



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité : *Energies Renouvelables*

Par :

**FAKIRI Souheyla**

Sur le thème

---

## **Caractérisation des couches et multicouches de différents types de silicium poreux oxydé**

---

Soutenue publiquement le 28 octobre 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENYOUCEF Boumedienne	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M <sup>me</sup> RAHMOUN Khadidja	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
Mr ZIOUCHE Katir	Professeur	Université de Lille 1, France	Co-Directeur de thèse
Mr BASSOU Ghaouti	Professeur	Université de Sidi Belabbes	Examineur
Mr BOUSLAMA Mhammed	Professeur	ENP Oran Maurice	Examineur
Mr KALAJI Djamel	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

*Unité de Recherche Matériaux et Energie Renouvelables (URMER)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

# Remerciements

*Le temps passe plus vite que l'on imagine, et me voilà à la fin de mon parcours de doctorat. Ce temps que j'ai passé au sein de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université de Tlemcen et qui a duré presque 6 ans fut pour moi une expérience d'une valeur immense tant du point de vue scientifique, qu'humain ainsi que de véritables leçons d'amitié, de soutiens et de respects.*

*Une thèse ne peut exister sans directeur de thèse. Je tiens à remercier ma directrice de thèse Madame RAHMOUN Khadidja, Professeur à l'Université de Tlemcen qui sans elle je n'aurais pas pu réaliser ce travail. Merci de m'avoir accueillie dans votre équipe et suivie depuis le master. J'ai beaucoup appris grâce à vous et vos compétences durant ces années. Tout était nouveau pour moi, alors merci pour votre patience, votre confiance, votre humanisme et votre compréhension qui m'ont permis de persévérer et de franchir la ligne d'arrivée.*

*Je tiens à remercier Monsieur ZIOUCHE Katir, Professeur à l'université de Lille 1, d'avoir accepté de m'accueillir au sein de son équipe durant une année pour la finalisation de ma thèse. Je le remercie chaleureusement pour la confiance qu'il m'a accordé dès mon arrivée à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de Lille ; sans lui je n'aurais pu faire mes réalisations expérimentales, aussi pour tout le soutien qu'il m'a apporté tout le temps afin de terminer ce travail dans les meilleures conditions.*

*Je remercie vivement le Professeur Iost Alain de l'ENSAM de Lille de nous avoir permis de réaliser toute la caractérisation mécanique au sein de son Laboratoire (MSMP), ainsi que Monsieur Montagne Alex ; leurs conseils et aides m'ont été des plus précieux .*

*Je tiens aussi à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur BENYOUCEF Boumedienne Professeur à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant ce jury.*

*Je remercie Monsieur BASSOU Ghaouti, Professeur à l'université de Sidi Belabbes, Monsieur BOUSLAMA Mhammed, Professeur à ENP Maurice Audin d'Oran et Monsieur KALAJI Djamel, Professeur à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de faire partie du jury et d'avoir eu la patience d'examiner ma thèse.*

*Je n'oublie pas de remercier mes collègues de l'URMER et IENM pour leurs encouragements et leurs soutiens.*

*Ce travail n'aurait jamais pu être réalisé sans le soutien continu  
de ma famille et sans leur éducation basée sur des valeurs morales  
fondées sur le respect des autres et du travail.*

*Que cette thèse apporte la fierté méritée à mes parents.*

*Merci.*

## *Introduction Générale*

---

Le silicium est un semi-conducteur. Dans quelque décennie plus de 95% des circuits qui ont révolutionné dans la haute technologie et dans notre vie quotidienne utilise le silicium qui est bien maîtrisé par l'industrie. En effet, Le silicium n'émet pratiquement pas de lumière, l'énergie de recombinaison électron- trou étant, dans l'immense majorité des cas, dissipée sous forme de chaleur. De plus, la valeur du gap est faible (1,12 eV) à température ambiante ce qui conduit à une émission de photons dans le domaine de l'infrarouge.

Pour cela le silicium poreux a suscité un grand intérêt depuis sa découverte dans les années 50, et plus particulièrement à partir des années 1990 avec la découverte de son intense photoluminescence émise à température ambiante par L. T. Canhan [[Can1990](#), [Can1991](#)]. En outre, un rendement quantique de 3%, environ 1000 fois plus que le silicium massif est obtenu. A partir de ce moment de nombreuses études sont focalisées sur le silicium poreux pour comprendre ses caractéristiques morphologies, électriques, optiques, thermiques....

En effet, ce matériau est une forme microstructurée du silicium monocristallin. L'émergence des microsystèmes et des nanotechnologies, a permis un regain d'intérêt ces dernières années pour le silicium poreux, pour ses propriétés thermiques ou même diélectriques. L'une des raisons de cet engouement est dû au fait que la technique d'obtenir du silicium poreux par gravure électrochimique est simple par comparaison avec d'autres techniques utilisées pour l'élaboration de dispositifs électroniques tels que les procédés de photolithographie ou d'épitaxie.

Le silicium poreux est aussi utilisé comme couche sacrificielle pour le micro-usinage des microsystèmes, comme isolant, comme couche sensible au sein de capteurs chimiques ou biochimiques et aussi comme éléments constructif de capteurs de température ect.

Ce manuscrit se présente de la façon suivante :

- Dans le premier chapitre nous présentons une étude générale sur le silicium poreux et l'oxydation du silicium poreux. Nous développons dans cette partie la technique d'anodisation pour la fabrication du silicium poreux. Ainsi l'influence de la nature du substrat et les conditions d'anodisation sur la morphologie telles que l'épaisseur, la porosité, la surface spécifique et la taille des pores. Nous présentons par la suite les propriétés chimiques et optiques du silicium poreux. A la fin du chapitre nous présentons l'importance de l'oxydation et la méthode pour l'obtention du silicium poreux oxydé.
- Le second chapitre est consacré à la modélisation des différentes caractéristiques comme la permittivité diélectrique, l'indice de réfraction, les caractéristiques thermiques et mécaniques du silicium poreux non oxydé, oxydé et totalement oxydé. Pour cela nous présentons les modèles analytiques de la littérature, utilisés pour les matériaux composites que nous appliquons au silicium poreux. Nous développons le modèle série parallèle et nous élaborons un modèle basé sur celui de Menger Eponge pour plusieurs phases du silicium poreux pour la détermination des différentes propriétés du silicium poreux. Une comparaison nous a permis de spécifier l'utilisation des modèles analytiques que nous proposons en fonction de la porosité et du degré d'oxydation du matériau et de déterminer le modèle donnant la meilleure prédiction. Des résultats expérimentaux que nous avons réalisés sont introduits pour valider nos modèles ainsi que ceux de la littérature.
- Dans le dernier chapitre nous décrivons en première partie le procédé technologique développé pour la fabrication des différents échantillons du silicium méso-poreux et leurs caractéristiques morphologiques. Ces travaux sont réalisés à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IENM) de Lille en France. Nous nous intéresserons ensuite aux propriétés mécaniques obtenues par la technique de nano-indentation à l'aide d'un pénétrateur Berkovich en diamant (dureté et module de Young) réalisées à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, au Laboratoire Mechanics, Surfaces and Materials Processing.
- Nous finirons par une conclusion générale et des perspectives

*Chapitre I*

---

## *Etude Bibliographique*

---

### Introduction

---

Depuis la découverte de la photoluminescence intense du silicium poreux, de nombreuses études se sont développées dans le monde pour la réalisation de dispositifs optiques comme les lasers les diodes, les modulateurs, les miroirs.... Aussi dans le domaine énergétique des projets de recherche et développement dans le domaine des nanotechnologies et les matériaux seront de développer des matériaux innovants comme le silicium poreux, améliorant considérablement la conversion de puissance et permettant l'utilisation de l'énergie à haute efficacité.

Dans ce chapitre nous faisons une étude bibliographique sur le silicium poreux. Nous présentons les méthodes d'élaboration du silicium poreux et le mécanisme de sa formation, les conditions d'anodisation, la chimie de dissolution et les différents types de silicium poreux. Dans ce chapitre nous montrons qu'il est possible de contrôler des paramètres caractéristiques de sa structure en terme de morphologie, d'épaisseur ou de porosité afin d'adapter ses propriétés pour son intégration dans diverses applications visées.

## I. Le silicium poreux

Le silicium poreux a été découvert en 1956, par A. Uhler [Uhl1956] aux laboratoires Bell (Bell Téléphone Laboratoires) au cours d'une étude d'électropolissage du silicium dans des solutions d'acide fluorhydrique (HF) où il a constaté qu'à une concentration donnée en HF, le polissage de silicium nécessitait l'application d'une densité de courant dépassant un certain seuil en dessous duquel la surface du matériau se couvrait d'un film coloré. D. R. Turner en 1958 [Tur1958] a reporté des observations similaires.

La structure poreuse du film n'a été révélée [wat1971, The1972] qu'au début des années soixante-dix et l'intérêt de la communauté scientifique pour ce matériau n'a été suscité qu'après la découverte de l'intense photoluminescence émise par le silicium poreux à température ambiante par L.T. Canham en 1990 [Can1990, Can1991]. Depuis, une grande variété de dispositifs est donc possible d'être réalisée ce qui a suscité la communauté scientifique à réaliser un grand nombre d'études afin de mieux comprendre les propriétés physiques du silicium poreux et de l'adapter à des applications de natures différentes.

Le silicium poreux est aussi utilisé comme couche sacrificielle pour le micro-usinage des microsystèmes [Sol2002], comme couche sensible au sein de capteur chimique ou biochimique [Bre1998, Ber1999] et aussi comme éléments constructif de capteurs de température [Yon1994]. Dans le domaine photovoltaïque il est utilisé comme couches anti-reflet [Bil2003] grâce au contrôle de sa porosité ou comme couches sacrificielles comme le proposent Bergmann [Yon2001] ou Tayanaka [Rib2002].

## II. Méthodes d'élaboration du silicium poreux

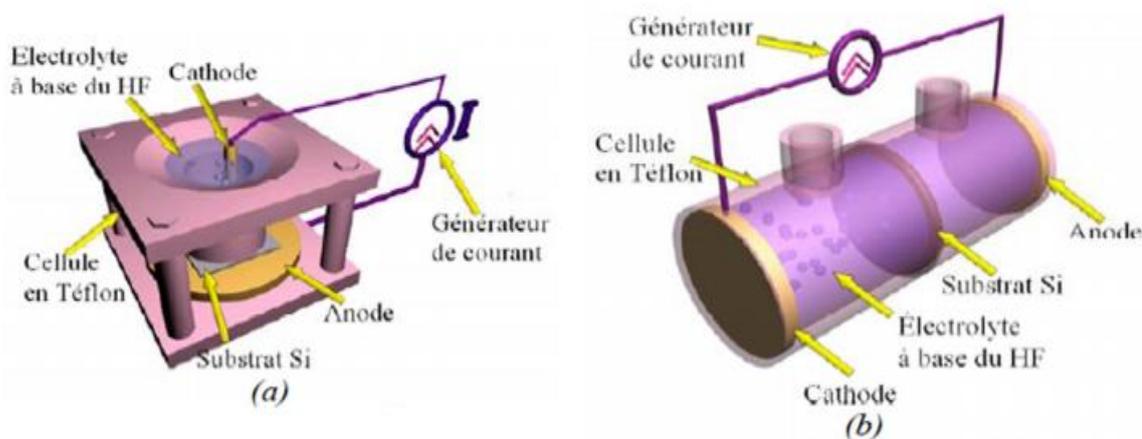
Les trois grandes méthodes d'élaboration du silicium poreux sont la structuration surfacique par plasma pour la voie dite « sèche », la dissolution chimique et l'anodisation électrochimique pour la voie dite « humide ». Pour la première, deux techniques sont utilisées : l'érosion par plasma (spark processing) et le dépôt par PECVD de nano cristaux de silicium ; ces méthodes ne nécessitent ni solution aqueuse ni anodique. La deuxième méthode ne nécessite aucun appareillage spécifique et produit des couches présentant les mêmes propriétés de photoluminescence que celles obtenues par anodisation. Pour les deux méthodes on obtient des couches fines de l'ordre de quelques dizaines de microns.

Le silicium poreux est souvent obtenu par attaque électrochimique du silicium monocristallin dans une cellule d'anodisation en présence d'acide fluorhydrique (HF). Cette méthode permet d'obtenir des couches épaisses, plus homogènes ayant une meilleure reproductibilité par rapport aux autres méthodes.

Une nouvelle technique de gravure dite la technique de gravure assistée par métal est une technique facile qui ne nécessite ni les sources de polarisation, ni éclairage qu'on peut utiliser pour fabriquer du silicium poreux du type N et du type P. Elle permet de faire la gravure uniquement sur les zones couvertes par des nanoparticules comme Au, Pt, Pd et Ag (le plus utilisé) ou un film nanométrique (~10nm). Les inconvénients de cette méthode sont la faible reproductibilité d'un silicium poreux irrégulière, interface Si et les rapports de formation sont élevés (environ 15nm/s ou plus). Pour éliminer ce dernier on effectue la gravure avec les vapeurs de la solution.

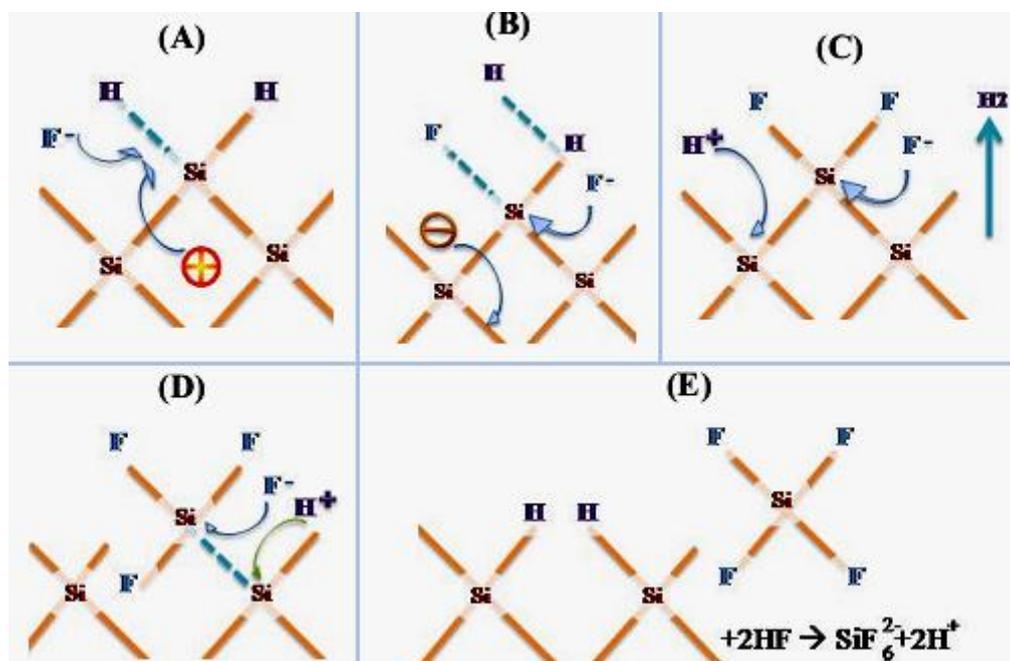
## II.1. Anodisation électrochimique

Le silicium poreux est réalisé par gravure électrochimique du silicium dans un électrolyte à base d'acide fluorhydrique (HF). La procédure permet de fabriquer des échantillons de différentes tailles des pores de 2nm à quelque  $\mu\text{m}$  et de porosités de 5 à 95%. Les **Figure I.1.a** et **I.1.b** représentent respectivement les cellules d'anodisation « simple bain » et « double bain » pour la fabrication du silicium poreux.



**Figure I. 1.** (a) Schéma d'une cellule d'anodisation « simple bain » avec contact métallique en face arrière. (b) Schéma d'une cellule d'anodisation « double bain » avec contact liquide sur les deux faces [Nyc2006].

Dans la cellule « simple bain », une face de la plaquette de silicium est en contact avec une anode de cuivre et l'autre face avec un électrolyte dans laquelle plonge une électrode de platine ou d'or (cathode). Dans la cellule « double bain », les deux faces sont en contact avec des électrolytes dans lesquelles plongent deux électrodes. L'établissement d'un courant entre les deux électrodes déclenche le processus d'anodisation. De nombreuses réactions d'attaque chimique ont été proposées. Le mécanisme le plus connu a été proposé par Lehmann en 1991 [Leh1991], et est représenté sur la **figure. 1.2**. Il montre la rupture des limites Si-Si et Si-H sous l'influence combinée des ions fluorure et trous, donnant lieu à la formation de molécule Si- F<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> gaz.

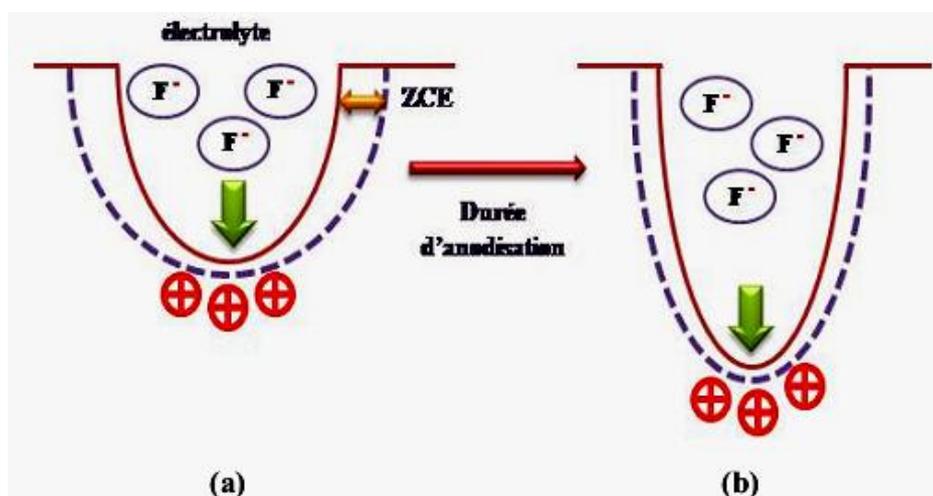


**Figure I. 2.** Mécanisme de dissolution du silicium poreux dans l'acide fluorhydrique [Leh1991]

Ce mécanisme entraîne la production de la molécule SiF<sub>4</sub> laissant à la surface une lacune de la taille d'un atome de silicium. La nouvelle topographie de la surface influence la répartition du champ électrique local. Les trous migrent préférentiellement au niveau des inhomogénéités et ainsi amorcent la formation des pores en favorisant une gravure localisée à ces zones (**Figure I.3**).

Les flans des pores sont passivés par des liaisons Si-H qui sont faiblement polarisées et donc insensibles à l'attaque des ions fluores. Une zone de charge d'espace (ZCE) se crée à

l'interface silicium/électrolyte. L'épaisseur de cette zone de déplétion dépend du dopage du silicium.



**Figure I. 3 .** Propagation d'un pore lors de l'anodisation électrochimique : (a) Amorçage d'un pore au niveau d'une inhomogénéité, (b) Propagation du pore [Leh1991].

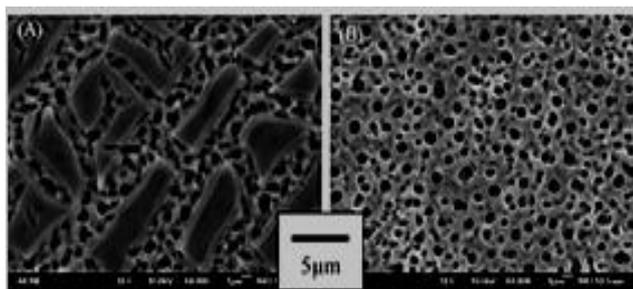
Les caractéristiques morphologiques du silicium poreux telles que la porosité, la taille des pores et des cristallites ou encore l'épaisseur de la couche poreuse, sont contrôlées par les paramètres d'anodisation. La nature du substrat (type, niveau de dopage, orientation cristalline), la densité de courant, la composition de l'électrolyte ou encore l'illumination sont les principaux paramètres qui influencent la gravure électrochimique du silicium.

## II.2. Paramètres d'anodisation

### a) Influence de la nature du substrat

La nature du dopage influe sur la morphologie du SP (Figure. I.4) [Har2008].

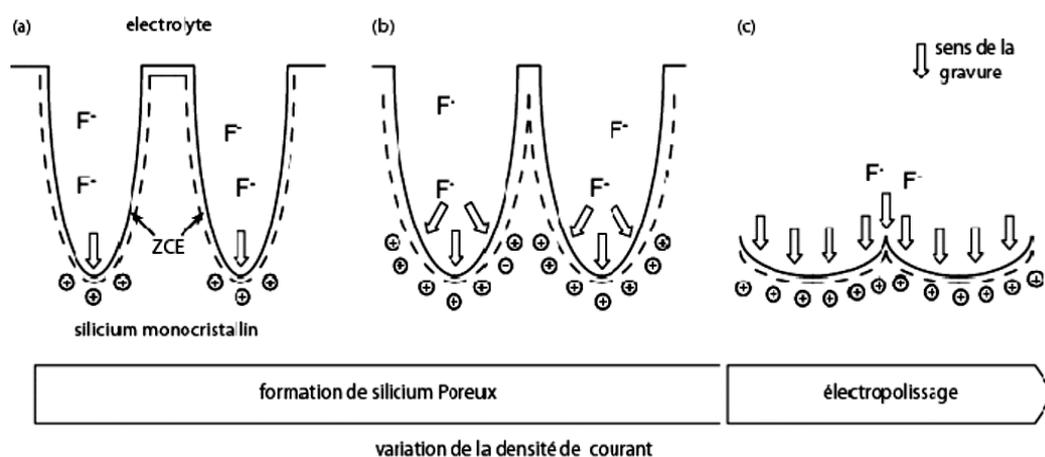
Un substrat p dont le profil de dopage varie en fonction de l'épaisseur ( $\rho$  varie de 0.01 en surface à 110  $\Omega$ .cm) à été rendu poreux en maintenant les conditions de formation constante. La surface du matériau (A) est formée de pores supérieurs à 1  $\mu$ m et d'une couche supérieure de nano-pores. Une fois la surface retirée (B), seules les pores de 1  $\mu$ m apparaissent.



**Figure I. 4.** Influence de la concentration de la solution d'HF sur la morphologie du Si poreux (a) et de la nature du substrat (b) [Har2008].

### b) Influence de la densité de courant

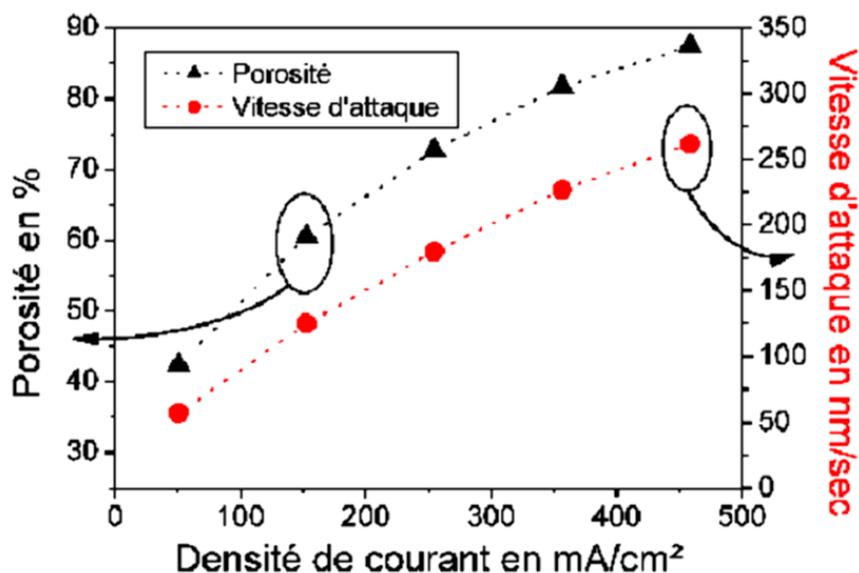
Parmi les paramètres essentiels pour le contrôle de la morphologie du silicium est la densité du courant. Les trous s'accroissent préférentiellement au fond des pores (c.f Figure. I.5).



**Figure I. 5.** Influence de la densité de courant sur la taille des pores [Per2001]

- a) faible densité de courant : gravure au fond des pores, b) forte densité de courant : élargissement des pores, c) Très forte densité de courant : électro-polissage.

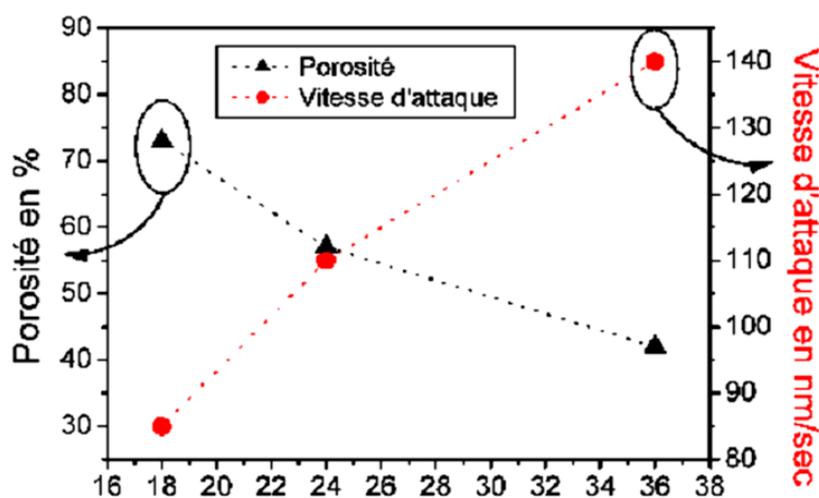
La Figure. I.6 montre qu'il y a une augmentation de la porosité qui est due à l'augmentation de la densité de courant, lorsque les autres paramètres sont maintenus constants. Dans le cas présenté ici, la porosité peut être contrôlée entre 40 et 90%. Pour les valeurs de courant et au-dessus de  $500 \text{ mA/cm}^2$ , le polissage électrolytique de la couche de silicium est observée.



**Figure I. 6.** L'évolution de la porosité et vitesse d'attaque par rapport à la densité de courant. Le silicium de type p + est anodisée à température ambiante dans 25% HF électrolyte [Gui2007].

### c) Influence de la concentration de la solution de HF

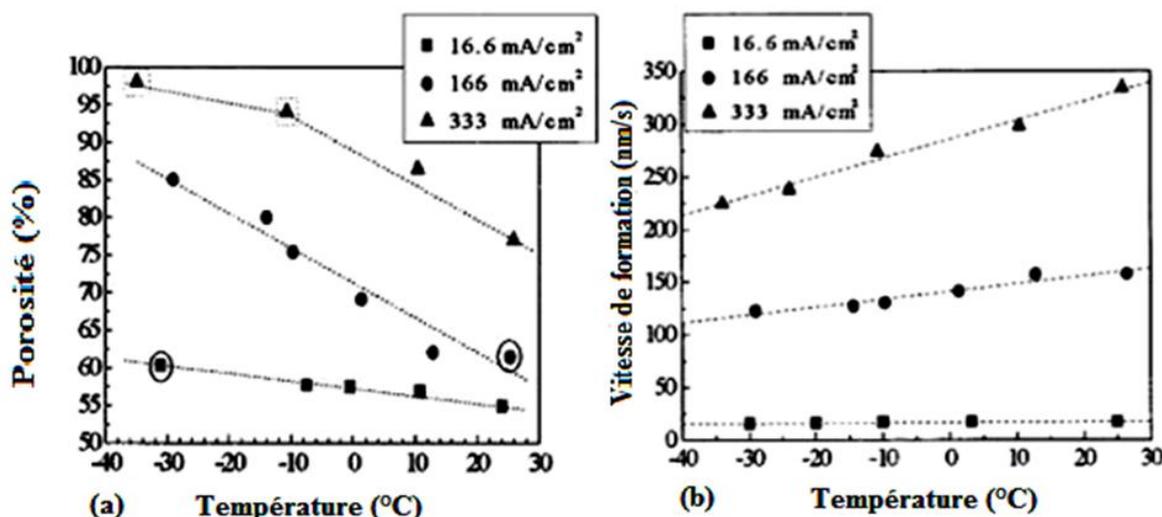
**Figure. I.7** montre l'évolution de la porosité avec la concentration en HF remarquant bien que la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration en acide. Cela peut être expliqué par la mouillabilité intérieure qui était conduite par le faite que nous augmentons la concentration de HF, on diminue la concentration d'éthanol.



**Figure I. 7.** L'évolution de la porosité et de la cinétique de gravure par rapport à la concentration d'HF dans l'électrolyte. La gravure électrochimique est effectuée sur un substrat de silicium de type p + à la température ambiante avec une densité de courant de 130mA/cm<sup>2</sup> [Nyc2006].

#### d) Influence de la température

**Figure. I.8 (a)** montre que la porosité diminue avec la température. Cette diminution due à la variation de la viscosité de la solution avec la température. On sait que la solution d'électrolyte devient plus visqueuse à basse température, ce qui conduit à un mouillage intérieur du silicium par l'électrolyte. **Figure. I.8 (b)** montre l'influence de la température sur la vitesse de gravure : la vitesse d'attaque augmente avec la température..

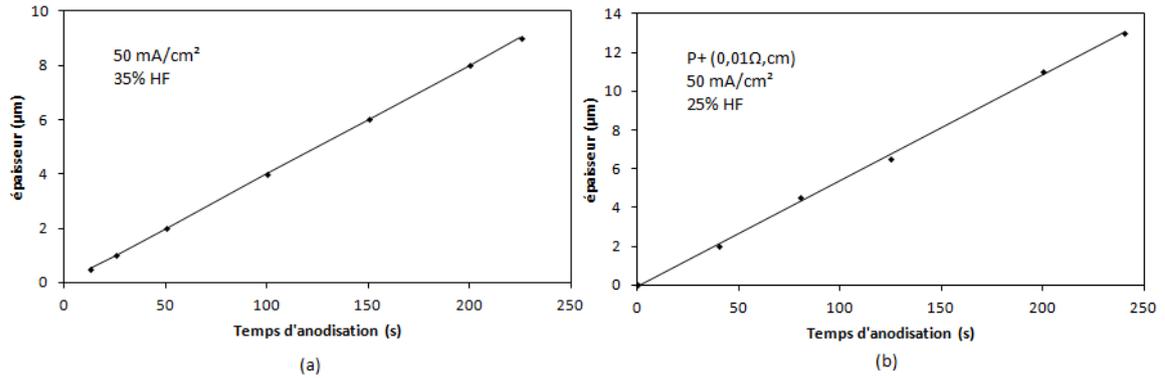


**Figure I. 8.** Influence de la température sur la porosité et la vitesse de gravure de silicium méso poreux (type p+ sur plaque de silicium) [Set 1998].

