R. M. Macfarlane, *Phys. Rev.* **B45**, 14171 (1992).
- [50]: H. Koyama, T. Nakagawa, T. Ozaki, and N.Koshida , *Appl. Phys. Lett.* **65**,1656(1994)
- [51]: A. Nishada, K. Nakagawa, H. Kakibayashi, and T. Shimada, *Jpn. J. Appl. Phys.***31**,L1219(1992)
- [52]: M. Enachescu, E. Hartmann, and F. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **64**,1365 (1994).
- [53]: E. Takasuka ,and K. Kamei, *Appl. Phys. Lett.* **65**,484 (1994).
- [54]: T. Wadayama, S. Yamamoto, and A. Hatta, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1653 (1994).
- [55]: G. D. Sanders, and Y. C Chang, *Phys. Rev.* **B45**, 9202 (1992).
- [56]: J. P. Proot, C. Delerue, and G. Allan, *Appl. Phys. Lett.* **61**,1948 (1992).
- [57]: T. Takagahara, and K. Takeda, *Phys. Rev.* **B46**, 15578 (1992).
- [58]: A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon , and F. Muller, *J. Electrochem. Soc.***138**, 3450 (1991).
- [59]: S. M. Prokes, O. J. G lembocki, V. M. Bermudez, R. Kaplan, L. E. Friedersdorf, and P. C. Searson, *phys. Rev.* **B45**, 13788 (1992).
- [60]: N. H. Zoubir, M. Vergnant, T. Delatour, A. Burreau, and ph. De Donato, *Appl. Phys. Lett.*,**65**,82 (1994).

- [61]: L. Paresi, G. Giebel, R. Tonini, F. Corni, C. Nobili, and G. Ottaviani, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 454 (1994).
- [62]: R. A. Street, in-Semiconductors and semimetals, edited by J. I. Pankove (Academic Press Inc, London, 1984), Vol. 21. Part. B, p.197.
- [63]: A. G. Cullis, and L. T. Canham, *Nature* **353**, 335 (1991).
- [64]: M. S. Brandt, H. G. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber and M. Cardona, *Solid State Commun.* **81**, 307 (1992).
- [65]: P. Deak, M. Rosenbauer, M. Stutzmann, J. Weber, and M. S. Brandt, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2531 (1992).
- [66]: T. K. Sham, D. T. Jiang, I. Coulthard, J. W. Lorimar, X. H. Feng, K. H. Tan, S. P. Frigo, R. A. Rosenberg, D. C. Houghton, and B. Brykiewicz, *Nature* **363**, 331 (1993).
- [67]: J. Yan, S. Shih, K. H. Jung, D. L. Kwong, M. Kovar, J. M. White, B. E. Gnade, and L. Magel, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1374 (1994).
- [68]: S. L. Friedman, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y. -H. Xie, T. D. Harris, and P.H. Citrin, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1934 (1993).
- [69]: E. Bassous, M. Freeman, J. M. Malbout, S. S. Iyer, V. P. Kesan, P. Mungai, S. F. Pesarcik, and B. L. Williams, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **256**, 23 (1991).
- [70]: K. -H. Li, D. C. Diaz, Y. He, J. C. Campbell, and C. Tsai, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2394 (1994).
- [71]: R. E. Hummel, and S. -S. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1965 (1992).
- [72]: T. Matsumoto, J. Takagaha, T. Tamaki, T. Futagi, H. Mimura, and V. Kanemitsu, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 226 (1994).
- [73]: X. Zhao, O. Shoenfeld, Y. Aoyagi, and T. Sugano, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1290 (1994).
- [74]: Model 362 - Scanning Potentiostat Instruction Manual, EG&G instruments, Princeton Applied Research (1990-1991).
- [75]: M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, Mc Graw-Hill Ed., p 354-356, 1988.