### III. Caractéristique des couches poreuses

#### III.1. L'épaisseur

La couche poreuse se caractérise également par son épaisseur. **La figure I.9** montre une linéarité entre l'épaisseur de la couche et le temps de dissolution pour un courant d'anodisation et une concentration en HF donnés. Ceci peut expliquer que la quantité de charge échangée est proportionnelle aux nombre d'atomes de silicium dissout ( $Q = j \times t$  le temps de dissolution) montrant que la valence de dissolution est invariante en temps. Dans la limite du régime de formation du silicium poreux on observe des comportements similaires quels que soient le courant d'anodisation et la concentration en acide fluorhydrique. D'une manière plus générale les tendances observées sont valables quel que soit le type de substrat utilisé.



**Figure I. 9.** Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation pour substrats de type p (1Ωcm) (a) , et type p<sup>+</sup>(b). Les conditions d'anodisation sont indiquées dans les figures [Hal1994].

La détermination de l'épaisseur des échantillons peut être faite directement à l'aide d'un profilomètre qui détermine avec une pointe le dénivelé entre le sommet et le fond de la couche poreuse sur des échantillons dont une partie est dissoute dans la soude. Indirectement grâce à la simulation des spectres de réflectivité ou encore par gravimétrie connaissant  $m_1$  la masse du wafer avant anodisation, puis la masse  $m_2$  juste après l'anodisation, connaissant la densité volumique du silicium  $\rho$  et S la surface du wafer attaqué, par la formule

$$d = \frac{m_1 - m_2}{\rho S} \quad (\text{I. 1})$$

L'épaisseur des couches poreuses peut aussi être déterminée directement par microscopie électronique à Balayage comme reporté par les travaux [Rah2007].

### III.2. La porosité

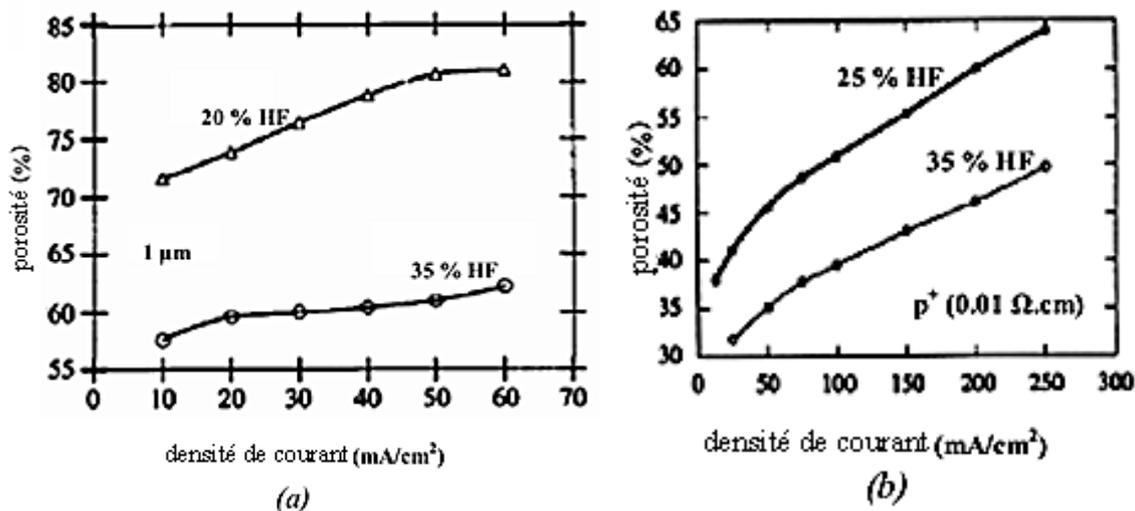
La couche de silicium poreux se caractérise par sa porosité (P) qui représente le pourcentage de vide, elle peut être définie comme la fraction de volume inoccupé au sein d'une couche de silicium poreux:

$$P = \frac{\rho_{\text{si}} - \rho_{\text{ps}}}{\rho_{\text{si}}} \quad (\text{I. 2})$$

Où  $\rho_{\text{si}}$  et  $\rho_{\text{ps}}$  sont respectivement la densité de silicium et de silicium poreux. Elle peut être obtenue par gravimétrie par la relation I.3 ou  $m_3$  est la masse du wafer après dissolution de la couche poreuse dans la solution aqueuse de NaOH.

$$P(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (\text{I.3})$$

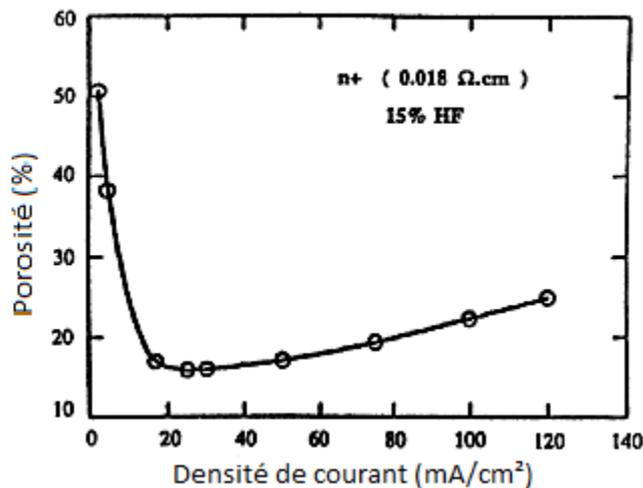
La **figure I.10** montre que la porosité augmente en fonction de la densité de courant, ceci pouvant être expliqué par une dissolution privilégiée en volume plutôt qu'en épaisseur [Ler1997]. On observe que à chaque densité de courant est associée une valeur de la porosité pour une concentration de HF donnée.



**Figure I. 10.** Variation de la porosité avec la densité de courant appliquée pour deux différents types de substrats : type p (a) et type p<sup>+</sup> (b) [Hal1994].

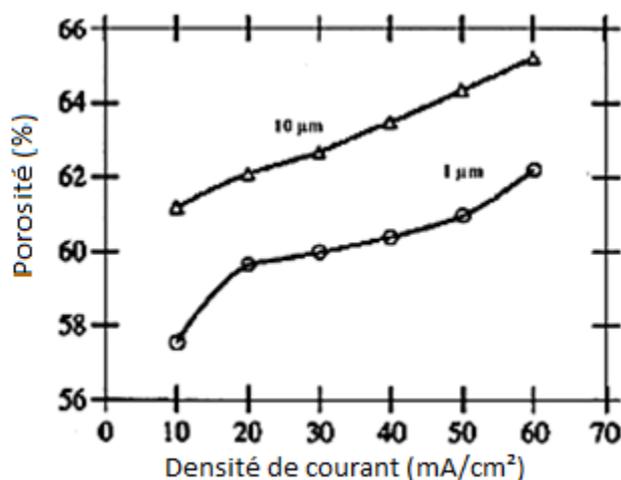
D'après la **figure I.11** on remarque bien que la porosité en fonction de la densité de courant du substrat fortement dopé de type n est tout à fait différente de celle des courbes obtenues pour des substrats dopés de type p. La porosité présente un fort minimum environ 20mA/cm<sup>2</sup>.

Pour des densités de courant plus élevées, le comportement est similaire aux substrats dopés de type p, mais pour de faibles densités de courant la porosité augmente fortement. Cette grande augmentation de la porosité est due à une différence de microstructure. Dans le Si dopé de type n, les couches obtenues à faible densité de courant ont une structure plus fine et sont, par conséquent, plus luminescentes.



**Figure I. 11.** La porosité en fonction de densités de courant de substrat en silicium de type n fortement dopé [Hal1994].

On observe dans la **Figure I.12** que la porosité mesurée est plus grande pour des couches plus épaisses pour des conditions d'anodisation données (densité de courant, concentration en HF). La couche la plus épaisse présente une porosité plus élevée due à une dissolution chimique supplémentaire de la couche de silicium poreux dans l'acide fluorhydrique.



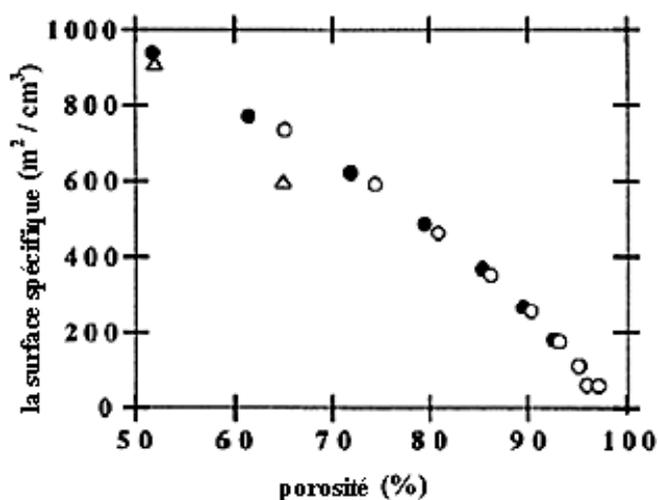
**Figure I. 12.** Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1 μm et 10 μm) de la couche. Concentration d'HF = 35%. Substrat de type p (1Ω·cm) [Hal1994].

Il faut noter que deux échantillons ayant la même porosité peuvent avoir des morphologies complètement différentes. La porosité est une caractéristique importante des couches poreuses mais elle ne donne pas de renseignements concernant la morphologie des échantillons.

### III.3. La surface spécifique

L'une des caractéristiques les plus intéressantes du silicium poreux est sa surface spécifique. On définit la surface spécifique comme le rapport entre la surface développée et le volume de la couche. Le silicium poreux présente une surface spécifique, ou surface développée, très grande. Des mesures d'adsorption de gaz donnent des valeurs de l'ordre de  $200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  pour des échantillons de type p+ et de l'ordre de  $600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  pour ceux de type p.

La **Figure I.13** montre l'évolution de la surface spécifique du matériau poreux de type p en fonction de la porosité [Hal1994]; elle peut passer de  $900 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  pour une porosité de 50% à environ  $100 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  pour une porosité de 95% .



**Figure I. 13.** Evolution de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux échantillons ayant la même épaisseur ( $1 \mu\text{m}$ ) et une porosité initiale différente [Hal1994].

### III.4. La morphologie

La morphologie du silicium poreux se base principalement sur deux types de caractéristiques qui sont la taille et la forme des pores. Ses caractéristiques dépendent essentiellement du type de substrat utilisé pour l'anodisation. Nous pouvons parler essentiellement de trois familles de pores :

- **Le silicium nano poreux** : les nano-pores (dimension moyenne des pores : 3 nm) obtenus avec des substrats de silicium faiblement dopés p,
- **Le silicium mésoporeux** : les **méso-pores** (dimension moyenne comprise entre 2 et 50 nm) obtenus soit avec des substrats fortement dopés p (communément appelés p<sup>+</sup>) ou fortement dopés n (communément appelés n<sup>+</sup>),
- **Le silicium macroporeux** : les macro-pores (dimension moyenne supérieure à 50 nm) fabriqués à partir de substrats dopés négativement (n).

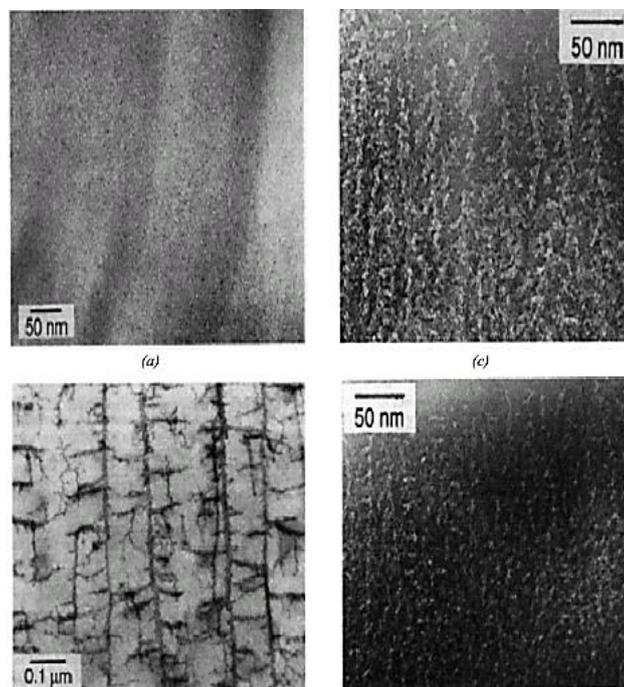
Le **Tableau I.1** résume les différents types de morphologie de silicium poreux.

**Tableau I. 1.** Classification des pores.

Type de morphologie	Substrat silicium	Cristallites	Pores	Surface spécifique
<b>Macroporeux</b>	N sous obscurité	0.1-1µm	>50nm	10-100m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>
<b>Nano-poreux</b>	N sous éclaircissement	1-5nm	<2nm	300-800m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>
<b>Nano-poreux</b>	P	1-5nm	<2nm	300-800m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>
<b>Méso-poreux</b>	P <sup>+</sup>	10-100nm	2-50 µm	100-300m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>
<b>Méso-poreux</b>	N <sup>+</sup>	10-100nm	2-50 µm	100-300m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>

Dans la **Figure I.14**, on peut voir quatre images par microscopie électronique à transmission à haute résolution (XTEM) qui montrent la morphologie du silicium poreux réalisé sur des substrats de type p, n, p<sup>+</sup> et n<sup>+</sup>[Smi1992]. Comme on peut le voir dans la **Figure I.14 a**, la structure de type p (appelée nano-poreuse) est homogène, isotrope, avec des cavités de forme quasiment sphérique, de taille nanométrique et interconnectées entre elles. Pour le silicium poreux de type p<sup>+</sup>, montré dans la **Figure I.14 c**, la structure est assez différente de celle de type p, car elle est anisotrope. Les pores sont des canaux orientés dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La morphologie des échantillons de type n<sup>+</sup> est assez semblable à celle du silicium poreux de type p<sup>+</sup>. La formation de silicium poreux à partir de substrats de type n est possible sans éclaircissement [Ron1993].

L'oxydation d'un atome à la surface a lieu par injection d'électrons dans la bande de conduction. Ce transfert a lieu par effet tunnel et il est rendu possible par la très faible largeur de la zone de charge d'espace du matériau très fortement dopé.



**Figure I. 14.** Images par microscopie électronique à transmission à haute résolution de quatre échantillons de silicium poreux : (a) type p, (b) type n, (c) type p<sup>+</sup>, (d) type n<sup>+</sup> [Smi1992].

Dans le cas du silicium de type n non dégénéré, la concentration intrinsèque de trous est trop faible pour donner lieu aux réactions électrochimiques nécessaires pour la réalisation du silicium poreux. Il faut donc introduire des trous par photo-génération. L'éclairage peut être fait en illuminant la face avant du substrat, du côté de l'électrolyte, ou la face arrière [Smi1992]. La **Figure 14 b** montre le cas assez particulier du type n. Les deux processus ne sont pas équivalents ; dans le premier cas, on peut remarquer des pores à forme de canaux ramifiés qui apparaissent sous une couche de silicium nano-poreux.

#### IV. Propriétés chimiques

Le silicium poreux possède une surface spécifique très importante pouvant atteindre jusqu'à 1000 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. Une telle surface est susceptible de contenir une énorme quantité d'impuretés venant de l'électrolyte utilisé pour l'attaque électrochimique et aussi de l'air ambiant dès sa fabrication. L'impureté principale qui est trouvée dans les couches de SiP

est l'hydrogène. Toutefois il faut noter que la surface du silicium poreux est recouverte de liaisons  $\text{SiH}_x$  ( $x=1, 2, 3$ ) [Cant1996]. Ces fonctions chimiques réagissent facilement dans différents types de réactions telles que l'addition d'un composé organique insaturé et d'oxydation. Il est alors possible de modifier chimiquement la surface du silicium poreux par greffage covalent de molécules organiques [Bur2002]. Or, les couches de silicium fraîchement préparées subissent une oxydation lente due à l'air ambiant qui modifie la couverture chimique en remplaçant les liaisons  $\text{SiH}_x$  originelles par des groupements  $\text{SiOH}$  ou  $\text{SiOSi}$  [Joë2000, Hor1995]. Pour limiter le problème de l'oxydation native, on peut recouvrir volontairement les cristallites par un autre matériau plus stable à l'air.

La fonctionnalisation chimique du silicium poreux est une étape cruciale de sa préparation pour des applications de bio-détection. En effet, la modification chimique de la surface du silicium poreux permet d'une part l'incorporation de l'élément de reconnaissance (bio-récepteur) qui confère au futur capteur sa spécificité et d'autre part, elle permet de stabiliser chimiquement la surface du matériau et donc de le protéger (de la corrosion par exemple), ce qui est indispensable par exemple pour l'élaboration de biocapteur performant [Cun2006].

## V. Propriétés optiques

Le silicium poreux présente des propriétés optiques qui découlent directement de sa structuration nanométrique. Il a été montré que les nano cristallites qui séparent les pores de ce matériau lui confèrent des propriétés de photoluminescence.

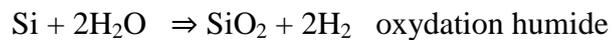
Ces propriétés se traduisent par l'émission de lumière par un échantillon au cours de processus de relaxation après son excitation à une longueur d'onde donnée. Comme tout matériau déposé sous forme de couches minces, le silicium poreux présente un spectre de réflexion caractéristique de son indice de réfraction et de son épaisseur. La modulation de la réflectivité provient des interférences se produisant entre les faisceaux de lumière réfléchis par les deux interfaces du film mince.

Dans le cas du silicium poreux, on considère les interfaces air/couche poreuse et couche poreuse/substrat de silicium. Les interférences sont constructives si les deux ondes réfléchies sont en phase. Des franges d'interférences brillantes sont alors observées. Si les deux ondes réfléchies sont en opposition de phase, des interférences destructives apparaissent des franges sombres sont observées [Cun2006]. Par ces propriétés de

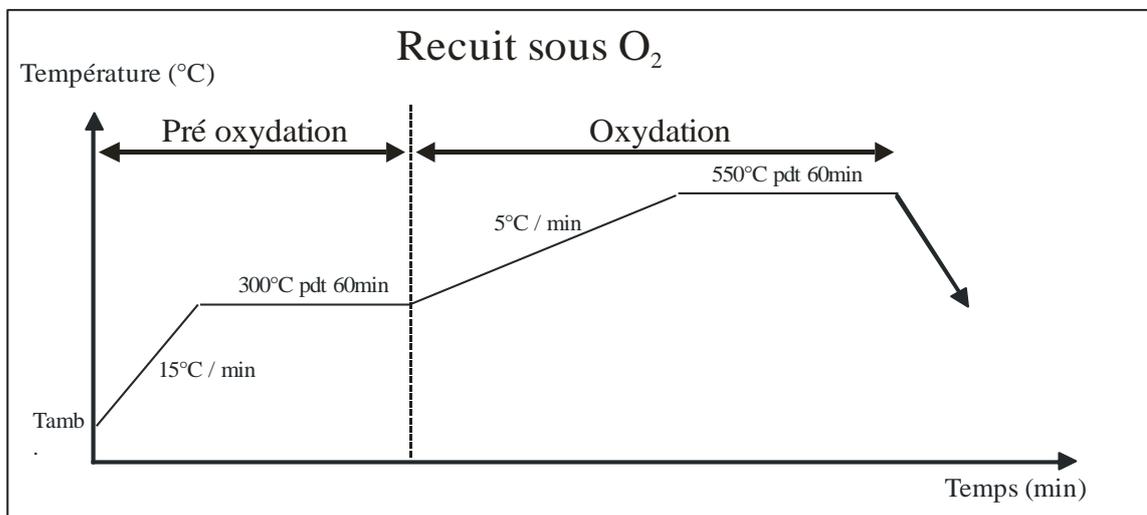
photoluminescence ou de réflectivité, le silicium poreux produit un signal optique qui est affecté chaque fois qu'il est exposé à des changements environnementaux. D'où l'intérêt de ces deux phénomènes optiques dans l'application du silicium poreux pour la bio détection.

## VI. L'oxydation du silicium poreux

L'oxydation est un moyen très simple pour la passivation du silicium poreux pour garantir de bonnes tenues mécaniques. Pour cela il y a plusieurs procédés proposés tels qu'oxydation humide et sèche. Selon la nature de l'oxydant on a :



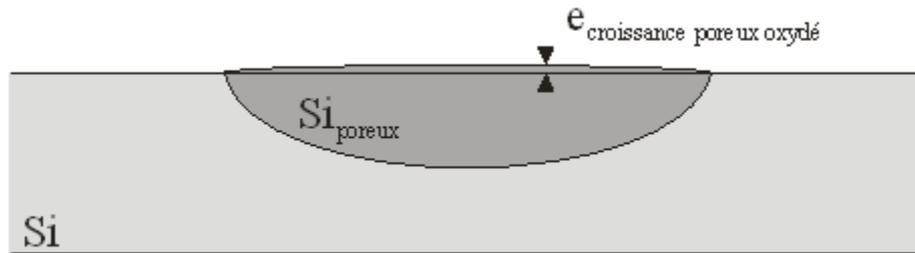
Cependant des précautions sont nécessaires pour éviter la rupture de nos couches et la désorption de l'hydrogène de la surface des couches poreuses qui peut engendrer l'effondrement de la structure, notamment des étapes de pré-oxydation à basse température (<300°C) sont nécessaires pour garantir la bonne stabilité de nos échantillons (Figure I.15).



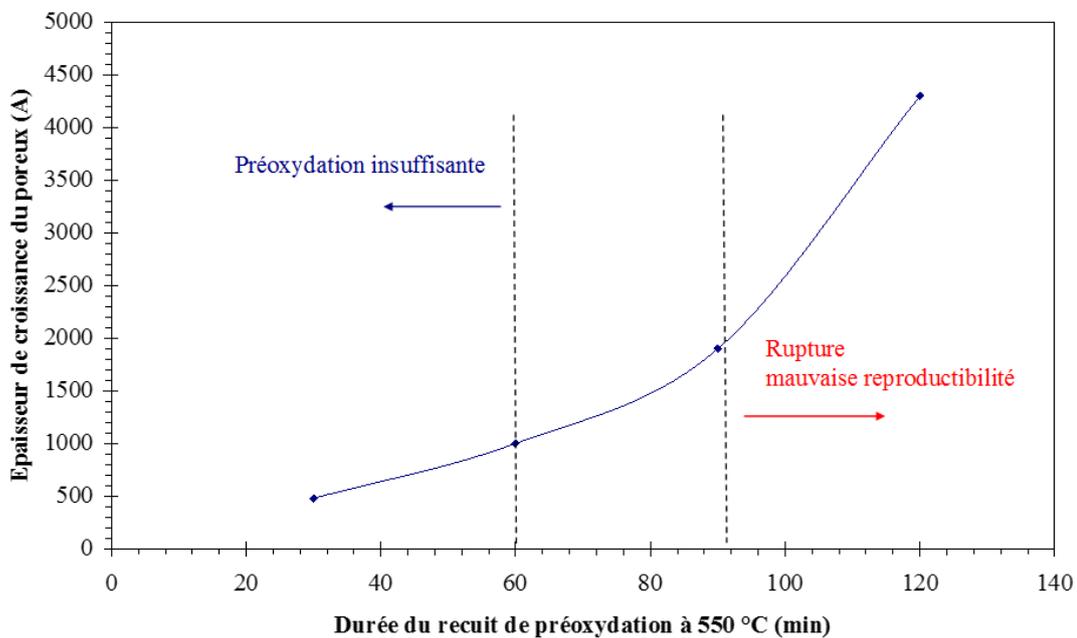
**Figure I. 15.** Traitement thermique d'oxydation du silicium poreux [Yal2007].

Par ailleurs, l'oxydation sèche des couches de silicium poreux s'accompagne d'une croissance au niveau des zones poreuses, liée à la réaction chimique (environ 1 nm de silicium consommé pour 2 nm d'oxyde formé). Celle-ci engendre des contraintes

mécaniques qui déforment de façon critique les caissons de SiP **Figure I.16**. L'épaisseur de la croissance est liée au temps de recuit comme le montre la **Figure I.17**.



**Figure I. 16.** Croissance de la couche de poreux oxydée [Yal2007].



**Figure I. 17 .** Croissance de la couche de poreux oxydée en fonction du temps de recuit de pré-oxydation (à 550 °C) [Yal2007].

A l'aide de la gravimétrie on peut déterminer le taux d'oxydation  $\tau$ , qui est donné par la relation suivante :

$$\tau = \frac{m_4 - m_2}{m_2 - m_3} \times \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{O}_2}} \quad (\text{I. 5})$$

Où  $M_{\text{Si}}$  et  $M_{\text{O}_2}$  masse molaire du Si et  $\text{O}_2$  respectivement,  $m_4$  masse après oxydation.

Analyse chimique d'un échantillon du silicium poreux oxydée (densité de courant 80mA/cm<sup>2</sup> et temps d'anodisation 3600s) montre que le taux d'oxydation est environ 30% la **figure I.18**.

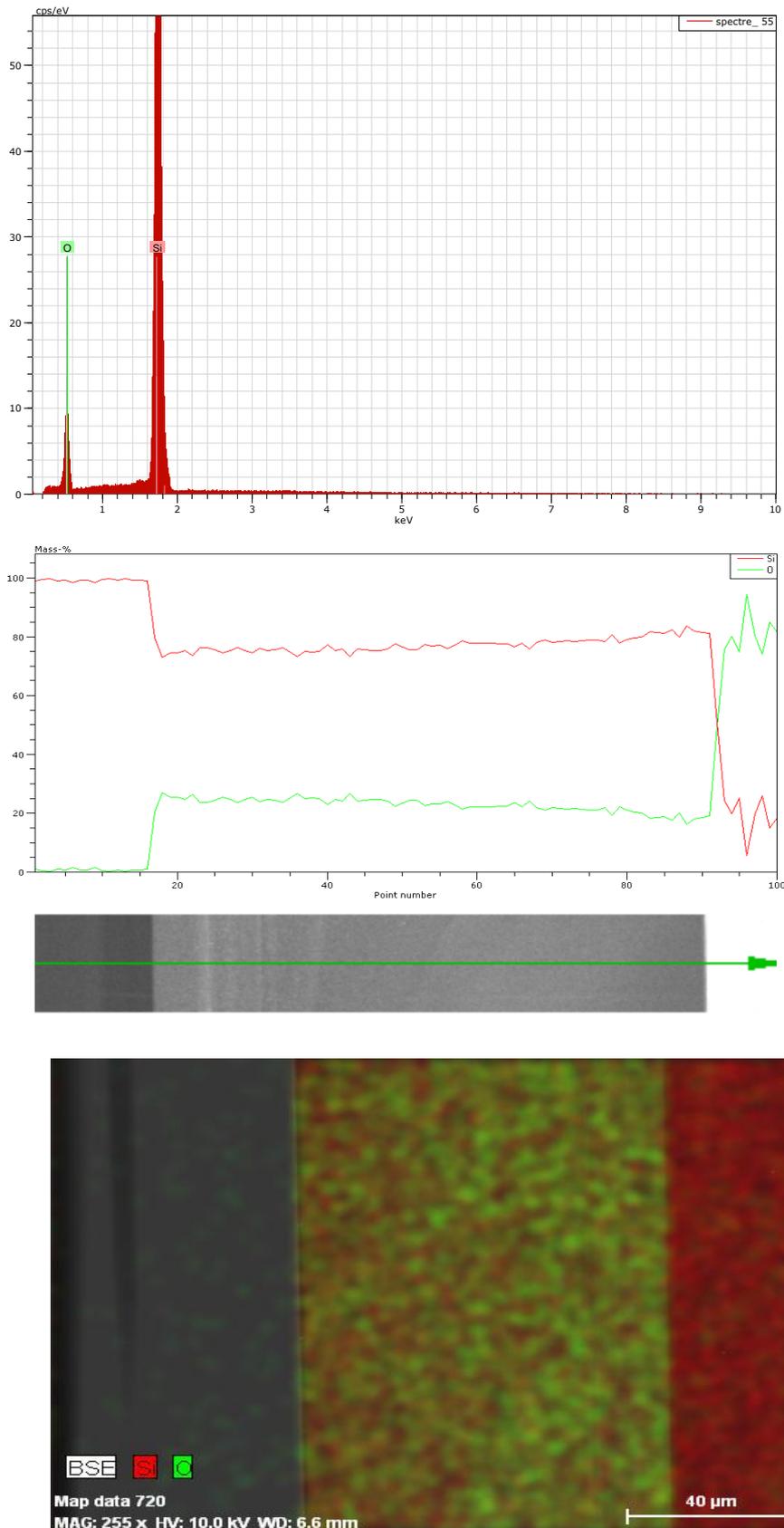


Figure I. 18 . Analyse chimique de l'échantillon anodisé à 80mA/cm<sup>2</sup> et 3600s

## Conclusion

---

Dans ce chapitre nous avons fait une étude bibliographique sur le matériau : le silicium poreux. Nous avons commencé par un rappel sur sa découverte, ensuite nous avons abordé les méthodes d'élaborations, les conditions d'anodisation et les caractéristiques de la couche poreuse comme l'épaisseur la porosité, la morphologie des couches poreuses en rappelant les différents types du silicium poreux nano-poreux, méso-poreux et macroporeux, la distribution et la taille des pores. Enfin la large surface spécifique du silicium poreux entraînant le remplissage des pores d'impureté incite alors à le passiver et plus précisément à l'oxyder.

## *Références Bibliographiques*

---

- [Ber1999] Bergmann R. B, Rinke T. J, Wagner T. A. Thin Film Solar on Glass by Transfer of Quasi-Monocrystalline Si Films. Technical Digest of the International PVSEC\_11, Sapporo, Hokkaido, Japan, 1999, pp.541-542.
- [Bil2003] R. Bilyalov, C. S. Solanki, J. Poortmans, A. Ulyashin, R. Job, W. Fahner, Role of hydrogen in the separation of a porous Si layer in a layer transfert process. Phys. Stat. Sol. (a), vol. 197, n°1, (2003), 128-131.
- [Bre1998] R. Brendel, D. Scholten, M. Schulz , S. Oelting, H. Artmann, Waffle cell fabrication by the perforated silicon ( $\Psi$ ) process. In the Proceeding. Of the 2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on Photovoltaics Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, (1998), 1242-1247.
- [Bur2002] J. M. Buriak. Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces. Chemi-cal Reviews, vol. 102, (2002), 1271.
- [Can1990] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution. Appl. Phys. Lett., vol. 57, (1990), 1046.

- [Can1991] L. T. Canham and A. G. Cullis. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature*, vol. 353, (1991), 335.
- [Cant1996] J. L. Cantina, M. Schoisswohla, A. Grosmana, S. Lebiba, C. Ortega, H. J. von Ber-delebena, É. Vázsonyib, G. Jalsovszkyc, and J. Erostyák, Anodic oxidation of p- and p+-type porous silicon: surface structural transformations and oxide formation”. *Thin Solid Films*, vol. 276, (1996), 76.
- [Cun2006] F. Cunin, J. M. Devoisselle, and M. J. SAILOR, Microparticules « intelligentes » de silicium poreux pour la détection d’agents chimiques et biologiques. *Technique de l’ingénieur*, vol. RE49, (2006) ,1.
- [Gui2007] E. Guillermain, Dispositifs nano photoniques à ondes de surface en silicium poreux : Technologie et application à la bio –détection. Thèse de l’Institut des Nanotechnologies de Lyon, (2007).
- [Hal1994a] A. Halimaoui, Porous silicon science and technology, Les Editions de Physique-Springer, lecture 3, (1994), 33-50.
- [Hal1994b] A. Halimaoui, Porous silicon material processing properties and applications, in Porous silicon science and technology edited by J. C. Vial and J. Derrien, ISBN 3-540-58936-8, les éditions de physique – Springer, (1994), 33.
- [Har2008] F.A. Harraz, S.M. El-Sheikh, T.Sakka, Y.H. Ogata, Cylindrical pore arrays in silicon with intermediate nano-sizes: A template for nanofabrication and multilayer applications. *Electrochimica Acta*, Vol. 53, Iss. 22, 6444-6451. (2008).
- [Hor1995] M.A. Horry, R. Herino, M. Ligeon, F.Muller, F. Gaspard, I. Mihalescuand J. Vial, Fourier transform IR monitoring of porous silicon passivation during post-treatment such as anodic oxidation and contact with organic solvents. *Thin Solid Films*, 255, p200 (1995).
- [Joë2000] Joël Charrier, Contribution à l’étude des guides optiques enterrés en silicium poreux, Thèse de Doctorat soutenue à l’université de Rennes

janvier 2000.

- [Lai1994] K. Lai, M.Y. Hao, W.M. Chen, J.C. Lee, Effects of surface preparation on the electrical and reliability properties of ultrathin thermal oxide, IEEE Electron Dev. Lett., vol. 15(11), pp. 446-448, 1994.
- [Leh1991] Lehmann, V. and U. Gosele, Porous Silicon Formation – a Quantum Wire Effect. Applied Physics Letters, 1991. 58(8): p. 856-858.
- [Ler1997] Gilles Lerondel, Propagation de la lumière dans le silicium poreux : Application à la photonique. Thèse, Université Joseph Fourier Grenoble I – CNRS (UMR 5588), 1997, 13p.
- [Nyc2006] T. Nychporuk, Nouvelles morphologies du silicium nanostructuré issues de l’anodisation électrochimiques : Elaboration, propriétés physico-chimiques et applications. Laboratoire de Physique de la Matière de IINSA de Lyon, (2006).
- [Per2001] S. Perichon, Technologie et propriétés de transport dans les couches épaisses de silicium poreux : applications aux microsystèmes thermiques. Thèse, Lyon, Institut National des Sciences Appliquées, (2001), 175.
- [Rah2007] K. Rahmoun, Propriétés mécaniques du silicium poreux, thèse de doctorat d’état de l’université de Tlemcen, (2007).
- [Rib2002] Ribeyron P. J, Beaumont A, Lagache A. Et al. Thin film of monocrystalline silicon on cheap substrate: an innovative approach based on ion implantation, silicon epitaxy and back contact design. 18th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Rome, Italy, (2002).
- [Ron1993] I. Ronga, Thèse de l’Université Joseph Fourier, Lyon (1993).
- [Set1998] Setzu, S., G. Lerondel, and R. Romestain, Temperature effect on the roughness of the formation interface of p-type porous silicon. Journal of Applied Physics, 84(6), (1998), 3129-3133.
- [Smi1992] R. L. Smith, S.D. Collins, Porous Silicon Formation Mechanisms, Journal of Applied Physics, 71 (8), R1, (1992).

- [Sol2002] C. S .Solanki, R. R . Bilyalov, J. Poortmans and J.Nijis, Free standing thin-film monocrystalline silicon (FMS) solar cells. 18<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Rome, Italy, (2002).
- [The1972] M. J. J. Theunissen. Etch channel formation during anodic dissolution of n-type silicon in aqueous hydrofluoric acid. J. Electrochem. Soc., 119, (1972), 351.
- [Tur1958] D. R. Turner. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions. J. Electrochem. Soc., 105, (1958), 402.
- [Uhl1956] A. Uhlir. Electrolytic shaping of germanium and silicon. Bell Syst. Tech. J.35, 333, (1956), 333.
- [Wat1971] Y. Watanabe and T. Sakai. Application of a thick anode film to semiconductor devices .Rev. Elec. Commun. Lab., 19, (1971), 899.
- [Yal2007] M. Yala-aithammouda, Etude et réalisation de microcapteur de flux thermique en technologie silicium, thèse de doctorat de l'université de Lille 1, (2007).
- [Yon1994] T. Yonehara, K. Sakaguchi , N. Sato, Epitaxial layer transfert by bond and etch back of porous Si. Appl. Phys. Lett, 64(16), (1994), 2108-2110.
- [Yon2001] T. Yonehar, K. Sakaguchi Eltran, Novel SOI Wafer Technology. JSAP International, (4), (2001),10-16.

---

---

# *Modélisation, Résultats et Discussions*

---

## Introduction

---

Dans ce chapitre nous allons présenter et valider différents modèles afin d'étudier les propriétés diélectriques, thermiques et mécaniques du silicium poreux (SiP). Dans le modèle série-parallèle et le modèle Menger éponge, nous allons nous approcher de la réalité et proposons de déterminer la permittivité diélectrique, conductivité thermique et module de Young pour  $n$  étages.

Nous appliquons ces modèles pour différents cas du silicium poreux : du non oxydé (silicium et air), et silicium poreux oxydé (oxyde, air et silicium) au silicium totalement oxydé (silicium oxydé+ air) en faisant varier le degré d'oxydation et le pourcentage de porosité.

## I. La permittivité diélectrique

Dans la littérature, des formes spécifiques de la théorie du milieu effectif peuvent être envisagées : Le modèle Maxwell Garnett, le modèle Bruggeman symétrique, le modèle Bruggeman asymétrique, et le modèle Looyenga et Landeau-Lifshitz (LLL) [Oh2012]. Le modèle de Maxwell Garnett est utilisé pour la structure des grains dispersés où la fraction de remplissage est beaucoup moins que la porosité. Le modèle Bruggeman symétrique est un mélange binaire dans lequel il n'y a pas de distinction entre continu (matrice) et discontinus (inclusion) phases. Le modèle de Bruggeman asymétrique est le modèle dans lequel il est supposé que les inclusions (pores remplis d'air) sont toujours sphériques et sont recouverts d'un matériau de matrice de telle sorte qu'ils ne peuvent pas toucher les uns les autres. Dans le quatrième formalisme, le modèle de LLL, aucune des hypothèses sont formulées en ce qui concerne les distributions de phase.

Il est connu que, selon le modèle de condensateur à plaques parallèles, la capacité d'un semi-conducteur (silicium) avec une couche de SiP est égal à

$$\epsilon_{\text{eff}} = C_{\text{eff}} \frac{l}{A} \quad (\text{II. 1})$$

A et l sont la surface de la plaque et la distance entre deux plaques de condensateur, respectivement.

Les modèles simplifiés parallèle et série représenté sur la **figure II.01.a** sont établis à partir d'analogies avec les capacités électriques. Lorsque des couches de matériaux sont empilées perpendiculairement ou parallèlement au flux de chaleur, la permittivité diélectrique équivalente peut être déterminée respectivement par les **équations II.2** (modèle série) et **II.3** (modèle parallèle).

$$\frac{1}{C_{\text{eff}}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (\text{II. 2})$$

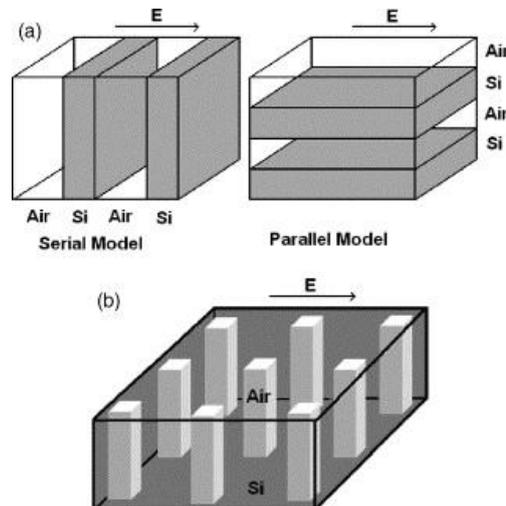
$$C_{\text{eff}} = C_1 + C_2 \quad (\text{II. 3})$$

Ces modèles représentent deux valeurs extrêmes de  $\epsilon_{\text{eff}}$  avec des structures géométriques très spéciales de la distribution des pores. Ils représentent les bornes inférieures supérieures [Rah2008].

Une structure idéale de SiP doit être composée d'inclusions d'air identiques dans une matrice homogène de silicium (**Figure II.1.b**), qui est un mélange de condensateurs en série et en

parallèle. Il s'agit d'un modèle composite [Pop1969] que nous appelons modèle série-parallèle.

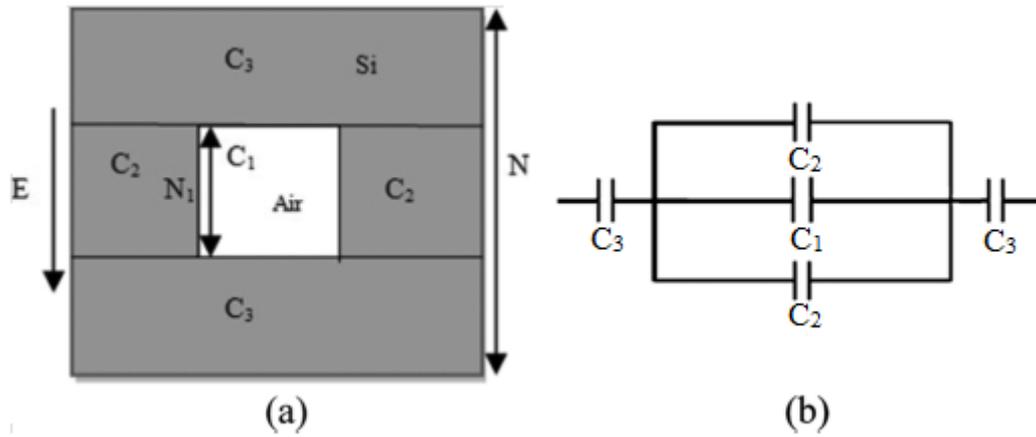
La figure II.1.b montre la vue de dessus de la structure cellulaire cuboïdes du silicium poreux sur la base du modèle proposé série-parallèle [Rah2008, Xia2000] en supposant le SiP comme un milieu bi-phasique composé d'inclusions d'air identiques placés uniformément à l'intérieur d'une matrice silicium homogène.



**Figure II. 1 .** (a) Modèles série et parallèle du SiP constitué de vide et de silicium et  
(b) modèle série-parallèle

### I.1. Modèle à deux phases cas du silicium poreux non oxydé (Silicium +air)

La figure II. 2 montre la vue de dessus de la structure cellulaire cuboïdes, qui se compose des condensateurs parallèles  $C_i$  pour vide et de silicium. Une cellule unitaire typique est représentée sur la figure. On suppose que la constante diélectrique efficace peut être déterminée en tenant compte des condensateurs électriques équivalents en parallèle et en série, et en appliquant la loi d'Ohm, selon le modèle Vachon et Cran [cra1977] utilisée par Pan et al. [Pan2005] pour estimer le degré d'oxydation de surface par la mesure de la porosité des matériaux diélectriques dépendant du silicium poreux oxydé.



**Figure II. 2.** Vue de dessus de la structure cellulaire série-parallèle non passivé.

Cette cellule se compose de cinq condensateurs à plaques parallèles :  $C_1$  pour l'air, deux  $C_2$  et deux  $C_3$  pour le silicium. Par conséquent la capacité des cellules est donnée comme suit :

$$C_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{(2C_2+C_1)} + (2/C_3)} \tag{II. 4}$$

On a :

$$C = \frac{\epsilon \cdot S}{d}$$

Tel que :

$\epsilon$  : La permittivité diélectrique

$S$  : la surface

$d$  : l'épaisseur de l'échantillon

Donc :

$$C_1 = \epsilon_{air} \frac{N_1 d}{N_1} = \epsilon_{air} d \quad C_2 = \epsilon_{si} \frac{(N - N_1) d}{2N_1} \quad C_3 = \epsilon_{si} \frac{2Nd}{N - N_1}$$

Dans nos calculs nous considérons  $\epsilon_{air} \approx 1$ , et  $\epsilon_{si} = 11,3$  permittivité diélectrique de l'air et du silicium comme utilisés dans la littérature [Lag1993] et [Pon1997].

On remplaçant  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  l'équation II.1 devient :

$$C_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{\left(2\epsilon_{si} \frac{(N - N_1) \cdot d}{2N_1} + \epsilon_{air} \cdot d\right)} + \left(2 / \epsilon_{si} \frac{2N \cdot d}{N - N_1}\right)} \tag{II. 5}$$

On sait que :  $C_{eff} = \epsilon_{eff} \cdot d$  si on remplace dans l'équation II.5 on trouve :

$$\varepsilon_{eff} \cdot d = \frac{1}{\frac{1}{\left(\varepsilon_{si} \frac{(N - N_1) \cdot d}{N_1} + \varepsilon_{air} \cdot d\right)} + \left(1 / \varepsilon_{si} \left(\frac{N}{N - N_1}\right) \cdot d\right)} \quad (\text{II. 6})$$

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_{si}}{\frac{N_1 \varepsilon_{si}}{((N - N_1) \varepsilon_{si} + N_1 \varepsilon_{air})} + \left(\frac{N - N_1}{N}\right)} \quad (\text{II. 7})$$

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_{si} [N \cdot (N - N_1) \varepsilon_{si} + N \cdot N_1 \varepsilon_{air}]}{N \cdot N_1 \varepsilon_{si} + (N - N_1)(N - N_1) \varepsilon_{si} + N_1 \cdot (N - N_1) \varepsilon_{air}} \quad (\text{II. 8})$$

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_{si} \left[ N \varepsilon_{si} + \frac{N \cdot N_1}{N - N_1} \varepsilon_{air} \right]}{\left[ \frac{N \cdot N_1}{N - N_1} + (N - N_1) \right] \varepsilon_{si} + N_1 \varepsilon_{air}} \quad (\text{II. 9})$$

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_{si} \left[ \frac{N}{N_1} \varepsilon_{si} + \frac{N}{N - N_1} \varepsilon_{air} \right]}{\left[ \frac{N}{N - N_1} + \frac{(N - N_1)}{N_1} \right] \varepsilon_{si} + \varepsilon_{air}} \quad (\text{II. 10})$$

On utilisant l'équation II.8 :

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_{si} [N \cdot (N - N_1) \varepsilon_{si} + N \cdot N_1 \varepsilon_{air}]}{N \cdot N_1 \varepsilon_{si} + (N - N_1)(N - N_1) \varepsilon_{si} + N_1 \cdot (N - N_1) \varepsilon_{air}}$$

Si on divise chaque terme par  $1/N^2$  on trouve la relation en porosité car  $P = N_1^2/N^2$ :

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\frac{1}{N^2} \times \varepsilon_{si} [N \cdot (N - N_1) \varepsilon_{si} + N \cdot N_1 \varepsilon_{air}]}{\frac{1}{N^2} \times (N \cdot N_1 \varepsilon_{si} + (N - N_1)(N - N_1) \varepsilon_{si} + N_1 \cdot (N - N_1) \varepsilon_{air})} \quad (\text{II. 11})$$

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_{si} \left[ \left(1 - \frac{N_1}{N}\right) \varepsilon_{si} + \frac{N_1}{N} \varepsilon_{air} \right]}{\frac{N_1}{N} \varepsilon_{si} + \frac{(N^2 - 2NN_1 + N_1^2)}{N^2} \varepsilon_{si} + \left(\frac{N_1}{N} - \frac{N_1^2}{N^2}\right) \varepsilon_{air}} \quad (\text{II. 12})$$

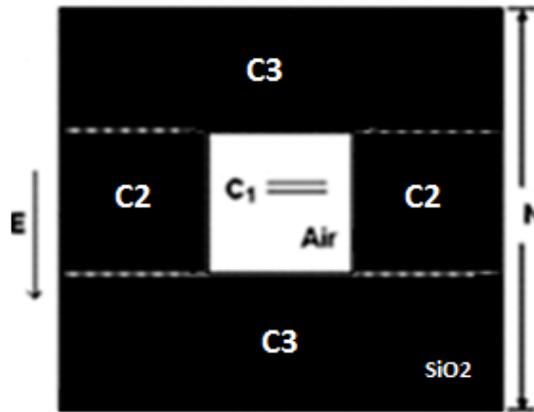
$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_{si} \left[ \left(1 - \frac{N_1}{N}\right) \varepsilon_{si} + \frac{N_1}{N} \varepsilon_{air} \right]}{\left[ \frac{N_1}{N} + 1 - 2 \frac{N_1}{N} + \frac{N_1^2}{N^2} \right] \varepsilon_{si} + \left( \frac{N_1}{N} - \frac{N_1^2}{N^2} \right) \varepsilon_{air}} \quad (\text{II. 13})$$

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_{si} [(1 - \sqrt{P}) \varepsilon_{si} + \sqrt{P} \varepsilon_{air}]}{[1 + P - \sqrt{P}] \varepsilon_{si} + (\sqrt{P} - P) \varepsilon_{air}} \quad (\text{II. 14})$$

De l'équation II.14 on remarque que la constante diélectrique effective du silicium poreux ne dépend que de sa porosité.

### I.2. Modèle à deux phases cas du silicium poreux totalement oxydé ( $\text{SiO}_2 + \text{air}$ )

Dans le cas des fortes porosités, il reste encore des pores même après complète oxydation. Dans ce cas il s'agit d'un modèle à deux phases ( $\text{SiO}_2 + \text{air}$ ) comme représenté sur la **Figure II.3**



**Figure II. 3.** Vue de dessus de la structure cellulaire série-parallèle ( $\text{SiO}_2 + \text{air}$ ).

La procédure est la même sauf que  $\epsilon = \epsilon_{\text{SiO}_2} = 3.9$ , l'équation devient alors :

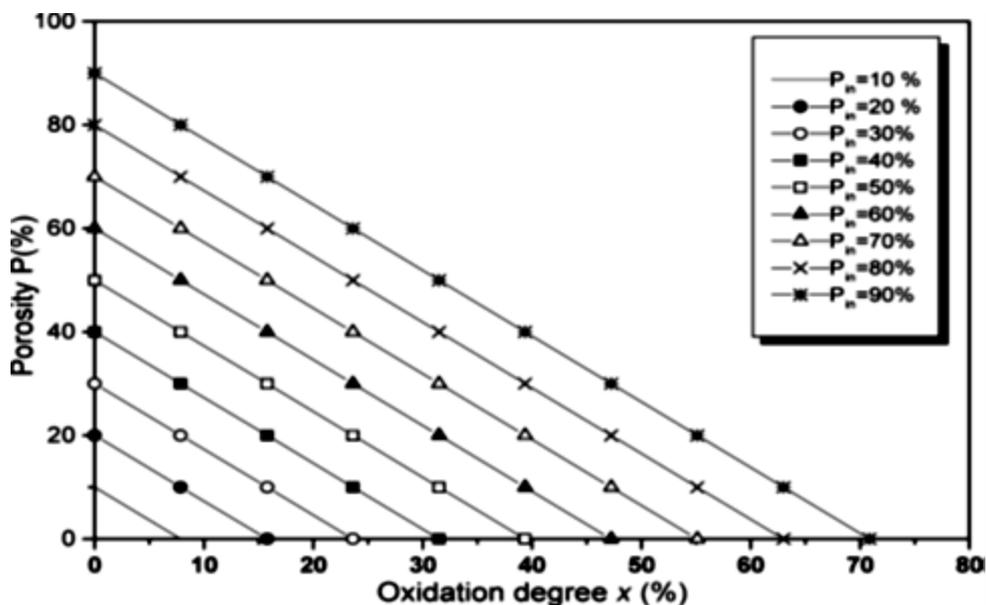
$$\epsilon_{\text{eff}}^0 = \frac{\epsilon_{\text{SiO}_2} [(1 - \sqrt{P})\epsilon_{\text{SiO}_2} + \sqrt{P}\epsilon_{\text{air}}]}{[1 + P - \sqrt{P}]\epsilon_{\text{SiO}_2} + (\sqrt{P} - P)\epsilon_{\text{air}}} \quad (\text{II. 15})$$

### I.3. Modèle de trois-composantes

SiP oxydée doit être décrite comme un modèle à trois phases, le silicium, un oxyde, et des pores ( $\text{Si} + \text{air} + \text{SiO}_2$ ). Pour le SiP non oxydée, la fraction volumique de silicium est  $f$  et la fraction des pores est de  $1 - f = P_{\text{in}}$ , avec  $P_{\text{in}}$  la porosité initiale avant l'oxydation. Quand PS est oxydé, une partie du squelette de Si " $x$ " est transformé en  $\text{SiO}_2$ , occupant le volume  $2.27x$  (liaison du silicium avec l'oxygène produit une augmentation de volume  $2.27x$  du squelette solide) [Ast2000]. La fraction volumique Si est  $f - x$ , tandis que celle des pores est égal à  $P = 1 - f - 1.27x$ . Le degré d'oxydation est défini comme étant le rapport entre la fraction volumique de silicium oxydé à sa fraction initiale.

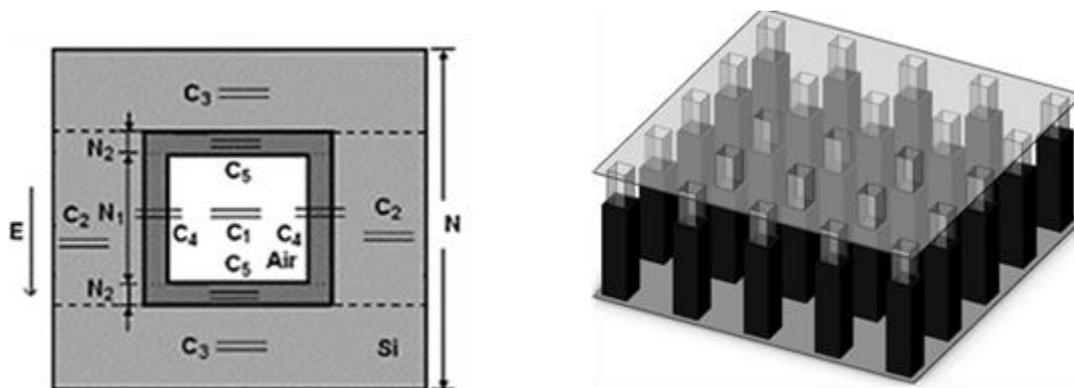
La **figure II.4** montre que pour une porosité initiale donnée variant de 10% à 90%, la porosité finale  $p$  ( $p = -1.27x + P_{\text{in}}$ ) diminue avec l'augmentation de  $x$  (jusqu'à 0,7874 valeur de  $P_{\text{in}}$ ). Différents composés peuvent ensuite être distingués en fonction de la porosité initiale et sur l'état d'oxydation recherchée. Une variante du procédé d'élaboration peut induire la formation de divers composés du silicium poreux, du silicium et des vides ( $\text{Si} + \text{V}$ ) à la silice poreuse

(SiO<sub>2</sub>+V). La zone intermédiaire de la **figure II.4** est constituée du silicium, du silicium oxydé et du vide (Si + V + SiO<sub>2</sub>).



**Figure II. 4.** Relation entre le degré d'oxydation et la porosité des films PS oxydés avec différents Pin de porosité initiale [Rah2007, Rah 2014].

Les couches atomiques de l'oxyde de silicium sont souvent formées à la surface tenant compte de la contribution de l'oxydation de surface pour les modèles pouvant être déterminés de la manière suivante, le modèle est représenté sur la **Figure II.5**.



**Figure II. 5.** Vue de dessus de la structure cellulaire série-parallèle de la surface de silicium poreux oxydé.

La cellule contient neuf condensateurs à plaques parallèles : une C<sub>1</sub> pour air, deux C<sub>2</sub> et deux C<sub>3</sub> pour le silicium poreux, deux C<sub>4</sub> et deux C<sub>5</sub> pour dioxyde de silicium.

Ainsi la capacité devient :

$$C_{\text{eff}} = \frac{1}{\frac{1}{2C_2 + \frac{1}{\frac{1}{2C_4 + C_1} + \frac{2}{C_5}}} + \frac{2}{C_3}} \quad (\text{II. 16})$$

Comme on a déjà cité précédemment la définition de la capacité on trouve les relations des cinq capacités comme suit :

$$C_1 = \varepsilon_{\text{air}} \frac{N_1 d}{N_1} = \varepsilon_{\text{air}} d$$

$$C_2 = \varepsilon_{\text{si}} \frac{(N - N_1 - 2N_2)d}{2(N_1 + 2N_2)}$$

$$C_3 = \varepsilon_{\text{si}} \frac{2Nd}{N - N_1 - 2N_2}$$

$$C_4 = \varepsilon_{\text{sio}_2} \frac{N_2 d}{N_1}$$

$$C_5 = \varepsilon_{\text{sio}_2} \frac{(N_1 + 2N_2)d}{N_2}$$

Et on a aussi la relation de la permittivité diélectrique effective :

$$\varepsilon_{\text{eff}}^1 = C_{\text{eff}} \frac{N}{Nd} = \frac{C_{\text{eff}}}{d}$$

En remplaçant les valeurs de  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$  et de la permittivité effective et en faisant le même calcul que précédemment nous trouvons l'équation de la permittivité diélectrique effective suivante :

$$\varepsilon_{\text{eff}}^1 = \frac{\varepsilon_{\text{si}} [A_1 \varepsilon_{\text{sio}_2}^2 + A_2 \varepsilon_{\text{sio}_2} \varepsilon_{\text{air}} + A_3 \varepsilon_{\text{sio}_2} \varepsilon_{\text{si}} + A_4 \varepsilon_{\text{si}} \varepsilon_{\text{air}}]}{B_1 \varepsilon_{\text{sio}_2}^2 + B_2 \varepsilon_{\text{sio}_2} \varepsilon_{\text{air}} + B_3 \varepsilon_{\text{sio}_2} \varepsilon_{\text{si}} + B_4 \varepsilon_{\text{si}} \varepsilon_{\text{air}}} \quad (\text{II. 17})$$

Avec :

$$A_1 = 2(1 + 2x)^2 x \sqrt{P} \quad (\text{II. 18})$$

$$A_2 = (1 + 2x)^2 \sqrt{P} \quad (\text{II. 19})$$

$$A_3 = (1 - \sqrt{P} - 2x\sqrt{P})(1 + 2x + 4x^2) \quad (\text{II. 20})$$

$$A_4 = \frac{1}{2}(1 - \sqrt{P} - 2x\sqrt{P})x \quad (\text{II. 21})$$

$$B_1 = 2(1 + 2x)^2 x \sqrt{P}(1 - \sqrt{P} - 2x\sqrt{P}) \quad (\text{II. 22})$$

$$B_2 = (1 + 2x)^2 \sqrt{P}(1 - \sqrt{P} - 2x\sqrt{P}) \quad (\text{II. 23})$$

$$B_3 = (1 + 2x + 4x^2) [(1 + 2x)\sqrt{P} + (1 - \sqrt{P} - 2x\sqrt{P})^2] \quad (\text{II. 24})$$

$$B_4 = 2x [(1 + 2x)\sqrt{P} + (1 - \sqrt{P} - 2x\sqrt{P})^2] \quad (\text{II. 25})$$

Ou :  $x=N_2/N_1$  tel que  $N_1$  et  $N_2$  sont les épaisseurs de l'air et du silicium oxydé respectivement.

Pour ce cas comme il s'agit du silicium oxydé nous allons définir le degré d'oxydation par la quantité  $F$ , qui est le rapport en volume de  $SiO_2$ ,  $V_{SiO_2}$ , à la somme de  $V_{Si}$  et  $V_{SiO_2}$  par la valeur

$$F = \frac{V_{SiO_2}}{V_{Si}+V_{SiO_2}} = \frac{4N_1N_2+4N_2^2}{N^2-N_1^2}.$$

Si on met comme facteur  $\frac{N_1^2}{N_2^2}$  et aussi on remplace  $N_2/N_1=x$  on trouve l'expression

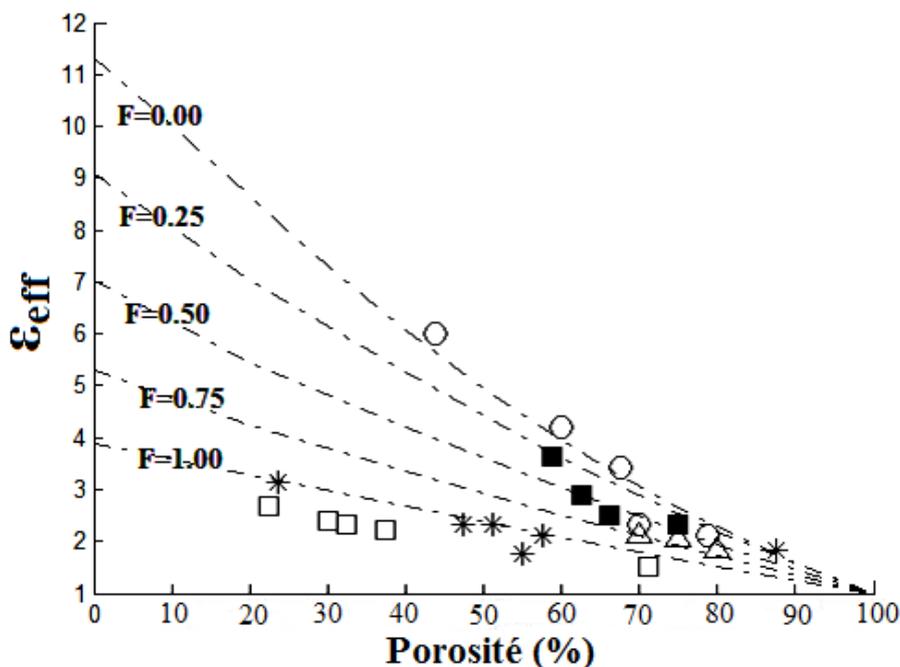
$$F = 4P \frac{x + x^2}{1 - p}, 0 \leq F \leq 1$$

Si  $F=0$  et  $1$ , l'équation II.17 devient celle de l'équation II.14 et II.15, respectivement. Cela signifie :

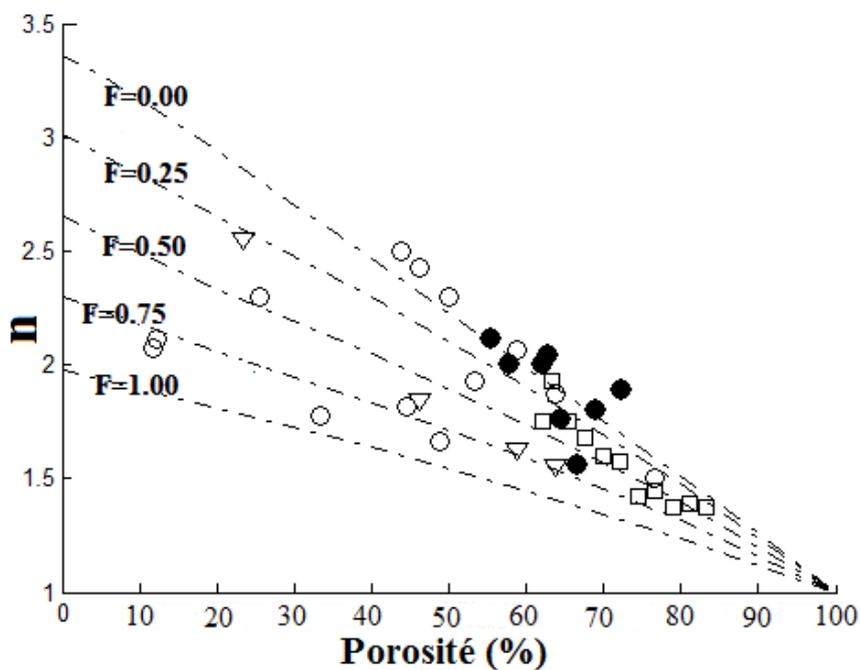
- (1) Lorsque  $F=0$ , le PS se compose de deux composants : le silicium et les vides ;
- (2) Si la surface est oxydée partielle ( $0 < F < 1$ ), le système comporte trois éléments : l'oxyde de silicium, le silicium et des vides ;
- (3) Lorsque  $F=1$ , cela signifie que la couche PS est complètement oxydée la phase de silicium disparaît et un autre système à deux composants ( $SiO_2$ + pores) est produit.

La variation de la permittivité diélectrique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation  $F$  de  $F=0$  jusqu'à  $F=1$  pour le modèle série parallèle qui se compose de trois composantes l'air, l'oxyde de silicium qui est entouré par le silicium est représenté par la Figure II.6.

La Figure II.7 de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation  $F$  de  $F=0$  jusqu'à  $F=1$  pour le modèle série parallèle de trois composant ( $SiO_2$ , Si et air) est représentée ci-dessous.



**Figure II. 6.** Permittivité diélectrique effective en fonction de la porosité pour différents degrés d'oxydation (modèle pour  $n = 1$ ), ■ type méso-poreux [Cho2004], ○ type méso-poreux [Ada1995], □ type nano-poreux [Si2001], Δ data [Hru2003], \*silicium poreux oxydé [Yu2003].



**Figure II. 7.** Indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs de  $F$  (modèle pour  $n=1$ ), ○ data [Ast2000], ● data [Lab1998], □ type méso-poreux [Lon1996], ▽ type méso-poreux [Gal1998].

Ces modèles montrent une décroissance de la permittivité diélectrique et l'indice de réfraction, ce qui est en très bon accord avec des valeurs expérimentales prises de la littérature.

#### I.4. Modèle de n étage

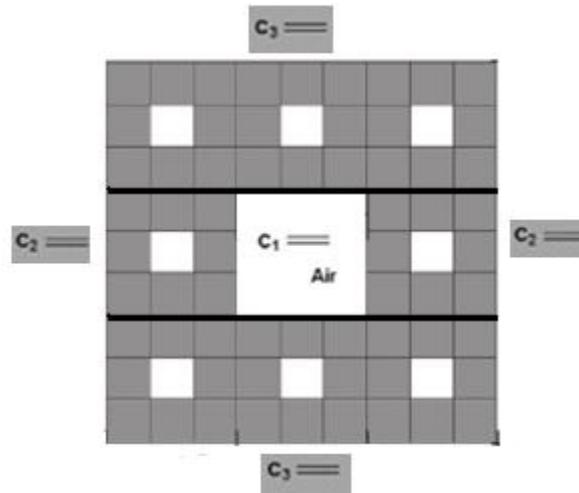
Les modèles fractales ont été utilisés pour simuler le milieu poreux [Tan2007]. Nous suggérons l'introduction de ce concept pour caractériser avec différentes étapes de la structure du silicium poreux. Les modèles proposés à étudier sont pour  $n = 2$  et  $n = 3$ .

Le modèle  $n=1$  est similaire au modèle série parallèle que nous avons vu précédemment.

##### I.4.1. Le premier modèle pour $n=2$

###### I.4.1.1. Silicium poreux non oxydé (Si + air)

Il est représenté dans la **Figure II.8**.



**Figure II. 8.** Modèle pour  $n=2$  et les régions de la division de 2 étapes en 2D (Si + air).

Cette cellule se compose de cinq condensateurs à plaques parallèles :  $C_1$  pour l'air, deux  $C_2$  et deux  $C_3$  pour le silicium en utilisant la méthode de Vachon et Crane. Par conséquent la capacité des cellules est donnée dans l'équation (II.4).

Avec :

$$C_1 = \varepsilon_{eff}^{(0)} \frac{N_1 d}{N_1} = \varepsilon_{air} d; C_2 = \varepsilon_{eff}^{(0)} \frac{(N - N_1) d}{2N_1}; C_3 = \varepsilon_{eff}^{(0)} \frac{2Nd}{N - N_1}$$

Avec la permittivité diélectrique du silicium et de l'air  $\varepsilon_{eff}^{(0)} = \varepsilon_{Si} = 11.3$ ,  $\varepsilon_{air} = 1$ .

$$\varepsilon_{eff}^{(1)} = \frac{\varepsilon_{eff}^{(0)} [(1 - \sqrt{P})\varepsilon_{eff}^{(0)} + \sqrt{P}\varepsilon_{air}]}{[1 + P - \sqrt{P}]\varepsilon_{eff}^{(0)} + (\sqrt{P} - P)\varepsilon_{air}} \quad (\text{II. 26})$$

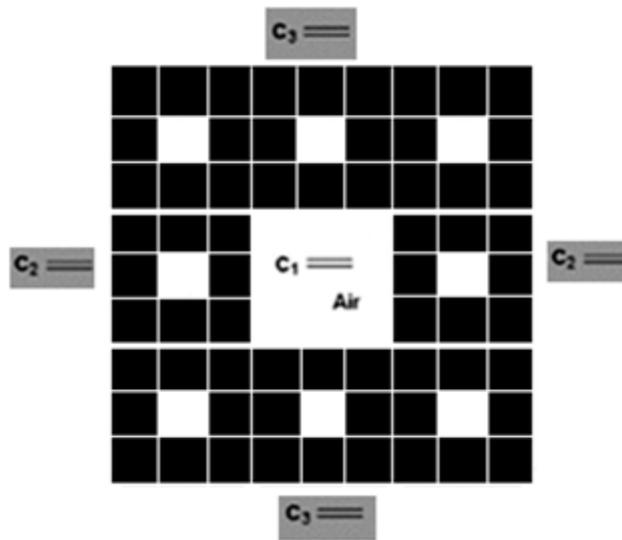
Donc :

$$\epsilon_{\text{eff}}^{(2)} = \frac{\epsilon_{\text{eff}}^{(1)} \left[ (1 - \sqrt{P}) \epsilon_{\text{eff}}^{(1)} + \sqrt{P} \epsilon_{\text{air}} \right]}{\left[ 1 + P - \sqrt{P} \right] \epsilon_{\text{eff}}^{(1)} + (\sqrt{P} - P) \epsilon_{\text{air}}} \quad (\text{II. 27})$$

#### I.4.1.2. Silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub>+air)

Dans le cas des fortes porosités il reste encore des pores même après complète oxydation dans ce cas il s'agit d'un modèle composé d'une matrice en SiO<sub>2</sub> et des pores (SiO<sub>2</sub>+air), nous utilisons le même modèle mais à la place du silicium nous mettrons du silicium oxydé

**Figure II. 9.**



**Figure II. 9 .** Modèle pour n=2 du silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub>+air), division de 2 étapes en 2D.

Pour déterminer la permittivité diélectrique effective  $\epsilon_{\text{eff0}}^{(2)}$ , nous utilisons la même procédure, avec la permittivité diélectrique du silicium oxydé  $\epsilon_{\text{eff0}}^{(0)} = \epsilon_{\text{SiO}_2} = 3.9$ , l'équation devient alors,

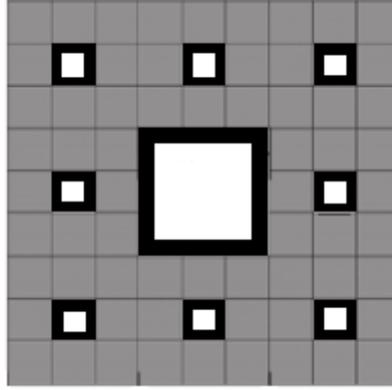
$$\epsilon_{\text{eff0}}^{(2)} = \frac{\epsilon_{\text{eff0}}^{(1)} \left[ (1 - \sqrt{P}) \epsilon_{\text{eff0}}^{(1)} + \sqrt{P} \epsilon_{\text{air}} \right]}{\left[ 1 + P - \sqrt{P} \right] \epsilon_{\text{eff0}}^{(1)} + (\sqrt{P} - P) \epsilon_{\text{air}}} \quad (\text{II. 28})$$

Avec :

$$\epsilon_{\text{eff0}}^{(1)} = \frac{\epsilon_{\text{eff0}}^{(0)} \left[ (1 - \sqrt{P}) \epsilon_{\text{eff0}}^{(0)} + \sqrt{P} \epsilon_{\text{air}} \right]}{\left[ 1 + P - \sqrt{P} \right] \epsilon_{\text{eff0}}^{(0)} + (\sqrt{P} - P) \epsilon_{\text{air}}} \quad (\text{II. 29})$$

### I.4.1.3. Silicium poreux oxydé (SiO<sub>2</sub>+Si+air)

Dans le cas de l'oxydation du silicium poreux, on trouve les trois composantes : silicium, silicium oxydé et l'air, dans ce cas le modèle peut être représenté par la **Figure II.10**.



**Figure II. 10.** Modèle pour n=2 du silicium poreux (Si+SiO<sub>2</sub>+air).

On utilise la même procédure que précédemment, l'équation de permittivité diélectrique est alors :

$$\epsilon_{\text{eff}}^{(2)} = \frac{\epsilon_{\text{eff}}^{(1)} \left[ (1 - \sqrt{P}) \epsilon_{\text{eff}}^{(1)} + \sqrt{P} \epsilon_{\text{air}} \right]}{\left[ 1 + P - \sqrt{P} \right] \epsilon_{\text{eff}}^{(1)} + (\sqrt{P} - P) \epsilon_{\text{air}}} \quad (\text{II. 30})$$

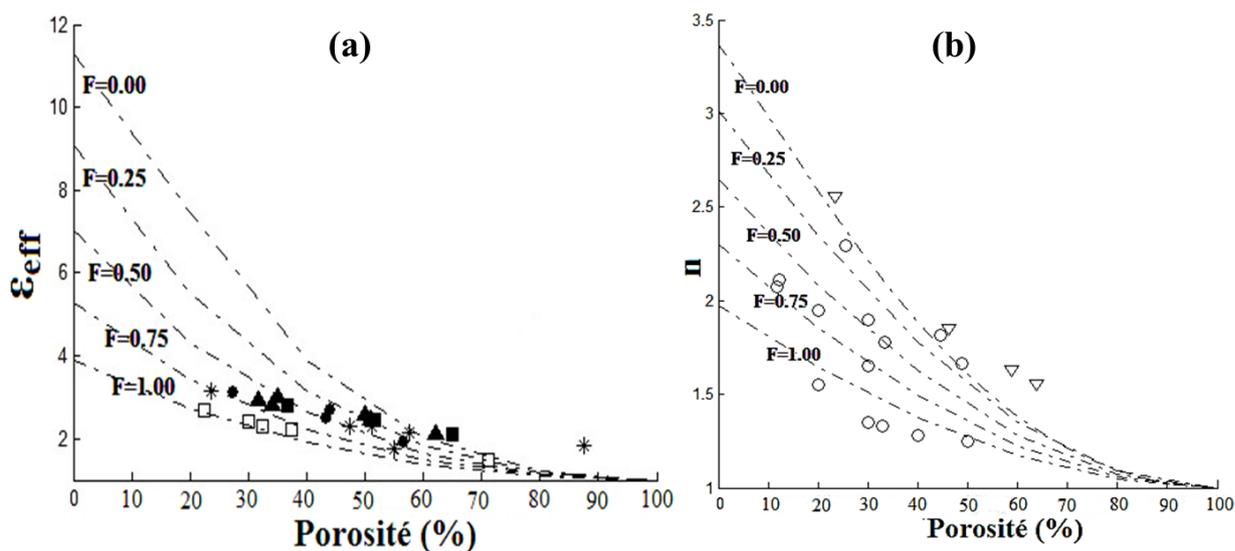
$$\epsilon_{\text{eff}}^{(1)} = \frac{\epsilon_{\text{eff}}^{(0)} \left[ A_1 \epsilon_{\text{eff}0}^{(0)2} + A_2 \epsilon_{\text{eff}0}^{(0)} \epsilon_{\text{air}} + A_3 \epsilon_{\text{eff}0}^{(0)} \epsilon_{\text{eff}}^{(0)} + A_4 \epsilon_{\text{eff}}^{(0)} \epsilon_{\text{air}} \right]}{B_1 \epsilon_{\text{eff}0}^{(0)2} + B_2 \epsilon_{\text{eff}0}^{(0)} \epsilon_{\text{air}} + B_3 \epsilon_{\text{eff}0}^{(0)} \epsilon_{\text{eff}}^{(0)} + B_4 \epsilon_{\text{eff}}^{(0)} \epsilon_{\text{air}}} \quad (\text{II. 31})$$

Tel que : A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> et B<sub>4</sub> sont donnés par les **équations (II.18-24)**

La **Figure II.11.(a)** représente la variation de la permittivité diélectrique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation F donné par l'**équation (II.25)** de F=0 (pour le modèle Si+ air) jusqu'à F=1(pour le modèle SiO<sub>2</sub>+ air) pour le modèle n=2.

L'indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation F de F=0 jusqu'à F=1pour le modèle n=2 est représenté sur la **Figure II.11. (b)**.

D'après les **Figure II.11**, nous remarquons une décroissance de la permittivité diélectrique et l'indice de réfraction, et un bon accord avec des valeurs expérimentales prises de la littérature.

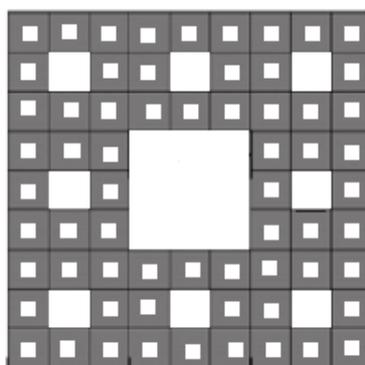


**Figure II. 11.** (a) Permittivité diélectrique effective, (b) Indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs de  $F$  (Modèle pour  $n = 2$ ),  $\square$  type nano-poreux [Si2001],  $\blacksquare \blacktriangle \bullet$  type méso-poreux [Cho2004], \*silicium poreux oxydé [Yu2003],  $\circ$  data [Ast2000],  $\nabla$  data [Gal1998].

### I.4.2. Le deuxième modèle pour $n=3$

#### I.4.2.1. Silicium poreux non oxydé (Si + air)

Le modèle est représenté par la Figure II.12



**Figure II. 12.** Modèle  $n=3$  en 2D pour deux composantes (Si + air).

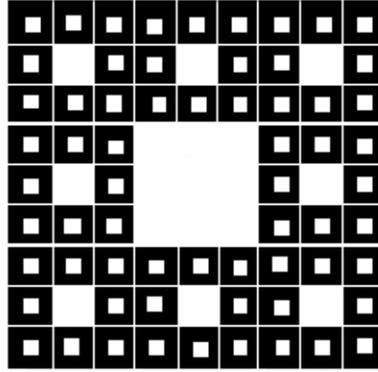
Pour la modélisation nous suivons la même procédure que précédemment pour deux composantes (silicium et air ou oxyde de silicium et air) on trouve les relations suivantes :

$$\epsilon_{eff}^{(3)} = \frac{\epsilon_{eff}^{(2)} \left[ (1 - \sqrt{P}) \epsilon_{eff}^{(2)} + \sqrt{P} \epsilon_{air} \right]}{[1 + P - \sqrt{P}] \epsilon_{eff}^{(2)} + (\sqrt{P} - P) \epsilon_{air}} \quad (II. 32)$$

Avec :  $\epsilon_{eff}^{(2)}$  et  $\epsilon_{eff}^{(1)}$  sont donnés par les équations (II.26) et (II.27) respectivement.

### I.4.2.2. Silicium poreux totalement oxydé ( $\text{SiO}_2 + \text{air}$ )

Le modèle est représenté par la **Figure II.13**



**Figure II. 13.** Modèle n=3 en 2D pour deux composantes ( $\text{SiO}_2 + \text{air}$ ).

L'équation donnant la permittivité est

$$\epsilon_{\text{eff0}}^{(3)} = \frac{\epsilon_{\text{eff0}}^{(2)} \left[ (1 - \sqrt{P}) \epsilon_{\text{eff0}}^{(2)} + \sqrt{P} \epsilon_{\text{air}} \right]}{\left[ 1 + P - \sqrt{P} \right] \epsilon_{\text{eff0}}^{(2)} + (\sqrt{P} - P) \epsilon_{\text{air}}} \quad (\text{II. 33})$$

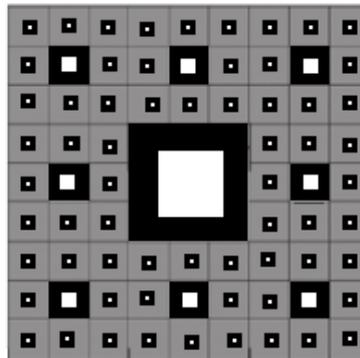
Avec : Avec :  $\epsilon_{\text{eff0}}^{(2)}$  et  $\epsilon_{\text{eff0}}^{(1)}$  sont donnés par les **équations (II.28) et (II.29)** respectivement.

### I.4.2.3. Silicium poreux oxydé ( $\text{SiO}_2 + \text{Si} + \text{air}$ )

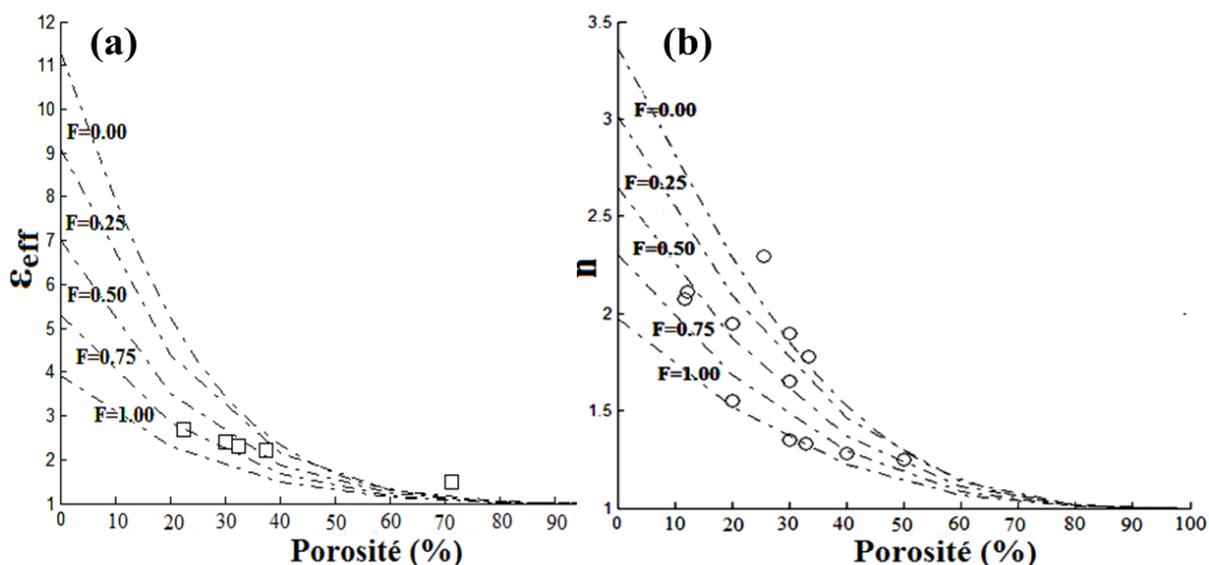
Pour les trois composantes (silicium, air et l'oxyde de silicium) **Figure II.14**, nous trouvons l'équation suivante :

$$\epsilon_{\text{eff}}^{(3)} = \frac{\epsilon_{\text{eff}}^{(2)} \left[ (1 - \sqrt{P}) \epsilon_{\text{eff}}^{(2)} + \sqrt{P} \epsilon_{\text{air}} \right]}{\left[ 1 + P - \sqrt{P} \right] \epsilon_{\text{eff}}^{(2)} + (\sqrt{P} - P) \epsilon_{\text{air}}} \quad (\text{II. 34})$$

Avec : Avec :  $\epsilon_{\text{eff}}^{(2)}$  et  $\epsilon_{\text{eff}}^{(1)}$  sont donnés par les **équations (II.30) et (II.31)** respectivement.

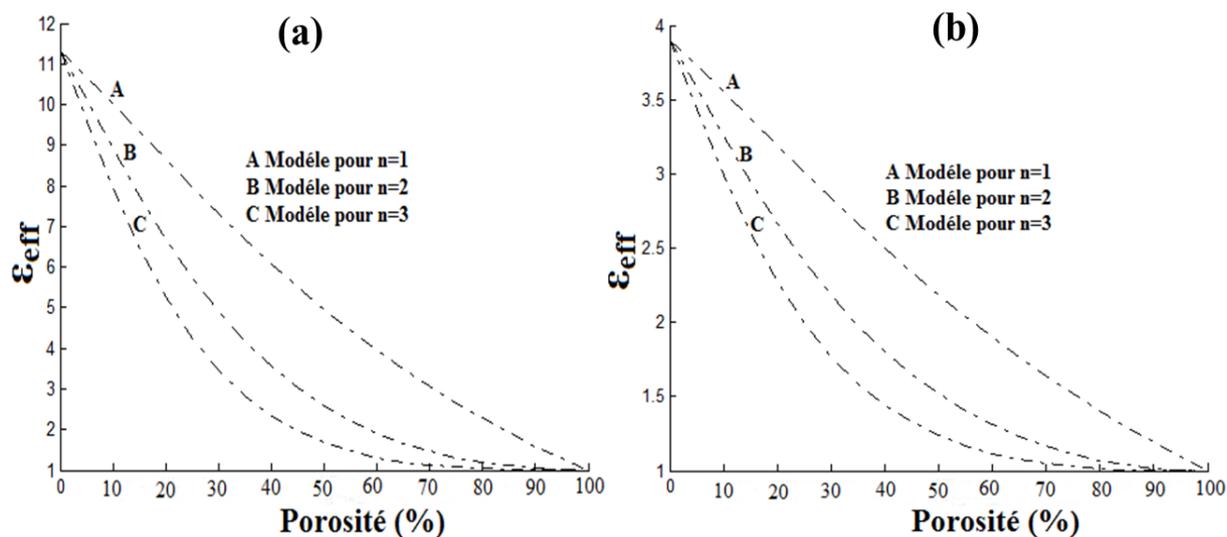


**Figure II. 14 .** Modèle n=3 pour 3 composantes ( $\text{Si} + \text{SiO}_2 + \text{air}$ ).

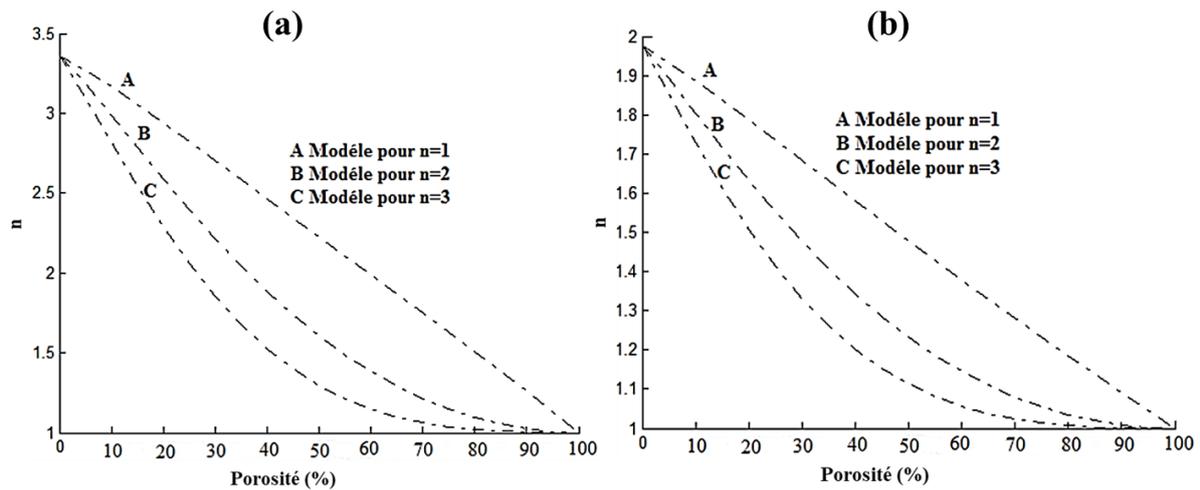


**Figure II. 15 .** (a) Permittivité diélectrique effective et (b) Indice de réfraction en fonction de la porosité pour différents valeurs de F (Modèle pour  $n = 3$ ),  $\square$  type nano-poreux [Si2001],  $\circ$  data [Ast2000].

La **Figure II.15** de la variation de la permittivité diélectrique effective et l'indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation F de F=0 jusqu'à F=1 pour le modèle  $n=3$ .



**Figure II. 16.** Permittivité diélectrique (a) du silicium poreux non oxydée et (b) du silicium poreux totalement oxydée en fonction de la porosité pour les trois modèles.



**Figure II. 17 .** Indice de réfraction (a) du silicium poreux non oxydé et (b) du silicium poreux totalement oxydé en fonction de la porosité pour les trois modèles.

La **Figure II.16** représente une comparaison de la permittivité diélectrique effective du silicium non oxydé et totalement oxydé respectivement en fonction de la porosité pour les trois modèles.

La **Figure II.17** représente une comparaison de l'indice de réfraction du silicium non oxydé et totalement oxydé respectivement en fonction de la porosité pour les trois modèles.

Les valeurs de la permittivité diélectrique effective des trois modèles étudiés (pour un, deux et trois étage) pour le silicium poreux non oxydé et oxydé sont illustrées sur les **figures II. (6, 11 et 15)**. Elles diminuent avec l'augmentation de la porosité. En outre, nous remarquons que la permittivité diélectrique diminue avec l'augmentation du degré d'oxydation, du silicium poreux non oxydé (Si + air) avec  $F=0$  ( $\epsilon_{Si}=11,3$ ) au silicium poreux totalement oxydé ( $SiO_2$ + air) avec  $F=1$  ( $\epsilon_{SiO_2} = 3,9$ ). En raison de la modification de la taille des pores et formation d'une couche de  $SiO_2$  sur la surface intérieure de SiP qui rend plus stable. A partir des résultats de la permittivité diélectrique nous avons pu tracer les courbes de l'indice de réfraction ( $n = \sqrt{\epsilon_{eff}}$ ) du silicium poreux oxydé et non oxydé comme présenter sur les **figures II. (7, 11 et 15)**. Ces dernières montrent que l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la porosité et du degré de l'oxydation. Les données expérimentales sont en bon accord avec le modèle proposé.

Il est intéressant de noter que les pores à l'intérieur de SiP sont sur des dizaines de nanomètres de diamètre, et leur densité, la taille, la forme et la distribution topologique ont une grande différence en fonction du dopage au niveau du substrat de silicium et les paramètres de fabrication.

Les microstructures de silicium poreux dépendent du dopage du wafer de silicium, comme une éponge sur le substrat en silicium faiblement dopé et en forme d'arbre sur le substrat de silicium fortement dopé. Les valeurs expérimentales de silicium méso-poreux et nano-poreux sont représentées sur les figures pour valider ces modèles.

Sur les **figures II. (16 et 17)**, une comparaison entre les trois modèles est établie pour les modèles à deux phases (Si + air) et (SiO<sub>2</sub> + air). Le modèle à trois étages offre une meilleure prédiction pour l'indice de réfraction et la constante diélectrique du silicium poreux des matériaux à faible constante diélectrique. Lorsque n augmente, la courbe se rapproche d'une limite inférieure. La tâche d'oxydation (**figure II. 17**) est la meilleure solution pour stabiliser le matériau et de diminuer l'indice de réfraction et la constante diélectrique.

Donc, la permittivité diélectrique effective du modèle pour n étages, pour deux composantes (Si + air), avec n=1, 2, 3, ... et  $\epsilon_{eff}^{(0)} = \epsilon_{Si} = 11.3$ ,  $\epsilon_{eff0}^{(0)} = \epsilon_{SiO_2} = 3.9$ , peut être exprimé par l'équation suivant :

$$\epsilon_{eff}^{(n)} = \frac{\epsilon_{eff}^{(n-1)} \left[ (1 - \sqrt{P}) \epsilon_{eff}^{(n-1)} + \sqrt{P} \epsilon_{air} \right]}{\left[ 1 + P - \sqrt{P} \right] \epsilon_{eff}^{(n-1)} + (\sqrt{P} - P) \epsilon_{air}} \quad (\text{II. 35})$$

Pour le modèle à trois composantes (Si + SiO<sub>2</sub> + air), l'expression de la permittivité diélectrique est donnée comme suit :

$$\epsilon_{effs}^{(n)} = \frac{\epsilon_{effs}^{(n-1)} \left[ (1 - \sqrt{P}) \epsilon_{effs}^{(n-1)} + \sqrt{P} \epsilon_{air} \right]}{\left[ 1 + P - \sqrt{P} \right] \epsilon_{effs}^{(n-1)} + (\sqrt{P} - P) \epsilon_{air}} \quad (\text{II. 36})$$

De même, la permittivité diélectrique effective pour le silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub> + air) est calculé par :

$$\epsilon_{effs}^{(n)} = \frac{\epsilon_{eff0}^{(n-1)} \left[ (1 - \sqrt{P}) \epsilon_{eff0}^{(n-1)} + \sqrt{P} \epsilon_{air} \right]}{\left[ 1 + P - \sqrt{P} \right] \epsilon_{eff0}^{(n-1)} + (\sqrt{P} - P) \epsilon_{air}} \quad (\text{II. 37})$$

## II. Les propriétés mécaniques

Le comportement des circuits électriques R, L, C linéaires et celui des systèmes mécaniques masse, ressort avec frottements visqueux est représenté par des équations différentielles identiques. Quand cette équivalence est obtenue, les termes correspondant dans les équations différentielles sont dits analogues. Il est possible de passer d'un circuit électrique à un système mécanique par analogie les relations entre le courant électrique i et la charge électrique Q sont exactement de même nature que celles qui existent entre la vitesse  $\dot{x}$  et la position x d'un système mécanique en translation :

$$i = \frac{dQ}{dt} \text{ ou encore } Q = \int i dt$$

$$\dot{x} = \frac{dx}{dt} \text{ ou encore } x = \int \dot{x} dt$$

Comme ces grandeurs sont liées par les mêmes relations, nous dirons que les grandeurs électriques Q et i sont respectivement analogues aux grandeurs mécaniques  $\dot{x}$  et x

$$x \Leftrightarrow Q$$

$$\dot{x} \Leftrightarrow i$$

Lorsque le condensateur a emmagasiné une charge électrique Q (C), la tension électrique U (V) à ses bornes est donnée par la relation :

$$U = \frac{1}{C} Q$$

Cette relation est de même nature que celle qui relie l'allongement x d'un ressort linéaire soumis à une force F (N)

$$F = kx$$

Nous dirons que la tension électrique U est analogue à une force mécanique et que l'inverse de la capacité est analogue à un coefficient de raideur élastique k (N/m):

$$U \Leftrightarrow F \text{ et } 1/C \Leftrightarrow k$$

A partir de la loi d'Hooke pour les objets élastiques, en particulier les ressorts ( $F=k \delta$ ) et la définition de contrainte ( $\sigma=F/A$ ) et de la déformation ( $\varepsilon=\delta/l$ ), on peut relier k au module de Young E par :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{II. 38}$$

On remplace la contrainte et la déformation par leur relation on trouve que :

$$E = \frac{F \cdot l}{A \cdot \delta} \tag{II. 39}$$

Avec :

$$\delta = \frac{F}{k} \tag{II. 40}$$

Donc l'équation du module de Young devient :

$$E_{\text{eff}} = k_{\text{eff}} \frac{l}{A} \tag{II. 41}$$

A et l sont la surface et la longueur, respectivement.

Les modèles simplifiés parallèle et série représentés sur la **figure II. 1. a** sont établis à partir d'analogies avec les ressorts. Lorsque des couches de matériaux sont empilées perpendiculairement ou parallèlement, la constante d'élasticité équivalente peut être

déterminée respectivement par les **équations (II.42)** (modèle série) et **(II.43)** (modèle parallèle).

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \tag{II.42}$$

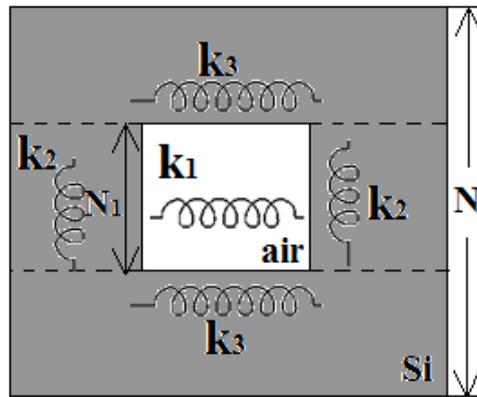
$$k_{eff} = k_1 + k_2 \tag{II.43}$$

## II.1. Les modèles séries-parallèles

### II.1.1. Modèles à deux composants

#### II.1.1.1 Modèle à deux phases cas du silicium poreux non oxydé (Silicium +air)

Le modèle est représenté par la **figure II.18**.



**Figure II. 18.** Vue de dessus de la structure cellulaire série-parallèle non passivé.

la constante de l'élasticité est donnée comme suit :

$$k_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{(2k + k_1)} + \left(\frac{2}{k_3}\right)} \tag{II.44}$$

Et :

$$k_1 = E \frac{N_1 L}{N_1} = E_{air} L \quad k_2 = E_{si} \frac{(N - N_1)L}{2N_1} \quad k_3 = E_{si} \frac{2NL}{N - N_1}$$

On remplaçant \$k\_1\$, \$k\_2\$ et \$k\_3\$ **l'équation II.44** et on suivant les mêmes procédures que précédemment (partie permittivité diélectrique) l'équation du module de Young devient :

$$E_{eff} = \frac{E_{si} [(1 - \sqrt{P})E_{si} + \sqrt{P}E_{air}]}{[1 + P - \sqrt{P}]E_{si} + (\sqrt{P} - P)E_{air}} \tag{II.45}$$

De l'équation II.45 il peut être vu que le module de Young effectif du silicium poreux ne dépend que de sa porosité .

### II.1.1.2. Modèle à deux phases cas du silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub>+air)

Dans le cas des fortes porosités, il reste encore des pores même après complète oxydation. Dans ce cas il s'agit d'un modèle à deux phases (SiO<sub>2</sub>+air) comme représenté sur la Figure II. 3. La procédure est la même sauf que E= E<sub>siO<sub>2</sub></sub>=107GPa, l'équation devient alors :

$$E_{\text{eff0}} = \frac{E_{\text{siO}_2} [(1 - \sqrt{P})E_{\text{siO}_2} + \sqrt{P}E_{\text{air}}]}{[1 + P - \sqrt{P}]E_{\text{siO}_2} + (\sqrt{P} - P)E_{\text{air}}} \quad (\text{II. 46})$$

### II.1.2.Modèle de trois-composantes

Les couches atomiques de l'oxyde de silicium sont souvent formées à la surface tenant compte de la contribution de l'oxydation de surface pour les modèles pouvant être déterminés de la manière suivante, le modèle est représenté sur la Figure II. 5.

Ainsi la capacité devient :

$$k_{\text{eff}} = \frac{1}{\frac{1}{2C_2 + \frac{1}{\frac{1}{2C_4 + C_1} + \frac{2}{C_5}}} + \frac{2}{C_3}} \quad (\text{II. 47})$$

Comme on a déjà cité précédemment la définition de la raideur on trouve les relations des cinq capacités comme suit :

$$k_1 = E_{\text{air}} \frac{N_1 L}{N_1} = E_{\text{air}} L, \quad k_2 = E_{\text{si}} \frac{(N - N_1 - 2N_2)L}{2(N_1 + 2N_2)}, \quad k_3 = E_{\text{si}} \frac{2NL}{N - N_1 - 2N_2}$$

$$k_4 = E_{\text{siO}_2} \frac{N_2 L}{N_1}, \quad k_5 = E_{\text{siO}_2} \frac{(N_1 + 2N_2)L}{N_2}$$

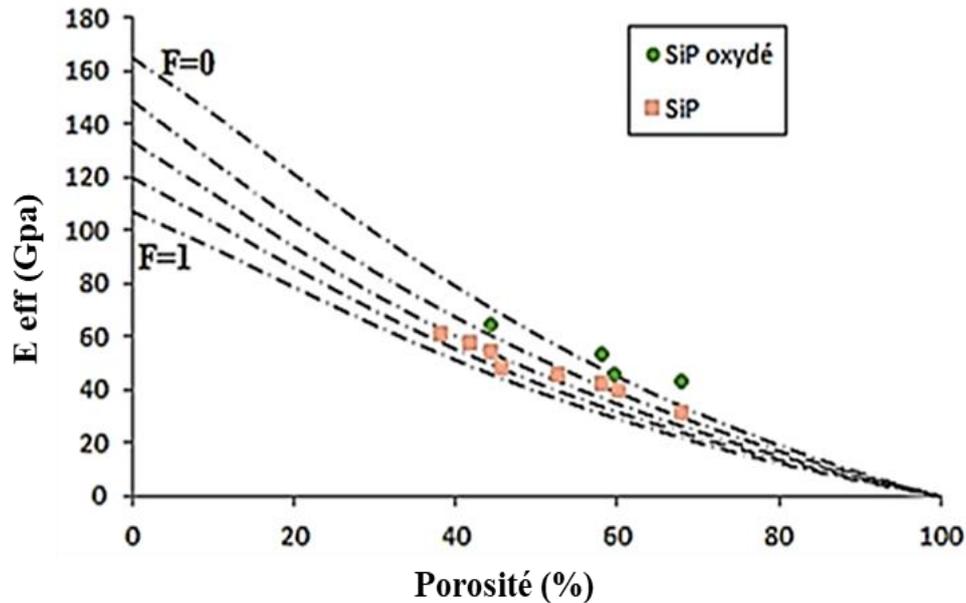
En remplaçant les valeurs de k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub>, k<sub>4</sub> et k<sub>5</sub> dans l'équation II.47 et en faisant le même calcul que précédemment nous trouvons l'équation du module de Young effective suivante :

$$E_{\text{eff}}^{(1)} = \frac{E_{\text{si}} [A_1 E_{\text{siO}_2}^2 + A_2 E_{\text{siO}_2} \epsilon_{\text{air}} + A_3 E_{\text{siO}_2} \epsilon_{\text{si}} + A_4 E_{\text{si}} \epsilon_{\text{air}}]}{B_1 E_{\text{siO}_2}^2 + B_2 E_{\text{siO}_2} E_{\text{air}} + B_3 E_{\text{siO}_2} E_{\text{si}} + B_4 E_{\text{si}} E_{\text{air}}} \quad (\text{II. 48})$$

Tel que : A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> et B<sub>4</sub> sont donnés par les équations (II.18-24).

Si F=0 et 1, l'équation II.48 devient celle de II.45 (Si+ air) et II.46 (SiO<sub>2</sub>+ air), respectivement.

La variation du module de Young effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation  $F$  de  $F=0$  jusqu'à  $F=1$  pour le modèle série parallèle qui se compose de trois composantes l'air, l'oxyde de silicium qui est entouré par le silicium est représenté par la **Figure II.19**.  $E_{eff}^{(0)} = E_{Si} = 165GPa$ ,  $E_{air} = 0.0001GPa$ . Cette figure montre bien l'évolution du module de Young  $e$  en fonction de la porosité et du degré d'oxydation en comparaison avec nos mesures expérimentales obtenues par nanoindentation.



**Figure II. 19 .** Module de Young effective en fonction de la porosité pour différent valeur de  $F$  (modèle série-parallèle) et valeurs expérimentales obtenues par nanoindentation [Fak2018]

## II.2. Modèle de n étage

Pour le modèle  $n=1$  est similaire au modèle série parallèle quand nous avons vu précédemment.

### II.2.1. Le premier modèle pour $n=2$

#### II.2.1.1. Silicium poreux non oxydé (Si + air)

A partir du modèle présenté dans la **figure II.8** et le a l'aide du même raisonnement, l'équation du module de Young est donnée comme suit :

$$E_{eff}^{(2)} = \frac{E_{eff}^{(1)} [(1 - \sqrt{P})E_{eff}^{(1)} + \sqrt{P}\epsilon_{air}]}{[1 + P - \sqrt{P}]E_{eff}^{(1)} + (\sqrt{P} - P)\epsilon_{air}} \quad (II. 49)$$

Avec  $E_{eff}^{(1)}$  est représenté dans l'équation (II.45) et le module de Young du silicium et de l'air  $E_{eff}^{(0)} = E_{Si} = 165GPa, E_{air} = 0.0001GPa$ .

### II.2.1.2. Silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub>+air)

Dans le cas des fortes porosités il reste encore des pores même après oxydation complète dans ce cas il s'agit d'un modèle composé d'une matrice en SiO<sub>2</sub> et des pores (SiO<sub>2</sub>+air). Le modèle est présenté dans la Figure II.9. L'équation du module de Young est comme suit :

$$E_{eff0}^{(2)} = \frac{E_{eff0}^{(1)} [(1 - \sqrt{P})E_{eff0}^{(1)} + \sqrt{P}\epsilon_{air}]}{[1 + P - \sqrt{P}]E_{eff0}^{(1)} + (\sqrt{P} - P)\epsilon_{air}} \quad (II. 50)$$

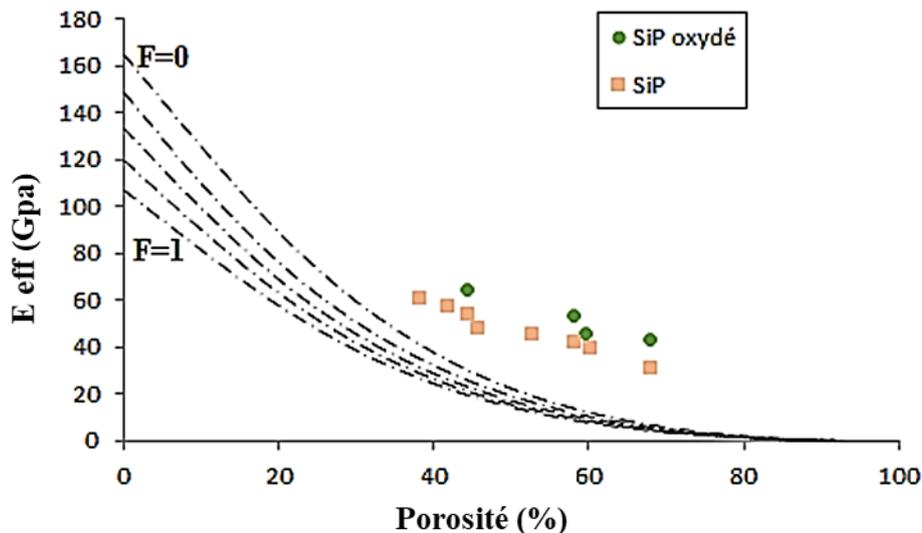
Avec  $E_{eff0}^{(1)}$  est représenté dans l'équation (II.46) et le module de Young du silicium oxydé  $E_{eff0}^{(0)} = E_{SiO_2} = 107GPa$ [1].

### II.2.1.3. Silicium poreux oxydé (SiO<sub>2</sub>+Si+air)

Le modèle pour n=2 se compose de trois composantes c.-à-d. le silicium, silicium oxydé et l'air (Figure II.10) pour déterminer le module de Young on utilise la même procédure que précédemment, l'équation est alors,

$$E_{eff}^{(2)} = \frac{E_{eff}^{(1)} [(1 - \sqrt{P})E_{eff}^{(1)} + \sqrt{P}\epsilon_{air}]}{[1 + P - \sqrt{P}]E_{eff}^{(1)} + (\sqrt{P} - P)\epsilon_{air}} \quad (II. 51)$$

Avec  $E_{eff}^{(1)}$  est représenté dans l'équation (II.48).



**Figure II. 20 .** Module de Young effective en fonction de la porosité pour différent valeur de F (modèle pour n=2).Les résultats expérimentaux sont obtenues par nanoindentation

[Fak2018]

Lorsque  $F=0$  et  $F=1$ , le SiP se compose de deux composantes : le silicium et le vide, et le silicium oxydé et le vide respectivement. Entre ces deux valeurs du degré d'oxydation le système se compose de trois composantes (Si + SiO<sub>2</sub> + air).

### II.2.2. Le deuxième modèle pour $n=3$

#### III.2.2.1. Silicium poreux non oxydé (Si + air)

Le modèle de 3 étages est représenté par la **Figure II.12** et consiste de 64 cellules, où les trois colonnes sont considérées parallèles. Pour la modélisation nous suivons la même procédure que précédemment pour deux composantes (silicium et air ou oxyde de silicium et air) on trouve les relations suivantes :

$$\mathbf{E}_{\text{eff}}^{(3)} = \frac{\mathbf{E}_{\text{eff}}^{(2)} \left[ (1 - \sqrt{P}) \mathbf{E}_{\text{eff}}^{(2)} + \sqrt{P} \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{air}} \right]}{\left[ 1 + P - \sqrt{P} \right] \mathbf{E}_{\text{eff}}^{(2)} + (\sqrt{P} - P) \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{air}}} \quad (\text{II. 52})$$

Avec  $\mathbf{E}_{\text{eff}}^{(1)}$  et  $\mathbf{E}_{\text{eff}}^{(2)}$  sont représentés par les **équations (II.45) et (II.49)** respectivement.

#### II.2.2.2. Silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub> + air)

Le modèle est représenté par la **Figure II.13**

$$\mathbf{E}_{\text{eff0}}^{(3)} = \frac{\mathbf{E}_{\text{eff0}}^{(2)} \left[ (1 - \sqrt{P}) \mathbf{E}_{\text{eff0}}^{(2)} + \sqrt{P} \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{air}} \right]}{\left[ 1 + P - \sqrt{P} \right] \mathbf{E}_{\text{eff0}}^{(2)} + (\sqrt{P} - P) \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{air}}} \quad (\text{II. 53})$$

Avec  $\mathbf{E}_{\text{eff0}}^{(1)}$  et  $\mathbf{E}_{\text{eff0}}^{(2)}$  sont représentés par les **équations (II.46) et (II.50)** respectivement.

#### II.2.2.3. Silicium poreux oxydé (SiO<sub>2</sub>+ Si + air)

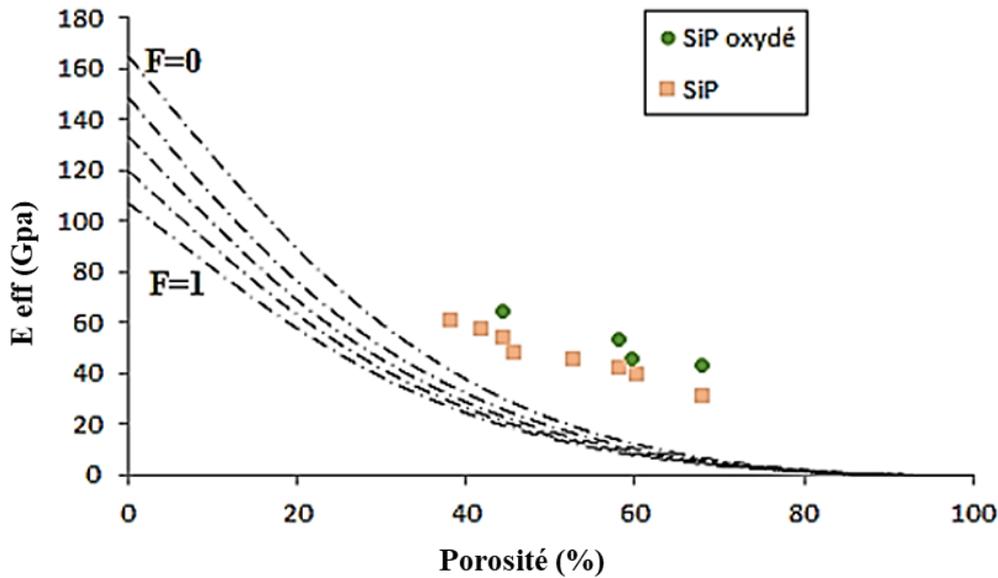
Pour les trois composantes (silicium, air et l'oxyde de silicium) **Figure II.14**, nous trouvons l'équation suivante :

$$\mathbf{E}_{\text{eff}}^{(3)} = \frac{\mathbf{E}_{\text{eff}}^{(2)} \left[ (1 - \sqrt{P}) \mathbf{E}_{\text{eff}}^{(2)} + \sqrt{P} \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{air}} \right]}{\left[ 1 + P - \sqrt{P} \right] \mathbf{E}_{\text{eff}}^{(2)} + (\sqrt{P} - P) \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{air}}} \quad (\text{II. 54})$$

Avec  $\mathbf{E}_{\text{eff0}}^{(1)}$  et  $\mathbf{E}_{\text{eff0}}^{(2)}$  sont représentés par les **équations (II.48) et (II.51)** respectivement.

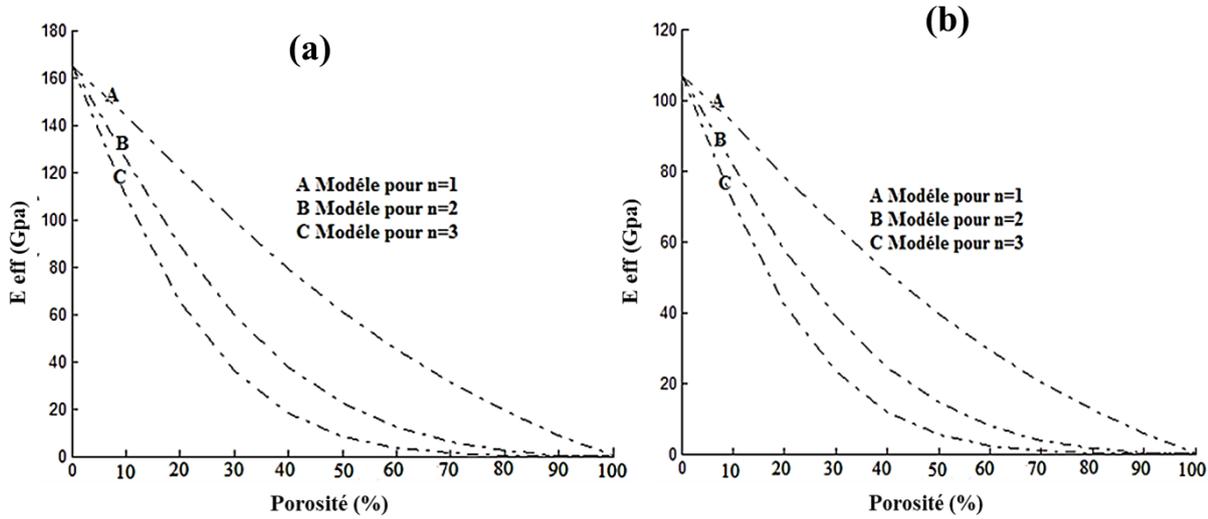
Lorsque  $F=0$  et  $F=1$ , le SiP se compose de deux composantes : le silicium et le vide, et le silicium oxydé et le vide respectivement. Entre ces deux valeurs du degré d'oxydation le système se compose de trois composantes (Si + SiO<sub>2</sub> + air).

La **Figure II.21** représente la variation du module de Young effective en fonction de la porosité du modèle  $n=3$ , pour différentes valeurs du degré d'oxydation  $F$  de  $F=0$  jusqu'à  $F=1$  par un pas de 0.25.



**Figure II. 21** . Module de Young effective en fonction de la porosité pour différent valeur de  $F$  (modèle pour  $n=3$ ) Les résultats expérimentaux sont obtenus par nanoindentation

La **Figure II.22** représente une comparaison du module de Young effective du silicium non oxydé et totalement oxydé respectivement en fonction de la porosité pour les trois modèles. Les valeurs du module de Young effectives des trois modèles étudiés (pour un, deux et trois étages) pour le silicium poreux non oxydé et oxydé sont illustrées sur les **figures II. (18-20)**. Elles diminuent avec l'augmentation de la porosité. En outre, nous remarquons que le module du Young augmente avec l'augmentation du degré d'oxydation, du  $F=0$  pour silicium poreux non oxydé ( $Si + air$ ) au  $F=1$  pour le silicium poreux totalement oxydé ( $SiO_2 + air$ ). En raison de la modification de la taille des pores et formation d'une couche de  $SiO_2$  sur la surface intérieure de SiP qui rendre plus stable mécanique. En outre, nous remarquons un bon accorde entre nos valeurs expérimentales et le modèle série parallèle.



**Figure II. 22 .** Module de Young du silicium poreux (a) non oxydée et (b) totalement oxydée en fonction de la porosité pour les trois modèles.

Sur les **figures. II. 22**, une comparaison entre les trois modèles est établie pour les modèles à deux phases (Si + air) et (SiO<sub>2</sub> + air), respectivement. L'augmentation de la porosité fragilise et diminue la stabilité mécanique de la structure, la solution est considérée pour assurer une bonne stabilité mécanique du matériau, est l'oxydation thermique du SiP.

Donc, le Module de Young effective du modèle pour n étage, pour deux composantes (Si + air), avec n=1, 2, 3, ... et  $E_{eff}^{(0)} = E_{Si} = 165$ ,  $E_{eff0}^{(0)} = E_{SiO_2} = 3.9$  [Rah2014], peut être exprimé par l'équation suivant :

$$E_{eff}^{(n)} = \frac{E_{eff}^{(n-1)} \left[ (1 - \sqrt{P}) E_{eff}^{(n-1)} + \sqrt{P} \epsilon_{air} \right]}{\left[ 1 + P - \sqrt{P} \right] E_{eff}^{(n-1)} + (\sqrt{P} - P) \epsilon_{air}} \quad (\text{II. 55})$$

Pour le modèle à trois composantes (Si + SiO<sub>2</sub> + air), l'expression du module de Young est donnée comme suit :

$$E_{effs}^{(n)} = \frac{E_{effs}^{(n-1)} \left[ (1 - \sqrt{P}) E_{effs}^{(n-1)} + \sqrt{P} \epsilon_{air} \right]}{\left[ 1 + P - \sqrt{P} \right] E_{effs}^{(n-1)} + (\sqrt{P} - P) \epsilon_{air}} \quad (\text{II. 56})$$

De même, le module de Young pour le silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub> + air) est calculé par :

$$E_{effs}^{(n)} = \frac{E_{eff0}^{(n-1)} \left[ (1 - \sqrt{P}) E_{eff0}^{(n-1)} + \sqrt{P} \epsilon_{air} \right]}{\left[ 1 + P - \sqrt{P} \right] E_{eff0}^{(n-1)} + (\sqrt{P} - P) \epsilon_{air}} \quad (\text{II. 57})$$

### III. Propriétés thermiques

La conductivité thermique du silicium poreux dépend de plusieurs paramètres : la porosité, le degré d'oxydation, taille et la distribution des pores. La conductivité thermique du silicium macroporeux, n'est que deux ou trois fois plus faible que celle du silicium monocristallin [Ama1996]. Ceci peut s'expliquer par la taille « importante » des cristallites (100 nm à 1  $\mu\text{m}$ ) limitant l'effet de confinement des phonons dans le squelette de silicium, facilitant ainsi la conduction thermique dans le réseau cristallin. La conductivité thermique du silicium nanoporeux, est plus faible que celle du silicium méso-poreux qui varie de 0.1 W/m.K à quelques W/m.k en effet Gesele et al. [Pic1993].

De nombreux modèles analytiques permettent de calculer la conductivité thermique effective  $\lambda_{\text{eff}}$  de matériaux biphasés en fonction des conductivités thermiques  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  des deux phases présentes et de leur fraction volumique  $v_1$  et  $v_2$ , ainsi pour les matériaux triphasés en fonction des conductivités thermiques  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$  de différentes phases et leur fraction volumique  $v_1$  et  $v_2$ . Ils peuvent être appliqués aux cas des matériaux poreux.

Dans la théorie, on distingue deux catégories de modèles analytiques. La première catégorie faisant l'hypothèse d'inclusions isolées dans une matrice continue, tel que les modèles de Rayleigh, Maxwell, Hashin-Shtrikman et Schulz [Nic2003]. La deuxième catégorie consiste à des phases interconnectées en fonction du taux de porosité, présenté par les modèles de Bruggeman et Landauer [Nic2003] pour des milieux effectifs et le modèle de Loeb.

Pour les modèles spécifiquement développés pour les matériaux poreux, on exprimera la conductivité thermique effective en fonction de  $N_1$ , le diamètre de pores,  $\lambda_{\text{si}}$  et  $\lambda_{\text{air}}$ , les conductivités thermiques du silicium et d'air pour le silicium poreux non oxydé, et en fonction de  $\lambda_{\text{siO}_2}$ , la conductivité thermique de l'oxyde du silicium, si le silicium poreux est totalement oxydé.

Pour les modèles des matériaux poreux oxydés, on exprimera la conductivité thermique effective en fonction de  $N_1$  et  $N_2$  les diamètres de pores et de l'oxyde,  $\lambda_{\text{si}}$ ,  $\lambda_{\text{siO}_2}$  et  $\lambda_{\text{air}}$ , les conductivités thermiques du silicium, l'oxyde du silicium et d'air.

#### III.1. Les modèles séries-parallèles

Les modèles simplifiés parallèle et série représentés sur la figure II.01.a sont établis à base d'analogies électrique et la loi des mélanges [Spr1967]. Lorsque des couches de matériaux sont empilées perpendiculairement ou parallèlement au flux de chaleur, la conductivité thermique équivalente peut être déterminée respectivement par les équations II.58 (série) et II.59 (parallèle).

$$R_{eff}=R_1+R_2 \tag{II.58}$$

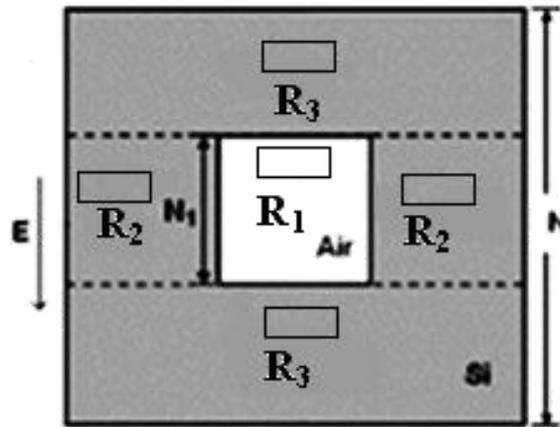
$$\frac{1}{R_{eff}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \tag{II.59}$$

Ces modèles représentent les bornes inférieures et supérieures.

### III.1.1. Modèles à deux composants

#### III.1.1.1 Modèle à deux phases cas du silicium poreux non oxydé (Silicium +air)

Cette cellule (**figure.II.23**) se compose de cinq résistances à plaques parallèles :  $R_1$  pour l'air, deux  $R_2$  et deux  $R_3$  pour le silicium.



**Figure II. 23.** Vue de dessus de la structure cellulaire série-parallèle non passivé.

Par conséquent la résistance équivalente des cellules est donnée comme suit :

$$R_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{2}{R_2}} + 2R_3 \tag{II.60}$$

Avec :

$$R = \frac{d}{\lambda \cdot S}$$

$\lambda$  : La conductivité thermique

Et :

$$R_1 = \frac{N_1}{N_1 d \lambda_{air}} = \frac{1}{\lambda_{air} d} \quad R_2 = \frac{2N_1}{(N - N_1) d \lambda_{si}} \quad R_3 = \frac{N - N_1}{2Nd \lambda_{si}}$$

Dans nos calculs nous considérons  $\lambda_{air} \approx 1$  et  $\lambda_{si} \approx 148 \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  conductivité thermique de l'air et du silicium, respectivement.

On remplaçant  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  l'équation II.60 devient :

$$R_{\text{eff}} = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_{\text{air}}d} + \frac{2}{(N - N_1)d\lambda_{\text{si}}}} + 2 \frac{N - N_1}{2Nd\lambda_{\text{si}}} \quad (\text{II. 61})$$

$$R_{\text{eff}} = \frac{1}{\lambda_{\text{air}}d + \frac{(N - N_1)d\lambda_{\text{si}}}{N_1}} + \frac{N - N_1}{Nd\lambda_{\text{si}}} \quad (\text{II. 62})$$

$$R_{\text{eff}} = \frac{N_1}{\lambda_{\text{air}}N_1d + (N - N_1)d\lambda_{\text{si}}} + \frac{N - N_1}{Nd\lambda_{\text{si}}} \quad (\text{II. 63})$$

On sait que :  $R_{\text{eff}} = \frac{d}{\lambda_{\text{eff}}} \Rightarrow \lambda_{\text{eff}} = \frac{d}{R_{\text{eff}}}$  si on remplace dans l'équation II.63 on trouve :

$$\frac{1}{\lambda_{\text{eff}}} = \frac{N_1}{\lambda_{\text{air}}N_1 + (N - N_1)\lambda_{\text{si}}} + \frac{N - N_1}{N\lambda_{\text{si}}} \quad (\text{II. 64})$$

$$\frac{1}{\lambda_{\text{eff}}} = \frac{N_1N\lambda_{\text{si}} + (N_1N - N_1^2)\lambda_{\text{air}} + (N^2 - 2NN_1 + N_1^2)\lambda_{\text{si}}}{\lambda_{\text{si}}[\lambda_{\text{air}}NN_1 + (N^2 - NN_1)\lambda_{\text{si}}]} \quad (\text{II. 65})$$

Si on divise chaque termes par  $1/N^2$  on trouve la relation en fonction de la porosité car  $P=N_1^2/N^2$ .

$$\frac{1}{\lambda_{\text{eff}}} = \frac{\sqrt{P}\lambda_{\text{si}} + (\sqrt{P} - P)\lambda_{\text{air}} + (1 - 2\sqrt{P} + P)\lambda_{\text{si}}}{\lambda_{\text{si}}[\lambda_{\text{air}}\sqrt{P} + (1 - \sqrt{P})\lambda_{\text{si}}]} \quad (\text{II. 66})$$

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{\lambda_{\text{si}}[\lambda_{\text{air}}\sqrt{P} + (1 - \sqrt{P})\lambda_{\text{si}}]}{\sqrt{P}\lambda_{\text{si}} + (\sqrt{P} - P)\lambda_{\text{air}} + (1 - \sqrt{P})^2\lambda_{\text{si}}} \quad (\text{II. 67})$$

De l'équation II.67 il peut être vu que la conductivité thermique effectif du silicium poreux ne dépend que de sa porosité .

### III.1.1.2. Modèle à deux phases cas du silicium poreux totalement oxydé ( $\text{SiO}_2 + \text{air}$ )

Dans le cas des fortes porosités, il reste encore des pores même après complète oxydation.

Dans ce cas il s'agit d'un modèle à deux phases ( $\text{SiO}_2 + \text{air}$ ) comme représenté sur la **Figure II.3**. La procédure est la même sauf que  $\lambda_{\text{siO}_2} = 1.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , l'équation devient alors :

$$\lambda_{\text{eff}}^0 = \frac{\lambda_{\text{siO}_2}[\lambda_{\text{air}}\sqrt{P} + (1 - \sqrt{P})\lambda_{\text{siO}_2}]}{\sqrt{P}\lambda_{\text{siO}_2} + (\sqrt{P} - P)\lambda_{\text{air}} + (1 - \sqrt{P})^2\lambda_{\text{siO}_2}} \quad (\text{II. 68})$$

### III.1.2. Modèle de trois-composantes

Le silicium poreux oxydé est présenté comme un modèle de trois composantes ( $\text{SiO}_2 + \text{Si} + \text{Air}$ ).

Les couches atomiques de l'oxyde de silicium sont souvent formées à la surface tenant compte de la contribution de l'oxydation de surface pour les modèles pouvant être déterminés de la manière suivante, le modèle est représenté sur la **Figure II.5**.

La cellule contient neuf résistances à plaques parallèles : une  $C_1$  pour air, deux  $C_2$  et deux  $C_3$  pour le silicium poreux, deux  $C_4$  et deux  $C_5$  pour dioxyde de silicium.

Ainsi la résistance devient :

$$R_{\text{eff}} = \frac{1}{\frac{2}{\frac{1}{R_4} + \frac{1}{R_1} + \frac{1}{2R_5}} + \frac{2}{R_2}} + 2R_3 \quad (\text{II. 69})$$

Comme on a déjà cité précédemment la définition de la résistance on trouve les relations des cinq résistances comme suit :

$$R_1 = \frac{N_1}{N_1 d \lambda_{\text{air}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{air}} d}, R_2 = \frac{2(N_1 + 2N_2)}{(N - N_1 - 2N_2)d \lambda_{\text{Si}}}, R_3 = \frac{N - N_1 - 2N_2}{2Nd \lambda_{\text{Si}}}, R_4 = \frac{N_1}{N_2 d \lambda_{\text{SiO}_2}}$$

$$R_5 = \frac{N_2}{(N_1 + 2N_2)d \lambda_{\text{SiO}_2}}$$

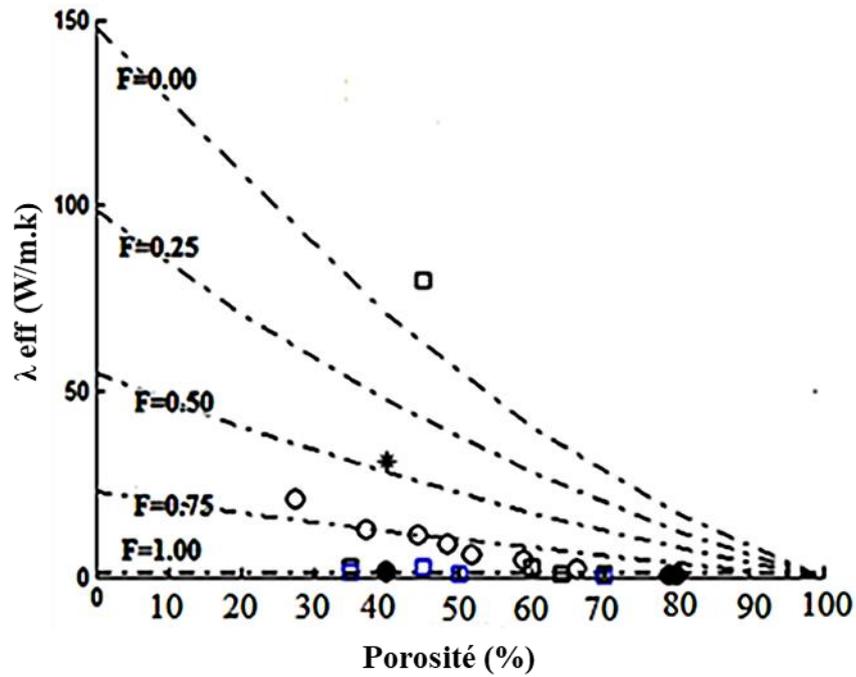
En remplaçant les valeurs de  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  et de la conductivité effective et en faisant le même calcul que précédemment nous trouvons l'équation de la conductivité thermique effective suivante :

$$\lambda_{\text{eff}}^{(1)} = \frac{[B_1 + B_2 \lambda_{\text{SiO}_2} \lambda_{\text{Si}} + B_3 \lambda_{\text{air}} \lambda_{\text{Si}} + B_4 \lambda_{\text{Si}} \lambda_{\text{SiO}_2}] \lambda_{\text{Si}}}{B_5 [B_1 + B_2 \lambda_{\text{SiO}_2} \lambda_{\text{Si}} + B_3 \lambda_{\text{air}} \lambda_{\text{Si}} + B_4 \lambda_{\text{Si}} \lambda_{\text{SiO}_2}] + [A_1 \epsilon_{\text{SiO}_2} + A_2 \lambda_{\text{air}}] \lambda_{\text{Si}}} \quad (\text{II. 70})$$

Tel que :  $A_1, A_2, A_3, A_4, B_1, B_2, B_3$  et  $B_4$  sont donnés par les **équations (II.18-24)**.

Si le degré d'oxydation  $F$  égale à 0 ou 1, l'**équation II.70** devient celle d'**II.67** et **II.68**, respectivement.

La variation de la conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation  $F$  de  $F=0$  jusqu'à  $F=1$  pour le modèle série parallèle qui se compose de trois composantes l'air, l'oxyde de silicium qui est entouré par le silicium est représenté par la **Figure II.24**.



**Figure II. 24 .** Conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle série-parallèle). Comparer avec les valeurs expérimentales : ● data [Dro 1995, Ges1997, Obr1997], □ data [Ges1997, Ben1997, Per 1999], \* data [Ben1997], ○ data [Wol 2006] et □ data [Dro 1995, Per 1999].

### III.2. Modèle de n étage

Pour le modèle n=1 est similaire au modèle série parallèle quand nous avons vus précédemment. Avec  $\lambda_{eff}^{(0)} = \lambda_{si} \approx 148 W.m^{-1}.K^{-1}$  et  $\lambda_{eff0}^{(0)} = \lambda_{siO_2} \approx 1.4 W.m^{-1}.K^{-1}$ .

#### III.2.1. Le premier modèle pour n=2

##### III.2.1.1. Silicium poreux non oxydé (Si + air)

Il est représenté dans la **Figure II.8**, l'équation est donne comme suit :

$$\lambda_{eff}^{(2)} = \frac{\lambda_{eff}^{(1)} [\lambda_{air} \sqrt{P} + (1 - \sqrt{P}) \lambda_{eff}^{(1)}]}{\sqrt{P} \lambda_{eff}^{(1)} + (\sqrt{P} - P) \lambda_{air} + (1 - \sqrt{P})^2 \lambda_{eff}^{(1)}} \quad (II. 71)$$

Avec  $\lambda_{eff}^{(1)}$  est représenté par l'équation (II.67).

##### III.2.1.2. Silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub>+air)

Le modèle est représenté dans la **Figure II.9**, l'équation devient alors,

$$\lambda_{eff0}^{(2)} = \frac{\lambda_{eff0}^{(1)} [\lambda_{air} \sqrt{P} + (1 - \sqrt{P}) \lambda_{eff0}^{(1)}]}{\sqrt{P} \lambda_{eff0}^{(1)} + (\sqrt{P} - P) \lambda_{air} + (1 - \sqrt{P})^2 \lambda_{eff0}^{(1)}} \quad (II. 72)$$

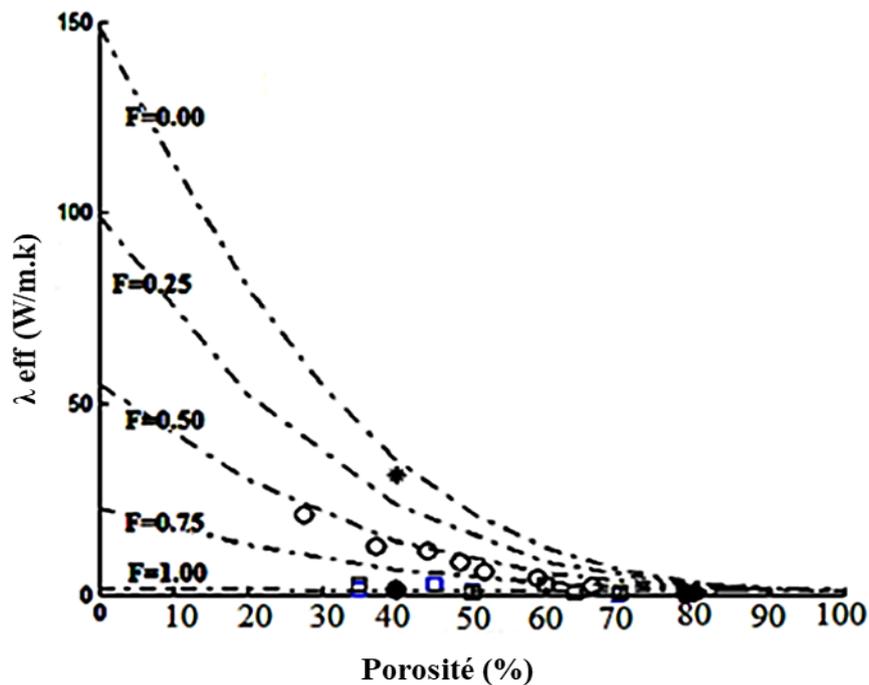
Avec  $\lambda_{eff}^{(1)}$  est représenté par l'équation (II.68).

### III.2.1.3. Silicium poreux oxydé (SiO<sub>2</sub>+Si+air)

Le modèle de n=2 (Figure II.10) se compose de trois composantes c.-à-d. le silicium, silicium oxydé et l'air pour déterminer sa conductivité thermique on utilise la même procédure que précédemment, l'équation de la conductivité est alors,

$$\lambda_{eff}^{(2)} = \frac{\lambda_{eff}^{(1)} [\lambda_{air} \sqrt{P} + (1 - \sqrt{P}) \lambda_{eff}^{(1)}]}{\sqrt{P} \lambda_{eff}^{(1)} + (\sqrt{P} - P) \lambda_{air} + (1 - \sqrt{P})^2 \lambda_{eff}^{(1)}} \quad (\text{II. 73})$$

Avec  $\lambda_{eff}^{(1)}$  est représenté par l'équation (II.70).



**Figure II. 25 .** Conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différent valeur de F (modèle n=2). Comparer avec les valeurs expérimentales :

- data [Dro 1995, Ges1997, Obr1997], □ data [Ges1997, Ben1997, Per 1999], \* data [Ben1997], ○ data [Wol 2006] et □ data [Dro 1995, Per 1999].

- 1) Lorsque le degré d'oxydation F=0, le PS se compose du silicium et les vides (équation (II.67)) ;
- 2) Si la surface est oxydée partielle (0<F<1), le système comporte trois éléments : l'oxyde de silicium, le silicium et des vides ;
- 3) Lorsque F=1, c.-à-d. PS couche est complètement oxydé la phase de silicium disparaît et un autre système à deux composants (SiO<sub>2</sub>+ air) est produit (équation (II.68)).

La **Figure II. 25** représente la variation de la conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation F de F=0 jusqu'à F=1 pour le modèle de n=2.

Nous remarquons que les graphes se rencontrent en un point égal à 2.981 pour une porosité de 80%. Nous concluons que la valeur minimale atteinte quel que soit le degré d'oxydation est la même ; elle est égale à 2.981 pour une porosité de 80% cette fois ci.

### III.2.2. Le deuxième modèle pour n=3

La même procédure de calcul et le même raisonnement est appliqué à ce dernier modèle.

#### III.2.2.1. Silicium poreux non oxydé (Si + air)

Le modèle est représenté par la **Figure II.12**

Pour la modélisation nous suivons la même procédure que précédemment pour deux composantes (silicium et air ou oxyde de silicium et air) on trouve les relations suivantes :

$$\lambda_{\text{eff}}^{(3)} = \frac{\lambda_{\text{eff}}^{(2)} [\lambda_{\text{air}} \sqrt{P} + (1 - \sqrt{P}) \lambda_{\text{eff}}^{(2)}]}{\sqrt{P} \lambda_{\text{eff}}^{(2)} + (\sqrt{P} - P) \lambda_{\text{air}} + (1 - \sqrt{P})^2 \lambda_{\text{eff}}^{(2)}} \quad (\text{II. 74})$$

Avec  $\lambda_{\text{eff}}^{(1)}$  et  $\lambda_{\text{eff}}^{(2)}$  sont représentés par les **équations (II.67)** et **(II.71)** respectivement.

#### III.2.2.2. Silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub>+air)

Le modèle est représenté par la **Figure II.13**, et l'équation de la conductivité est la suivant :

$$\lambda_{\text{eff0}}^{(3)} = \frac{\lambda_{\text{eff0}}^{(2)} [\lambda_{\text{air}} \sqrt{P} + (1 - \sqrt{P}) \lambda_{\text{eff0}}^{(2)}]}{\sqrt{P} \lambda_{\text{eff0}}^{(2)} + (\sqrt{P} - P) \lambda_{\text{air}} + (1 - \sqrt{P})^2 \lambda_{\text{eff0}}^{(2)}} \quad (\text{II. 75})$$

Avec  $\lambda_{\text{eff0}}^{(1)}$  et  $\lambda_{\text{eff0}}^{(2)}$  sont représentés par les **équations (II.68)** et **(II.72)** respectivement.

#### III.2.2.3. Silicium poreux oxydé (SiO<sub>2</sub> + Si + air)

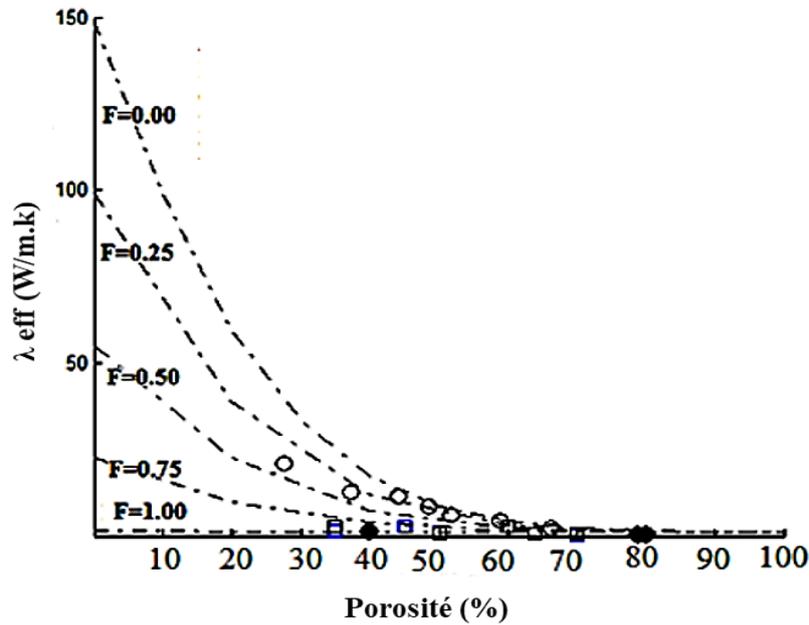
Pour les trois composantes (silicium, air et l'oxyde de silicium) **Figure II.14**, nous trouvons l'équation suivante :

$$\lambda_{\text{eff}}^{(3)} = \frac{\lambda_{\text{eff}}^{(2)} [\lambda_{\text{air}} \sqrt{P} + (1 - \sqrt{P}) \lambda_{\text{eff}}^{(2)}]}{\sqrt{P} \lambda_{\text{eff}}^{(2)} + (\sqrt{P} - P) \lambda_{\text{air}} + (1 - \sqrt{P})^2 \lambda_{\text{eff}}^{(2)}} \quad (\text{II. 76})$$

Avec  $\lambda_{\text{eff}}^{(1)}$  et  $\lambda_{\text{eff}}^{(2)}$  sont représentés par les **équations (II.70)** et **(II.73)** respectivement.

La **Figure II.26** de la variation de la conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation F de F=0 (Si + air) jusqu'à F=1( SiO<sub>2</sub>

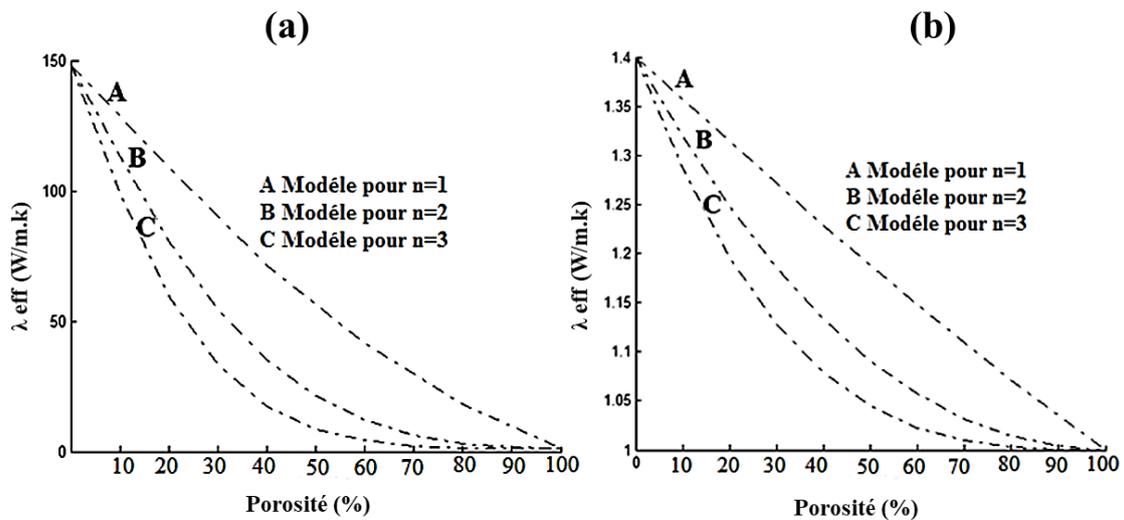
+air ) pour le modèle de  $n=3$  qui se compose de trois composante l'air, le silicium poreux et l'oxyde de silicium.



**Figure II. 26 .** Conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de  $F$  (modèle de  $n=3$ ). Comparer avec les valeurs expérimentales :

- data [Dro 1995, Ges1997, Obr1997],  $\square$  data [Ges1997, Ben1997, Per 1999],  $\circ$  data [Wol 2006],  $\square$  data [Dro 1995, Per 1999].

Nous remarquons que la valeur minimale atteinte quel que soit le degré d'oxydation est la même qui égale à 1.2 pour une porosité de 80%.



**Figure II. 27 .** Conductivité thermique du silicium poreux (a) non oxydé et (b) totalement oxydé en fonction de la porosité pour les trois modèles.

La **Figure II.27** représente une comparaison de la conductivité thermique effective du silicium non oxydé et totalement oxydé respectivement en fonction de la porosité pour les trois modèles.

Les valeurs de la conductivité thermique effectives des trois modèles étudiés (pour un, deux et trois étages) pour le silicium poreux non oxydé et oxydé sont illustrées sur les **figures II. (24-26)**. Elles diminuent avec l'augmentation de la porosité. En outre, nous remarquons que la la conductivité thermique diminue avec l'augmentation du degré d'oxydation, du silicium poreux non oxydé (Si + air) avec  $F=0$  au silicium poreux totalement oxydé ( $\text{SiO}_2$ + air) avec  $F=1$ . Ainsi les **figures II. (24-26)** illustres qu'environ 80% de porosité la conductivité reste constante malgré l'augmentation du degré d'oxydation. En raison de la modification de la taille des pores et formation d'une couche de  $\text{SiO}_2$  sur la surface intérieure de SiP qui rendre plus stable. Les valeurs expérimentales de silicium méso-poreux et nano-poreux sont représentées sur les figures pour valider ces modèles. Les données expérimentales sont en bon accord avec les modèles proposés.

Sur la **figure. II. 27**, une comparaison entre les trois modèles est établie pour les modèles à deux phases (Si + air) et ( $\text{SiO}_2$  + air). Le modèle à trois étages offre une meilleure prédiction pour la conductivité thermique du silicium poreux mais moins stable mécaniquement. La meilleure solution pour stabiliser le matériau est oxydation thermique.

Donc, la conductivité thermique effective du modèle pour n étage, pour deux composantes (Si + air), avec  $n=1, 2, 3, \dots$  et  $\lambda_{eff}^{(0)} = \lambda_{Si} = 148 \text{ W/m.k}$ ,  $\lambda_{eff0}^{(0)} = \lambda_{SiO_2} = 1.4 \text{ W/m.k}$ , peut être exprimé par l'équation suivant :

$$\lambda_{eff}^{(n)} = \frac{\lambda_{eff}^{(n-1)} [\lambda_{air} \sqrt{P} + (1 - \sqrt{P}) \lambda_{eff}^{(n-1)}]}{\sqrt{P} \lambda_{eff}^{(n-1)} + (\sqrt{P} - P) \lambda_{air} + (1 - \sqrt{P})^2 \lambda_{eff}^{(n-1)}} \quad (\text{II. 77})$$

Pour le modèle à trois composantes (Si +  $\text{SiO}_2$  + air), l'expression de la conductivité thermique est donnée comme suit :

$$\lambda_{eff}^{(n)} = \frac{\lambda_{eff}^{(n-1)} [\lambda_{air} \sqrt{P} + (1 - \sqrt{P}) \lambda_{eff}^{(n-1)}]}{\sqrt{P} \lambda_{eff}^{(n-1)} + (\sqrt{P} - P) \lambda_{air} + (1 - \sqrt{P})^2 \lambda_{eff}^{(n-1)}} \quad (\text{II. 78})$$

De même, la conductivité thermique effective pour le silicium poreux totalement oxydé ( $\text{SiO}_2$  + air) est calculé par :

$$\lambda_{\text{eff0}}^{(n)} = \frac{\lambda_{\text{eff0}}^{(n-1)} [\lambda_{\text{air}} \sqrt{P} + (1 - \sqrt{P}) \lambda_{\text{eff0}}^{(n-1)}]}{\sqrt{P} \lambda_{\text{eff0}}^{(n-1)} + (\sqrt{P} - P) \lambda_{\text{air}} + (1 - \sqrt{P})^2 \lambda_{\text{eff0}}^{(n-1)}} \quad (\text{II. 79})$$

#### IV. Modèle de n étage Menger éponge

De nombreux modèles fractales sont utilisés pour étudier les milieux poreux, comme le modèle de tapis de Sierpinski a été appliqué par Thovert et al. [Tho1990], Adler [Adl1996] et Tang et al. [Tang2007]. Loiiis et Pereira [Loi1990] ont suggéré d'introduire le concept de Menger éponge pour caractériser la structure des matériaux poreux. Ainsi des chercheurs ont mis des stratégies expérimentales pour créer un corps fractale de Menger éponge [May2006].

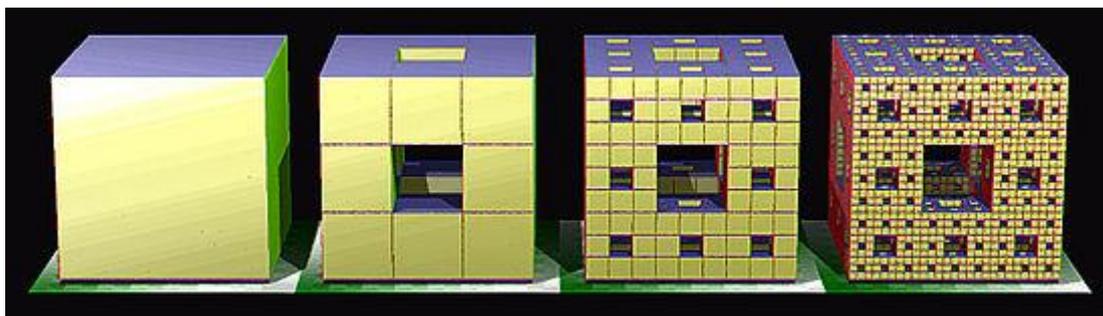
L'éponge de Menger, parfois appelée éponge de Menger-Sierpinski, est un solide fractal [figure II.28](#).

La construction d'une éponge de Menger peut être décrite comme suit :

1. Commencez avec un cube (*première image*).
2. Diviser chaque face du cube en 9 carrés, comme un cube Rubik . Cela revient à subdiviser le cube en 27 petits cubes.
3. Retirez le petit cube dans le milieu de chaque face, puis retirez le petit cube dans le centre de la plus grande cube, laissant 20 petits cubes (*deuxième image*). Il s'agit d'un niveau-1 éponge de Menger (ressemblant à un cube vide ).
4. Répétez les étapes 2 et 3 pour chacun des plus petits cubes qui restent et continuer de parcourir *l'infini*.

La seconde itération nous donnera une éponge niveau-2 (*troisième image*), la troisième itération donne une éponge niveau-3 (*quatrième image*), et ainsi de suite. L'éponge de Menger lui-même est la limite de ce processus après un nombre infini d'itérations.

Le nombre de cubes est  $20^n$ , avec  $n$  étant le nombre des itérations réalisées sur le premier cube.



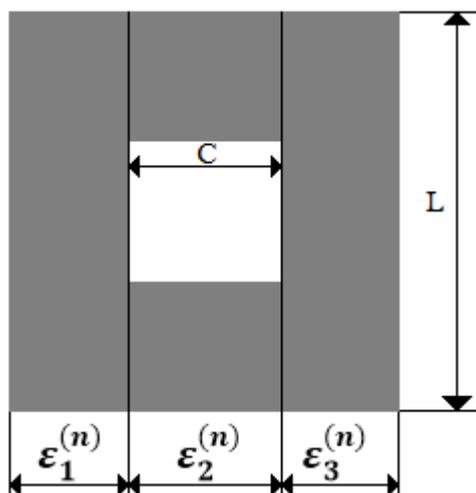
**Figure II. 28 .** Une illustration de la construction itérative d'une éponge de Menger à  $M_3$ , la troisième itération [2].

### IV.1. Propriétés diélectriques

#### IV.1.1. Le premier modèle pour $n=1$

##### IV.1.1.1. Silicium poreux non oxydé (Si + air)

La projection 2D de Menger éponge et l'équivalent de la constante diélectrique effective pour Menger éponge modèle sont présentés dans les [figures II. 29](#) et [II.30](#).



**Figure II. 29 .** Menger éponge modèle et régions de division de 1 étage en 2D (Silicium poreux non oxydé).

La constante diélectrique effective de Menger éponge à  $n$  étages ( $\epsilon^{(n)}$ ) a été supposée se composer de 3 colonnes ( $\epsilon_1^{(n)}$ ,  $\epsilon_2^{(n)}$  et  $\epsilon_3^{(n)}$ ) [Tan2007].

$$\epsilon^{(n)} = f_1^{(n)} \epsilon_1^{(n)} + f_2^{(n)} \epsilon_2^{(n)} + f_3^{(n)} \epsilon_3^{(n)} = \frac{L - C}{L} \epsilon_1^{(n)} + \frac{C}{L} \epsilon_2^{(n)} \tag{II. 80}$$

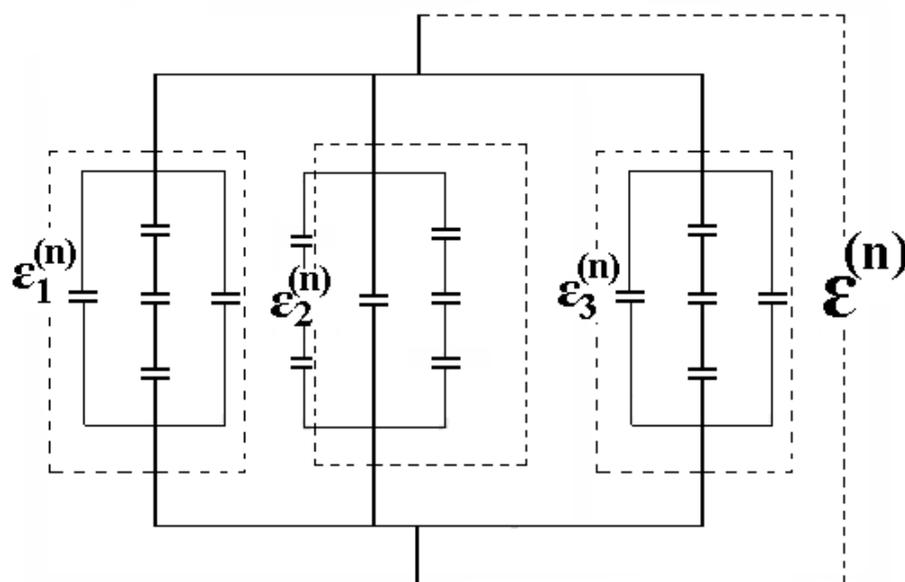


Figure II. 30 . Schéma équivalent de Menger éponge modèle à n étages.

**a. La première colonne et la troisième colonne de la n-étage**

Conformément à la structure de Menger l'éponge, la figure II.31 correspondant de la constante diélectrique effective de la première colonne peut également être considéré comme 3 colonnes parallèles.

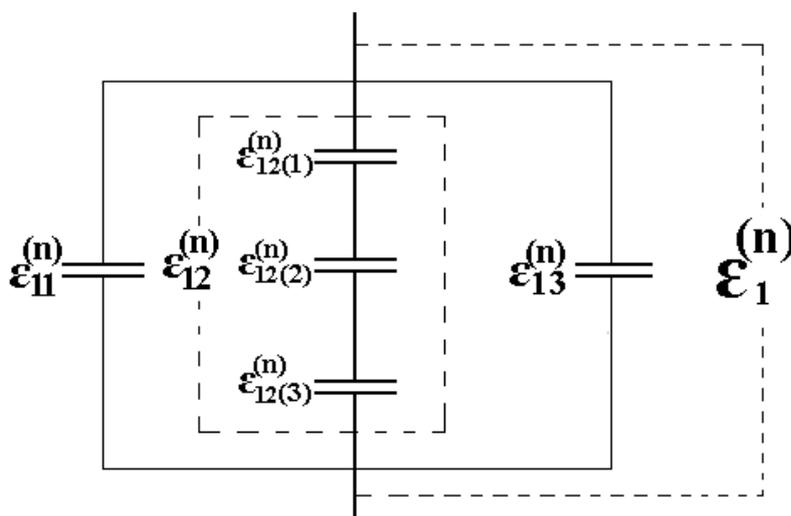


Figure II. 31 . Structure équivalente de la première colonne du modèle Menger éponge n étages.

La première et la troisième colonnes ( $\epsilon_{11}^{(n)}$  et  $\epsilon_{13}^{(n)}$ ) sont égaux et consisté comme (n-1) étage :  $\epsilon_{11}^{(n)} = \epsilon_{13}^{(n)} = \epsilon^{(n-1)} = \epsilon_{si}$ . Donc la constant diélectrique de la première colonne est :

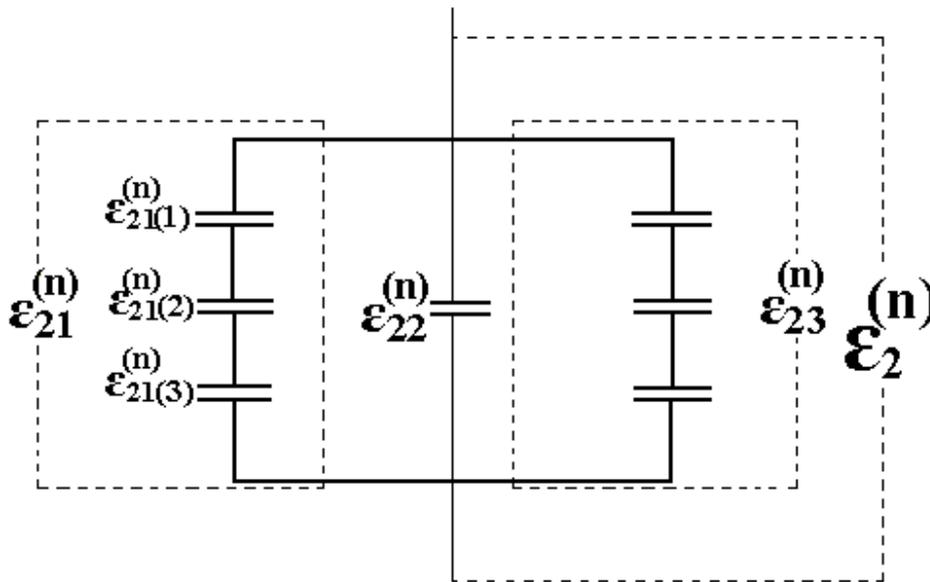
$$\epsilon_1^{(n)} = f_{11}^{(n)} \epsilon_{11}^{(n)} + f_{12}^{(n)} \epsilon_{12}^{(n)} + f_{13}^{(n)} \epsilon_{13}^{(n)} = \frac{L - C}{L} \epsilon_{si} + \frac{C}{L} \epsilon_{12}^{(n)} \tag{II. 81}$$

D'après la **figure II.31** la seconde colonne compose de 3 couches en séries, et la première et la troisième couches se constitués de (n-1)-étage de Menger éponge, et la seconde couche c'est l'air. Le constant diélectrique effectif peut être exprimé comme suite :

$$\epsilon_{12}^{(n)} = \frac{1}{\sum_{i=1}^3 \left( f_{12(i)}^{(n)} / \epsilon_{12(i)}^{(n)} \right)} = \frac{\epsilon_{si} \epsilon_0 L}{(L - C)\epsilon_0 + C\epsilon_{si}} \quad (\text{II. 82})$$

**b. La seconde colonne de la n-étage**

La seconde colonne de Menger éponge représentée dans la **figure II.32** se compose de 3 colonnes ( $\epsilon_{21}^{(n)}$ ,  $\epsilon_{22}^{(n)}$  et  $\epsilon_{23}^{(n)}$ ). La seconde colonne ( $\epsilon_{22}^{(n)}$ ) dans la seconde colonne de Menger éponge est constituée d'air.



**Figure II. 32 .** Structure équivalente de la seconde colonne du modèle Menger éponge n étages.

La constante diélectrique de la seconde colonne est :

$$\epsilon_2^{(n)} = f_{21}^{(n)} \epsilon_{21}^{(n)} + f_{22}^{(n)} \epsilon_{22}^{(n)} + f_{23}^{(n)} \epsilon_{23}^{(n)} = \frac{L - C}{L} \epsilon_{21}^{(n)} + \frac{C}{L} \epsilon_0 \quad (\text{II. 83})$$

D'après la **figure II.31** la première colonne et la troisième colonne se constitue de (n-1)-étage de Menger éponge. La constante diélectrique effective peut être exprimée comme suite :

$$\epsilon_{21}^{(n)} = \frac{1}{\sum_{i=1}^3 \left( f_{21(i)}^{(n)} / \epsilon_{21(i)}^{(n)} \right)} = \frac{\epsilon_{si} \epsilon_0 L}{(L - C)\epsilon_0 + C\epsilon_{si}} \quad (\text{II. 84})$$

On remplace les **équations (II.81), (II.82), (II.83) et (II.84)** dans l'**équation (II.80)** on trouve l'équation de la constante diélectrique effective :

$$\epsilon^{(1)} = 4 \left( \frac{L-C}{2L} \right)^2 \epsilon^{(0)} + \frac{4 \left( \frac{L-C}{2L} \right) \left( \frac{C}{L} \right) \epsilon_0 \epsilon^{(0)}}{2 \left( \frac{L-C}{2L} \right) \epsilon_0 + \left( \frac{C}{L} \right) \epsilon^{(0)}} + \left( \frac{C}{L} \right)^2 \epsilon_0 \quad (\text{II. 85})$$

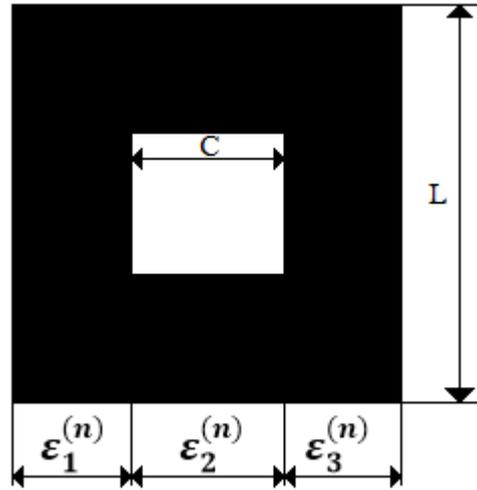
La porosité du model Menger éponge est exprimé par :

$$P = 1 - \left( \frac{L^3 - 7C^3}{L^3} \right)^{(n)} \quad (\text{II. 86})$$

Avec :  $\epsilon^{(0)} = \epsilon_{Si} = 11.3$

#### IV.1.1.2. Silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub>+air)

Nous utilisons le même modèle mais à la place du silicium nous utilisons le silicium oxydé comme représenté sur la [figure II. 33](#) .



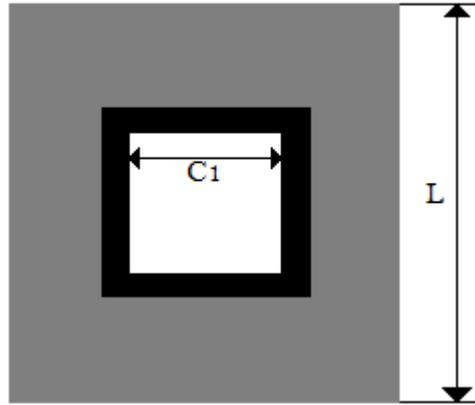
**Figure II. 33** . Menger éponge modèle et régions de division de 1 étage en 2D  
(Silicium poreux totalement oxydé).

Pour déterminer la constante diélectrique nous utilisons la même procédure qu'avec la constante diélectrique du silicium poreux, avec  $\epsilon_0^{(0)} = \epsilon_{SiO_2} = 3.9$ , l'équation devient alors :

$$\epsilon_0^{(1)} = 4 \left( \frac{L-C}{2L} \right)^2 \epsilon_{SiO_2} + \frac{4 \left( \frac{L-C}{2L} \right) \left( \frac{C}{L} \right) \epsilon_0 \epsilon_0^{(0)}}{2 \left( \frac{L-C}{2L} \right) \epsilon_0 + \left( \frac{C}{L} \right) \epsilon_0^{(0)}} + \left( \frac{C}{L} \right)^2 \epsilon_0 \quad (\text{II. 87})$$

### IV.1.1.3. Silicium poreux oxydé (Si+air+SiO<sub>2</sub>)

Le modèle est représenté dans la **figure II.34**.



**Figure II. 34 .** Menger éponge de 1 étage en 2D (Silicium poreux oxydé).

Le modèle de  $n=1$  se compose de trois composantes c.-à-d. le silicium, silicium oxydé et l'air pour déterminer sa permittivité diélectrique on utilise la même procédure que précédemment, l'équation de permittivité diélectrique est alors,

$$\epsilon^{(1)} = 4 \left( \frac{L - C - 2C_2}{2L} \right)^2 \epsilon^{(0)} + \frac{4 \left( \frac{L - C - 2C_2}{2L} \right) \left( \frac{C - 2C_2}{L} \right) \epsilon_2^{(1)} \epsilon^{(0)}}{2 \left( \frac{L - C - 2C_2}{2L} \right) \epsilon_2^{(1)} + \left( \frac{C}{L} \right) \epsilon^{(0)}} \left( \frac{C - 2C_2}{L} \right)^2 \epsilon_2^{(1)} \quad (\text{II. 88})$$

Avec :

$$\epsilon_2^{(1)} = 4 \left( \frac{C + 2C_2 - C}{2C + 4C_2} \right)^2 \epsilon_0^{(0)} + \frac{4 \left( \frac{C + 2C_2 - C}{2C + 4C_2} \right) \left( \frac{C}{C + 2C_2} \right) \epsilon_0 \epsilon_0^{(0)}}{2 \left( \frac{C + 2C_2 - C}{2C + 4C_2} \right) \epsilon_0 + \left( \frac{C}{C + 2C_2} \right) \epsilon_0^{(0)}} + \left( \frac{C}{C + 2C_2} \right)^2 \epsilon_0 \quad (\text{II. 89})$$

Où :  $x=C_2/C_1$  tel que  $C_1$  et  $C_2$  sont les épaisseurs de l'air et du silicium oxydé respectivement.

Pour ce cas comme il s'agit du silicium oxydé nous allons définir le degré d'oxydation par la quantité  $F$ , qui est le rapport en volume de  $\text{SiO}_2$ ,  $V_{\text{SiO}_2}$ , à la somme de  $V_{\text{Si}}$  et  $V_{\text{SiO}_2}$  par la

$$\text{valeur } F = \frac{V_{\text{SiO}_2}}{V_{\text{Si}} + V_{\text{SiO}_2}} = \frac{6(C + 2C_2)^3 - 7C^3}{L^3 - 7C^3}.$$

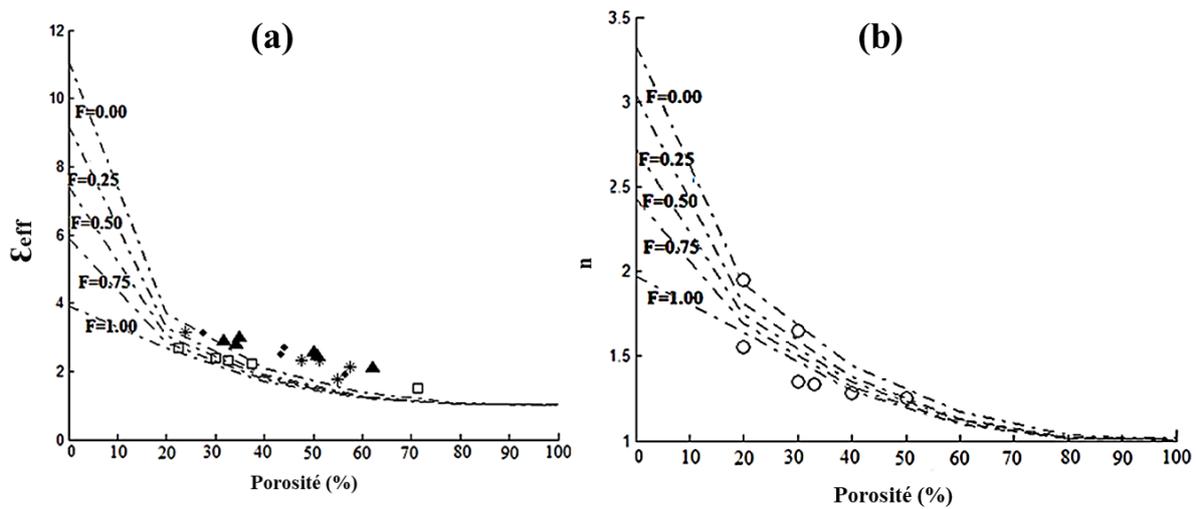
Si on met comme facteur  $C^3$  et aussi on remplace  $C_2/C=x$  on trouve l'expression

$$F = P \frac{36x + 72x^2 + 48x^3 - 1}{7}, 0 \leq F \leq 1 \quad (\text{II. 90})$$

Si  $F=0$  et  $1$ , l'équation **II.88** devient celle d'**II.86** (si+ air) et **II.87** (siO<sub>2</sub>+ air), respectivement.

La variation de la permittivité diélectrique effective et l'indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation  $F$  de  $F=0$  (Si + air) jusqu'à  $F=1$

(SiO<sub>2</sub>+ air) pour le model Menger éponge pour n=1 qui se compose de trois composante l'air, l'oxyde de silicium qui est entouré par le silicium est représenté par la **figure II.35**.

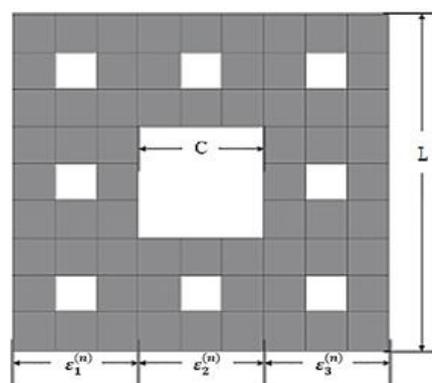


**Figure II. 35 .** (a) Permittivité diélectrique effective et (b) Indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle Menger éponge pour n=1) \* type P<sup>+</sup> [Yu2003], ♦, ▲ [Cho2004], □ type p (100) [Si2001], ○ data [Ast2000].

#### IV.1.2. Le deuxième modèle pour n=2

##### IV.1.2.1. Silicium poreux non oxydé (Si + air)

La projection 2D de Menger éponge pour n=2 est présenté dans la **figures II. 36**.



**Figure II. 36 .** Menger éponge modèle et régions de division de 1 étages en 2D (Silicium poreux non oxydé).

Nous utilisons la même procédure du modèle Menger éponge pour n=1, l'équation de la constante diélectrique effective est comme suit :

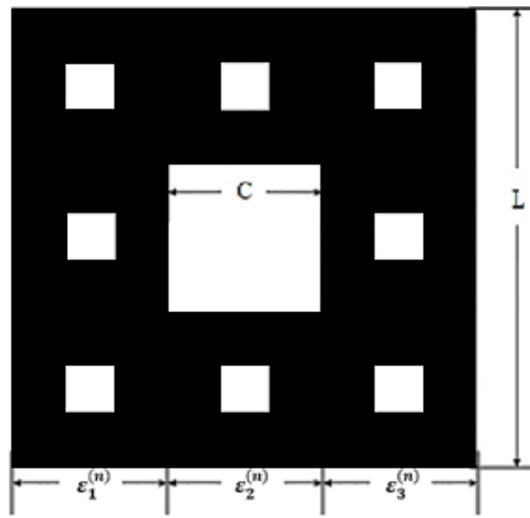
$$\epsilon^{(2)} = 4 \left( \frac{L-C}{2L} \right)^2 \epsilon^{(1)} + \frac{4 \left( \frac{L-C}{2L} \right) \left( \frac{C}{L} \right) \epsilon_0 \epsilon^{(1)}}{2 \left( \frac{L-C}{2L} \right) \epsilon_0 + \left( \frac{C}{L} \right) \epsilon^{(1)}} + \left( \frac{C}{L} \right)^2 \epsilon_0 \quad (\text{II. 91})$$

Avec la porosité exprimé par :

$$P = 1 - \left( \frac{L^3 - 7C^3}{L^3} \right)^{(2)} \quad (\text{II. 92})$$

#### IV.1.2.2. Silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub>+air)

Nous utilisons le même modèle et a la place du silicium nous utilisons le silicium oxydé [figure II.37](#) :



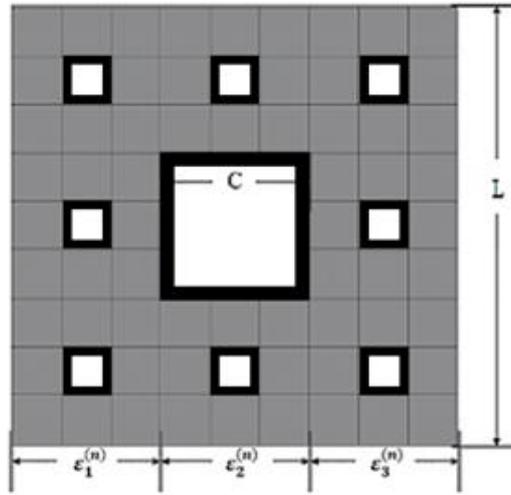
**Figure II. 37.** Menger éponge modèle et régions de division de 2 étages en 2D  
(Silicium poreux totalement oxydé).

Pour déterminer la constante diélectrique nous utilisons la même procédure qu'avec la constante diélectrique du silicium poreux, l'équation devient alors :

$$\epsilon_0^{(2)} = 4 \left( \frac{L-C}{2L} \right)^2 \epsilon_0^{(1)} + \frac{4 \left( \frac{L-C}{2L} \right) \left( \frac{C}{L} \right) \epsilon_0 \epsilon_0^{(1)}}{2 \left( \frac{L-C}{2L} \right) \epsilon_0 + \left( \frac{C}{L} \right) \epsilon_0^{(1)}} + \left( \frac{C}{L} \right)^2 \epsilon_0 \quad (\text{II. 93})$$

#### IV.1.2.3. Silicium poreux oxydé (Si + air + SiO<sub>2</sub>)

Le modèle de Menger éponge pour n=2 du silicium poreux oxydé (si+SiO<sub>2</sub>+ air) est représenté sur la [figure II.38](#).



**Figure II. 38 .** Menger éponge de 2 étages en 2D (Silicium poreux oxydé).

Le modèle de  $n=2$  se compose de trois composantes c.-à-d. le silicium, silicium oxydé et l'air pour déterminer sa permittivité diélectrique on utilise la même procédure que précédemment, l'équation de permittivité diélectrique est alors,

$$\epsilon^{(2)} = 4 \left( \frac{L - C - 2C_2}{2L} \right)^2 \epsilon_2^{(1)} + \frac{4 \left( \frac{L - C - 2C_2}{2L} \right) \left( \frac{C - 2C_2}{L} \right) \epsilon_0 \epsilon_2^{(1)}}{2 \left( \frac{L - C - 2C_2}{2L} \right) \epsilon_0 + \left( \frac{C - 2C_2}{L} \right) \epsilon_2^{(1)}} + \left( \frac{C - 2C_2}{L} \right)^2 \epsilon_0 \quad (\text{II. 94})$$

Avec :

$$\begin{aligned} \epsilon_2^{(1)} = & 4 \left( \frac{C + 2C_2 - C}{2C + 4C_2} \right)^2 \epsilon_0^{(1)} + \frac{4 \left( \frac{C + 2C_2 - C}{2C + 4C_2} \right) \left( \frac{C}{C + 2C_2} \right) \epsilon_0 \epsilon_0^{(1)}}{2 \left( \frac{C + 2C_2 - C}{2C + 4C_2} \right) \epsilon_0 + \left( \frac{C}{C + 2C_2} \right) \epsilon_0^{(1)}} \\ & + \left( \frac{C}{C + 2C_2} \right)^2 \epsilon_0 \end{aligned} \quad (\text{II. 95})$$

Ou:  $x=C_2/C$  tel que  $C_1$  et  $C_2$  sont les épaisseurs de l'air et du silicium oxydé respectivement.

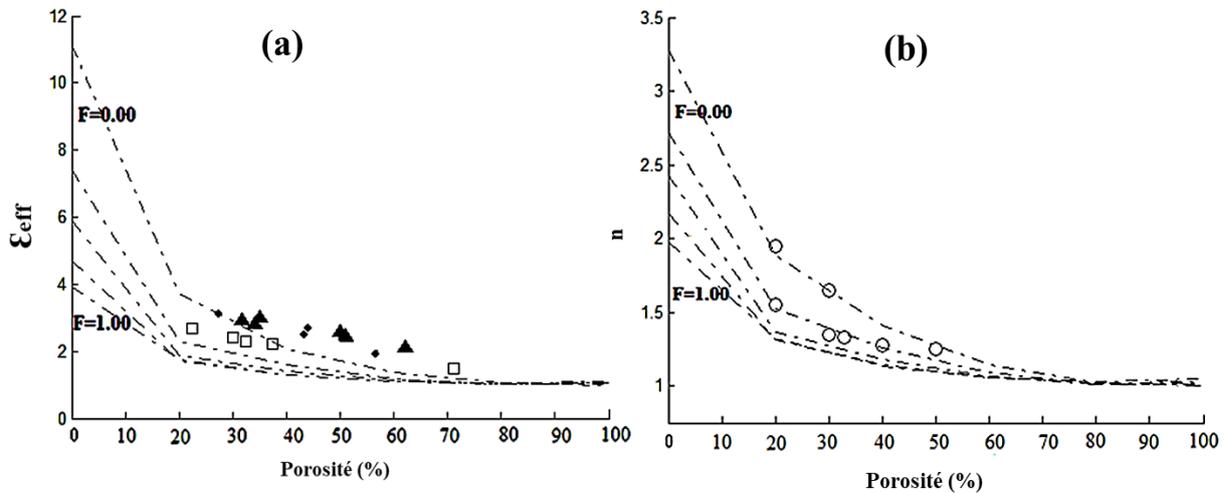
Pour ce cas comme il s'agit du silicium oxydé nous allons définir le degré d'oxydation par la quantité  $F$ , qui est le rapport en volume de  $\text{SiO}_2$ ,  $V_{\text{SiO}_2}$ , à la somme de  $V_{\text{Si}}$  et  $V_{\text{SiO}_2}$  par la valeur

$$F = \frac{V_{\text{SiO}_2}}{V_{\text{Si}} + V_{\text{SiO}_2}} = \frac{6(C + 2C_2)^3 - 7C^3 + \frac{120}{27}(C + 2C_2)^3 - \frac{140}{27}C^3}{L^3 - 7C^3 - \frac{140}{27}C^3} \quad (\text{II. 96})$$

Si on met comme facteur  $C^3$  et aussi on remplace  $C_2/C=x$  on trouve l'expression

$$F = \frac{1692x + 3384x^2 + 2256x^3 - 47}{\frac{189}{(1 - \sqrt{1 - p})} - 329}, 0 \leq F \leq 1 \quad (\text{II. 97})$$

Pour  $F=0$  et 1 le modèle se compose de deux composantes le silicium et du vide (équation II.91) et le silicium oxydé et le vide (équation II.93), respectivement.



**Figure II. 39 . (a)** Permittivité diélectrique effective et **(b)** Indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs de  $F$  (modèle Menger éponge pour  $n=2$ ), ●, ▲ data [Cho2004], □ type p (100) [Si2001], ○ data [Ast2000].

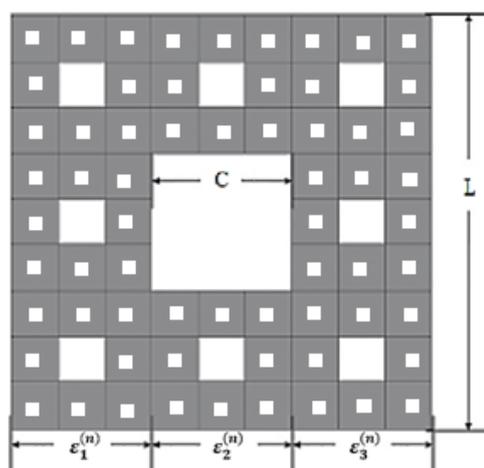
La variation de la permittivité diélectrique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation  $F$ , de silicium poreux non oxydé ( $F=0$ ) jusqu'à le silicium totalement oxydé ( $F=1$ ) pour le model Menger éponge pour  $n=2$  qui se compose de trois composante l'air, l'oxyde de silicium qui est entouré par le silicium est représenté par la Figure II.39(a).

La Figure II.39(b) de l'indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation  $F$  de  $F=0$  jusqu'à  $F=1$  (pas égal 0.25) pour le modèle Menger éponge  $n=2$ .

#### IV.1.3. Le troisième modèle pour $n=3$

##### IV.1.3.1. Silicium poreux non oxydé (Si+ air)

La projection 2D de Menger éponge pour  $n=3$ , se compose de silicium et air, est présenté dans la figures II.40.



**Figure II. 40 .** Menger éponge modèle et régions de division de 3 étages en 2D  
(Silicium poreux non oxydé).

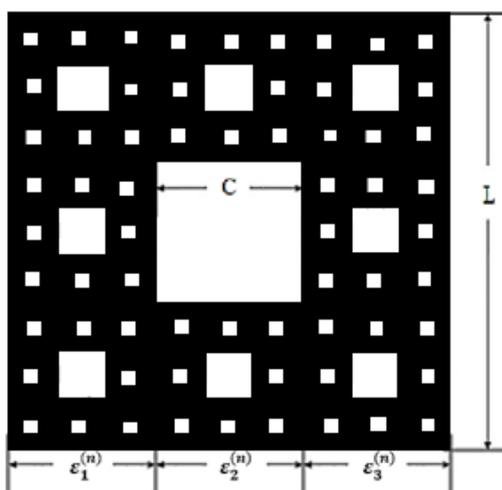
L'équation de la constante diélectrique effective :

$$\epsilon^{(3)} = 4 \left( \frac{L - C}{2L} \right)^2 \epsilon^{(2)} + \frac{4 \left( \frac{L - C}{2L} \right) \left( \frac{C}{L} \right) \epsilon_0 \epsilon^{(2)}}{2 \left( \frac{L - C}{2L} \right) \epsilon_0 + \left( \frac{C}{L} \right) \epsilon^{(2)}} + \left( \frac{C}{L} \right)^2 \epsilon_0 \quad (\text{II. 98})$$

Avec la porosité du model Menger éponge pour n=3 est exprimé par :

$$P = 1 - \left( \frac{L^3 - 7C^3}{L^3} \right)^{(3)} \quad (\text{II. 99})$$

#### IV.1.3.2. Silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub>+air)



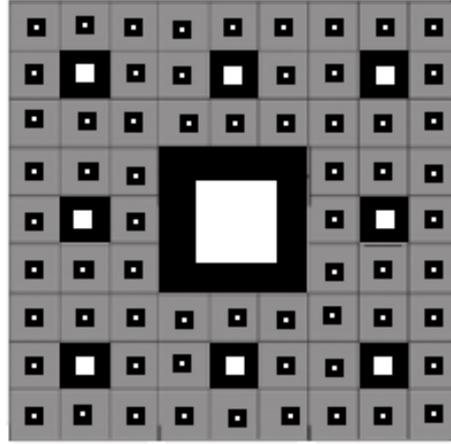
**Figure II. 41 .** Menger éponge modèle et régions de division de 3 étages en 2D  
(Silicium poreux totalement oxydé).

Pour déterminer la constante diélectrique nous utilisons la même procédure qu'avec la constante diélectrique du silicium poreux, l'équation devient alors :

$$\epsilon_0^{(3)} = 4 \left( \frac{L-C}{2L} \right)^2 \epsilon_0^{(2)} + \frac{4 \left( \frac{L-C}{2L} \right) \left( \frac{C}{L} \right) \epsilon_0 \epsilon_0^{(2)}}{2 \left( \frac{L-C}{2L} \right) \epsilon_0 + \left( \frac{C}{L} \right) \epsilon_0^{(2)}} + \left( \frac{C}{L} \right)^2 \epsilon_0 \quad (\text{II. 100})$$

#### IV.1.3.3. Silicium poreux oxydé (Si+air+SiO<sub>2</sub>)

Le silicium poreux oxydé se compose de trois composantes le silicium, le silicium oxydé et l'air le modèle est représenté dans la [figure II.42](#).



**Figure II. 42 .** Menger éponge de 3 étages en 2D (Silicium poreux oxydé).

On utilise la même procédure que précédemment, l'équation de permittivité diélectrique est alors,

$$\epsilon^{(3)} = 4 \left( \frac{L-C-2C_2}{2L} \right)^2 \epsilon_2^{(2)} + \frac{4 \left( \frac{L-C-2C_2}{2L} \right) \left( \frac{C-2C_2}{L} \right) \epsilon_0 \epsilon_2^{(2)}}{2 \left( \frac{L-C-2C_2}{2L} \right) \epsilon_0 + \left( \frac{C-2C_2}{L} \right) \epsilon_2^{(2)}} + \left( \frac{C-2C_2}{L} \right)^2 \epsilon_0 \quad (\text{II. 101})$$

Avec :

$$\epsilon_2^{(2)} = 4 \left( \frac{C+2C_2-C}{2C+4C_2} \right)^2 \epsilon_0^{(1)} + \frac{4 \left( \frac{C+2C_2-C}{2C+4C_2} \right) \left( \frac{C}{C+2C_2} \right) \epsilon_0 \epsilon_0^{(1)}}{2 \left( \frac{C+2C_2-C}{2C+4C_2} \right) \epsilon_0 + \left( \frac{C}{C+2C_2} \right) \epsilon_0^{(1)}} + \left( \frac{C}{C+2C_2} \right)^2 \epsilon_0 \quad (\text{II. 102})$$

Ou :  $x=C_2/C$  tel que  $C_1$  et  $C_2$  sont les épaisseurs de l'air et du silicium oxydé respectivement.

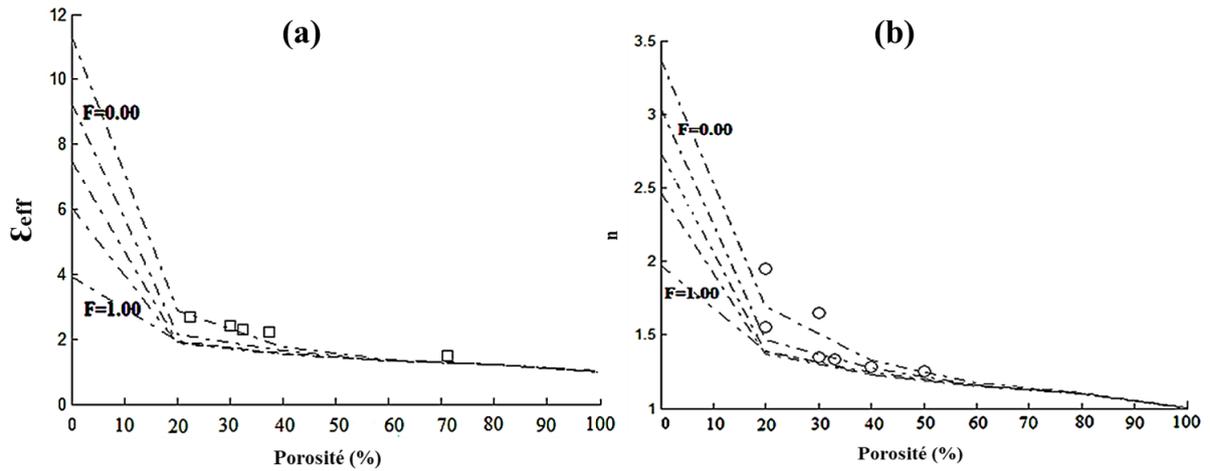
Pour ce cas comme il s'agit du silicium oxydé nous allons définir le degré d'oxydation par la quantité  $F$ , qui est le rapport en volume de SiO<sub>2</sub>,  $V_{\text{SiO}_2}$ , à la somme de  $V_{\text{Si}}$  et  $V_{\text{SiO}_2}$  par la valeur

$$F = \frac{V_{\text{SiO}_2}}{V_{\text{Si}} + V_{\text{SiO}_2}}$$

$$F = \frac{6(C + 2C_2)^3 - 7C^3 + \frac{120}{27}(C + 2C_2)^3 - \frac{140}{27}C^3 + \frac{2400}{729}(C + 2C_2)^3 - \frac{2800}{729}C^3}{L^3 - 7C^3 - \frac{140}{27}C^3 - \frac{2800}{729}C^3} \quad (\text{II. 103})$$

Si on met comme facteur  $C^3$  et aussi on remplace  $C_2/C=x$  on trouve l'expression

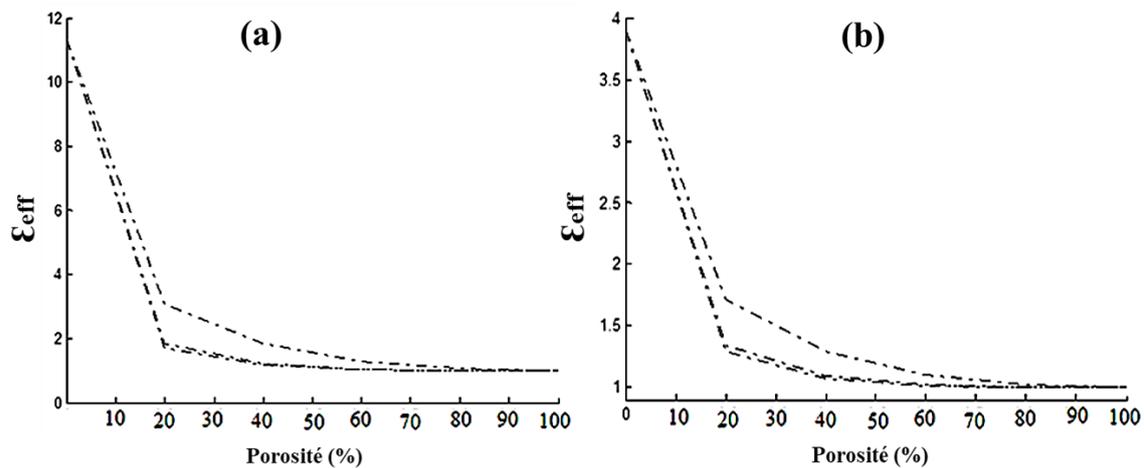
$$F = \frac{120168x + 60084x^2 + 80112x^3 - 1669}{\frac{729}{P} - 1169}, 0 \leq F \leq 1 \quad (\text{II. 104})$$



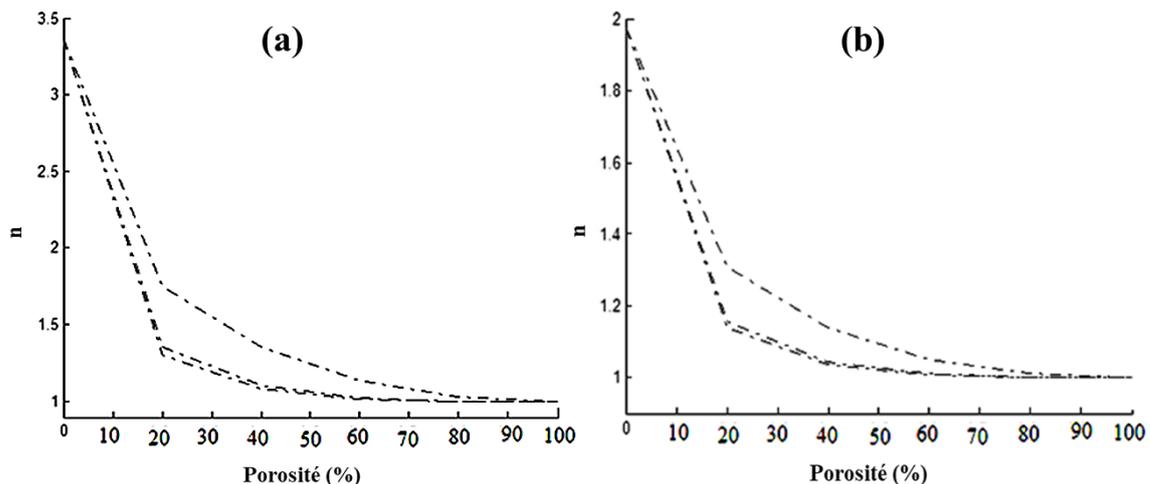
**Figure II. 43 .** (a) Permittivité diélectrique effective et (b) Indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle Menger éponge pour n=3),

□ type nano-poreux [Si2001], ○ data [Ast2000].

La **Figure II. 43** illustrent la variation de la permittivité diélectrique effective et l'indice de réfraction, respectivement, en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation F, de silicium poreux non oxydé (F=0) donné par l'équation II.98 jusqu'à le silicium poreux totalement oxydé (F=1) donné par l'équation II. 100, pour le modèle Menger éponge pour n=3 qui se compose de trois composantes (Si + air +SiO<sub>2</sub>).



**Figure II. 44 .** Permittivité diélectrique en fonction de porosité pour les trois modes du Menger éponge pour le silicium (a) non oxydé et (b) totalement oxydé.



**Figure II. 45 .** Indice de réfraction en fonction de la porosité pour les trois modes du Menger éponge pour le silicium (a) non oxydé et (b) totalement oxydé.

La **Figure II.44** représente une comparaison de la permittivité diélectrique effective du silicium non oxydé et totalement oxydé respectivement en fonction de la porosité pour les trois modèles du Menger éponge.

La **Figure II.45** représente une comparaison de l'indice de réfraction du silicium non oxydé et totalement oxydé respectivement en fonction de la porosité pour les trois modèles du Menger éponge.

Les valeurs de la permittivité diélectrique effective des trois modèles de Menger éponge étudiés (pour un, deux et trois étage) pour le silicium poreux non oxydé et oxydé sont

illustrées sur les **figures II. (35, 39 et 43)**. Elles diminuent avec l'augmentation de la porosité. En outre, nous remarquons que la permittivité diélectrique diminue avec l'augmentation du degré d'oxydation, du silicium poreux non oxydé (Si + air) avec  $F=0$  ( $\epsilon_{Si}=11,3$ ) au silicium poreux totalement oxydé ( $SiO_2$ + air) avec  $F=1$  ( $\epsilon_{SiO_2} = 3,9$ ). En raison de la modification de la taille des pores et formation d'une couche de  $SiO_2$  sur la surface intérieure de SiP qui le rend plus stable. En outre, nous remarquons que les graphes diminuent pour se rencontrer en un seul point qui correspondre au  $\epsilon_{air}=1$  pour une porosité environ 80%, quel que soit le degré d'oxydation. On peut l'expliquer que a forte porosité le matériau se casse et il ne reste que l'air. A partir des résultats de la permittivité diélectrique nous avons pu tracer les courbes de l'indice de réfraction du silicium poreux oxydé, non oxydé et totalement oxydé comme présenté sur les **figure II. (43, 48 et 53)**. Ces derniers montrent que l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la porosité et du degré de l'oxydation. Les données expérimentales sont en bon accord avec le modèle proposé permettant de valider nos modèles. Sur les **figures. II. (55-57)**, une comparaison entre les trois modèles du Menger éponge est établie pour les modèles à deux phases (Si + V) et ( $SiO_2$  + V). Le modèle à trois étages offre une meilleure prédiction pour l'indice de réfraction et la constant diélectrique du silicium poreux des matériaux à faible constante diélectrique. Lorsque n augmente, la courbe se rapproche d'une limite inférieure. La tâche d'oxydation est la meilleure solution pour stabiliser le matériau et de diminuer l'indice de réfraction et la constant diélectrique.

## IV.2. Propriétés mécaniques

### IV.2.1. Le premier modèle pour n=1

#### IV.2.1.1. Silicium poreux non oxydé (Si + air)

Le modèle est représenté par la **figure II.29** et en suivant la même procédure que précédemment, avec  $E^{(0)}=E_{Si}=165GPa$  et  $E_0=E_{air}=0.0001GPa$ , la constante de l'élasticité est donnée comme suit :

$$E^{(1)} = \left(\frac{L-C}{L}\right)^2 E^{(0)} + \frac{2\left(\frac{L-C}{L}\right)\left(\frac{C}{L}\right)E_0E^{(0)}}{\left(\frac{L-C}{L}\right)E_0 + \left(\frac{C}{L}\right)E^{(0)}} + \left(\frac{C}{L}\right)^2 E_0 \quad (II. 105)$$

$$\text{Avec : } P = 1 - \left(\frac{L^3-7C^3}{L^3}\right)$$

#### IV.2.1.2. Silicium poreux totalement oxydé ( $SiO_2$ +air)

Si nous utilisons le même modèle mais a la place du silicium nous utilisons le silicium oxydé **figure II.33**, avec  $E_0^{(0)} = E_{SiO_2} = 107GPa$  [1]

$$E_0^{(1)} = \left(\frac{L-C}{L}\right)^2 E_0^{(0)} + \frac{2\left(\frac{L-C}{L}\right)\left(\frac{C}{L}\right)E_0 E_0^{(0)}}{\left(\frac{L-C}{L}\right)E_0 + \left(\frac{C}{L}\right)E_0^{(0)}} + \left(\frac{C}{L}\right)^2 E_0 \quad (\text{II. 106})$$

#### IV.2.1.3. Silicium poreux oxydé (Si+air+SiO<sub>2</sub>)

Le modèle représenté dans la **figure II.34**, se compose de trois composantes c.-à-d. le silicium, silicium oxydé et l'air. Pour déterminer le module de Young on utilise la même procédure que précédemment, l'équation de la constante d'élasticité est alors,

$$E^{(1)} = 4\left(\frac{L-C-2C_2}{2L}\right)^2 E^{(0)} + \frac{4\left(\frac{L-C-2C_2}{2L}\right)\left(\frac{C-2C_2}{L}\right)E_2^{(1)}E^{(0)}}{2\left(\frac{L-C-2C_2}{2L}\right)E_2^{(1)} + \left(\frac{C}{L}\right)E^{(0)}} + \left(\frac{C-2C_2}{L}\right)^2 E_2^{(1)} \quad (\text{II. 107})$$

Avec :

$$E_2^{(1)} = 4\left(\frac{C+2C_2-C}{2C+4C_2}\right)^2 E_0^{(0)} + \frac{4\left(\frac{C+2C_2-C}{2C+4C_2}\right)\left(\frac{C}{C+2C_2}\right)E_0 E_0^{(0)}}{2\left(\frac{C+2C_2-C}{2C+4C_2}\right)E_0 + \left(\frac{C}{C+2C_2}\right)E_0^{(0)}} + \left(\frac{C}{C+2C_2}\right)^2 E_0$$

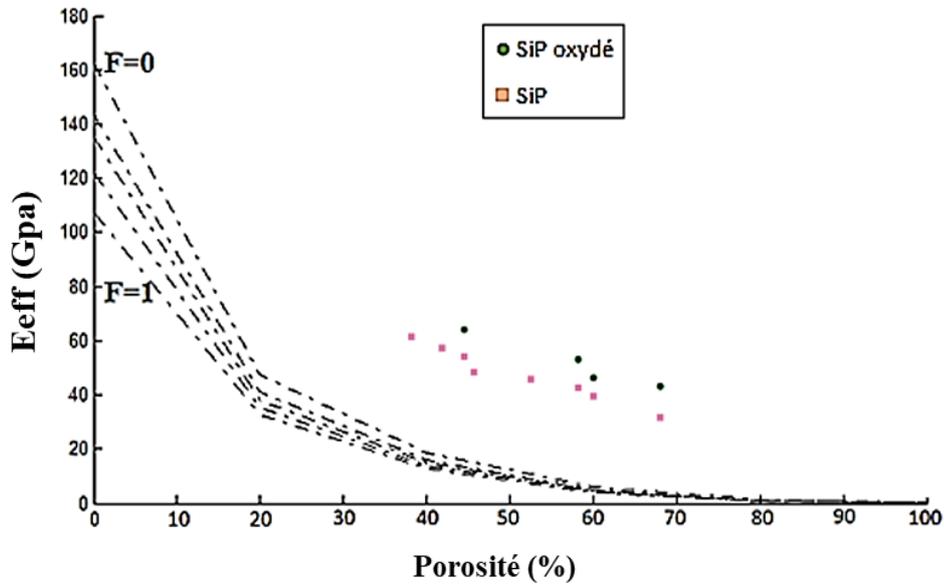
Ou :  $x=C_2/C_1$

Et :

$$F = P \frac{36x + 72x^2 + 48x^3 - 1}{7}, 0 \leq F \leq 1$$

Si  $F=0$  et 1, le modèle se compose de deux composantes (Si+ air) et (SiO<sub>2</sub>+ air), respectivement.

La variation de la constante d'élasticité en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation  $F$  de  $F=0$  (Si + air) jusqu'à  $F=1$  (SiO<sub>2</sub>+ air) pour le model Menger éponge pour  $n=1$  qui se compose de trois composante l'air, l'oxyde de silicium qui est entouré par le silicium est représenté par la **figure II.46**.



**Figure II. 46 .** Module de Young effective en fonction de la porosité pour différent valeur de F (modèle Menger éponge).

**IV.2.2. Le deuxième modèle pour n=2**

**IV.2.2.1. Silicium poreux non oxydé (Si + air)**

La projection 2D de Menger éponge pour n=2 est présenté dans la **figures II. 36**.

Nous utilisons la même procédure, on trouve l'équation de la constante d'élasticité effective :

$$E^{(2)} = \left(\frac{L-C}{L}\right)^2 E^{(1)} + \frac{2\left(\frac{L-C}{L}\right)\left(\frac{C}{L}\right)E_0E^{(1)}}{\left(\frac{L-C}{L}\right)E_0 + \left(\frac{C}{L}\right)E^{(1)}} + \left(\frac{C}{L}\right)^2 E_0 \tag{II. 102}$$

Avec la porosité exprimée dans l'équation (II.90).

**IV.2.2.2. Silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub>+air)**

Si nous utilisons le même modèle mais a la place du silicium nous utilisons le silicium oxydé **figure II. 37**, l'équation devient alors :

$$E_0^{(2)} = \left(\frac{L-C}{L}\right)^2 E_0^{(1)} + \frac{2\left(\frac{L-C}{L}\right)\left(\frac{C}{L}\right)E_0E_0^{(1)}}{\left(\frac{L-C}{L}\right)E_0 + \left(\frac{C}{L}\right)E_0^{(1)}} + \left(\frac{C}{L}\right)^2 E_0 \tag{II. 103}$$

**IV.2.2.3. Silicium poreux oxydé (Si + air + SiO<sub>2</sub>)**

Le modèle de Menger éponge pour n=2 du silicium poreux oxydé (si+SiO<sub>2</sub> + air) est représenté sur la **figure II.38**, l'équation du module de Young est alors,

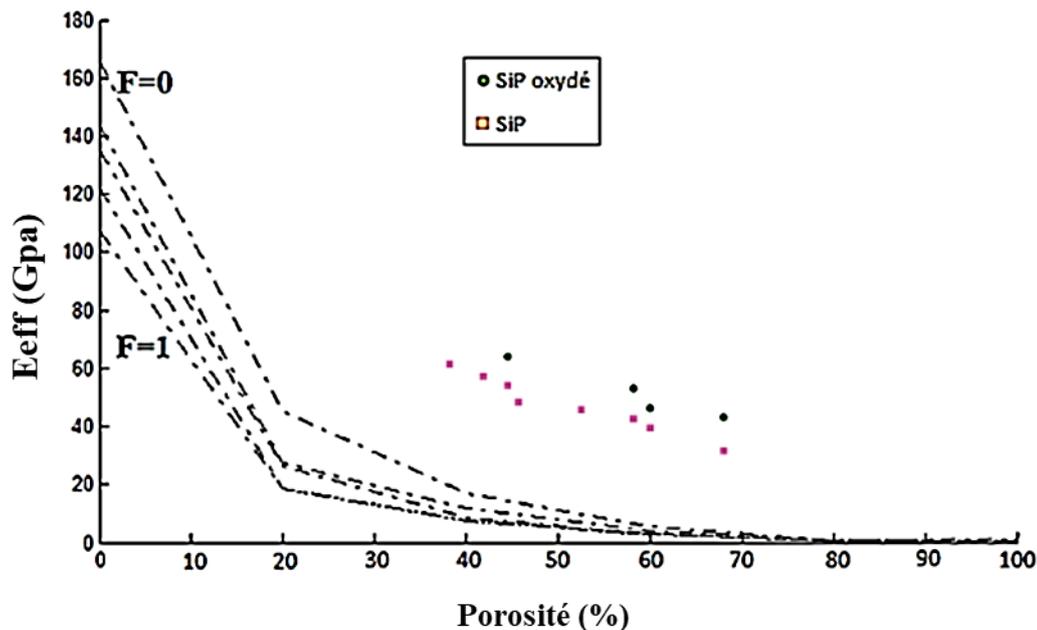
$$E^{(2)} = \left(\frac{L - C - 2C_2}{L}\right)^2 E_2^{(1)} + \frac{2 \left(\frac{L - C - 2C_2}{L}\right) \left(\frac{C - 2C_2}{L}\right) E_0 E_2^{(1)}}{\left(\frac{L - C - 2C_2}{L}\right) E_0 + \left(\frac{C - 2C_2}{L}\right) E_2^{(1)}} + \left(\frac{C - 2C_2}{L}\right)^2 E_0 \quad (\text{II. 104})$$

Avec :

$$E_2^{(1)} = 4 \left(\frac{C + 2C_2 - C}{2C + 4C_2}\right)^2 E_0^{(1)} + \frac{4 \left(\frac{C + 2C_2 - C}{2C + 4C_2}\right) \left(\frac{C}{C + 2C_2}\right) E_0 E_0^{(1)}}{2 \left(\frac{C + 2C_2 - C}{2C + 4C_2}\right) E_0 + \left(\frac{C}{C + 2C_2}\right) E_0^{(1)}} + \left(\frac{C}{C + 2C_2}\right)^2 E_0$$

Le degré d'oxydation F est définit dans l'équation (II.93).

Pour F=0 et 1 le modèle se compose de silicium et de vide (équation II.102) et le silicium oxydé et le vide (équation II.103), respectivement.



**Figure II. 47** .Module de Young effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle Menger éponge pour n=2).

La variation du module de Young effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation F, de silicium poreux non oxydé (F=0) jusqu'au silicium totalement oxydé (F=1) pour le model Menger éponge pour n=2 qui se compose de trois composantes l'air, l'oxyde de silicium qui est entouré par le silicium est représenté par la **FigureII.47**.

### IV.2.3. Le troisième modèle pour n=3

#### IV.2.3.1. Silicium poreux non oxydé (Si+ air)

La projection 2D de Menger éponge pour n=3, se compose de silicium et air, est présenté dans la **figures II.40**. L'équation de la constante d'élasticité effective :

$$E^{(3)} = \left(\frac{L-C}{L}\right)^2 E^{(2)} + \frac{2\left(\frac{L-C}{L}\right)\left(\frac{C}{L}\right)E_0 E^{(2)}}{\left(\frac{L-C}{L}\right)E_0 + \left(\frac{C}{L}\right)E^{(2)}} + \left(\frac{C}{L}\right)^2 E_0 \quad (\text{II. 105})$$

Avec la porosité du model Menger éponge pour n=3 est exprimé dans **l'équation (II.95)**

#### IV.2.3.2. Silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub>+air)

Si nous utilisons le même modèle mais a la place du silicium nous utilisons le silicium oxydé **figure II.41**, l'équation devient alors :

$$E_0^{(3)} = \left(\frac{L-C}{L}\right)^2 E_0^{(2)} + \frac{2\left(\frac{L-C}{L}\right)\left(\frac{C}{L}\right)E_0 E_0^{(2)}}{\left(\frac{L-C}{L}\right)E_0 + \left(\frac{C}{L}\right)E_0^{(2)}} + \left(\frac{C}{L}\right)^2 E_0 \quad (\text{II. 106})$$

#### IV.2.3.3. Silicium poreux oxydé (Si+air+SiO<sub>2</sub>)

Le silicium poreux oxydé se compose de trois composantes le silicium, le silicium oxydé et l'air le modèle est représenté dans la **figure II.42**.

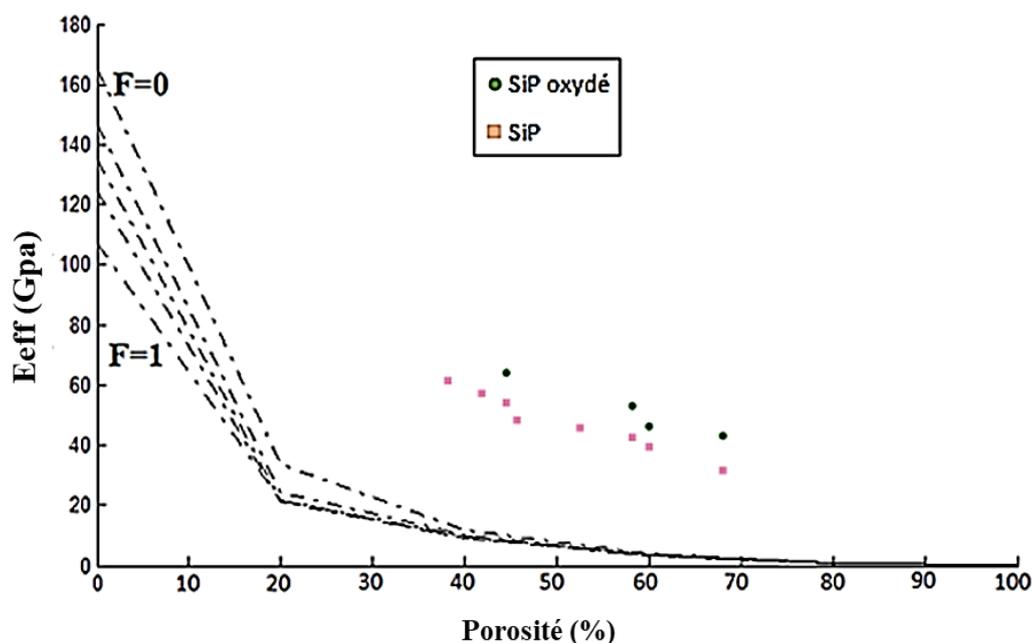
On utilise la même procédure que précédemment, l'équation du module de Young est alors,

$$E^{(3)} = \left(\frac{L-C-2C_2}{L}\right)^2 E_2^{(2)} + \frac{2\left(\frac{L-C-2C_2}{L}\right)\left(\frac{C-2C_2}{L}\right)E_0 E_2^{(2)}}{\left(\frac{L-C-2C_2}{L}\right)E_0 + \left(\frac{C-2C_2}{L}\right)E_2^{(2)}} + \left(\frac{C-2C_2}{L}\right)^2 E_0 \quad (\text{II. 107})$$

Avec :

$$E_2^{(2)} = 4\left(\frac{C+2C_2-C}{2C+4C_2}\right)^2 E_0^{(0)} + \frac{4\left(\frac{C+2C_2-C}{2C+4C_2}\right)\left(\frac{C}{C+2C_2}\right)E_0 E_0^{(0)}}{2\left(\frac{C+2C_2-C}{2C+4C_2}\right)E_0 + \left(\frac{C}{C+2C_2}\right)E_0^{(0)}} + \left(\frac{C}{C+2C_2}\right)^2 E_0$$

Où le degré d'oxydation F est définit dans l'**équation (II.98)**.



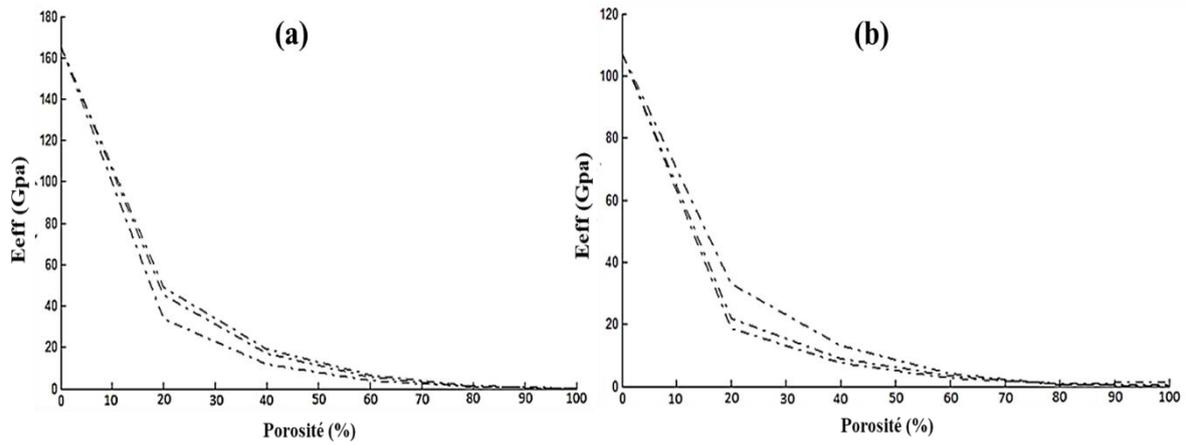
**Figure II. 48 .** Module de Young effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de  $F$  (modèle Menger éponge pour  $n=3$ ).

Les **Figures II. 48** illustrent la variation du module de Young effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation  $F$ , de silicium poreux non oxydé ( $F=0$ ) donné par l'**équation II.105** jusqu'au silicium poreux totalement oxydé ( $F=1$ ) donné par l'**équation II. 106**, pour le modèle Menger éponge pour  $n=3$  qui se compose de trois composantes ( $\text{Si} + \text{air} + \text{SiO}_2$ ).

Elles diminuent avec l'augmentation de la porosité. En outre, nous remarquons que le module du Young diminue avec l'augmentation du degré d'oxydation, du  $F=0$  pour silicium poreux non oxydé ( $\text{Si} + \text{air}$ ) au  $F=1$  pour le silicium poreux totalement oxydé ( $\text{SiO}_2 + \text{air}$ ). En raison de la modification de la taille des pores et formation d'une couche de  $\text{SiO}_2$  sur la surface intérieure de SiP qui le rend plus stable mécaniquement. On remarque que quand le degré d'oxydation est supérieur à 0.75 et une porosité supérieure à 20% nous obtenons des mêmes courbes que la courbe du silicium totalement oxydé pour le modèle de Menger éponge  $n=2$  et  $n=3$ .

En outre n'il y a pas un accord entre les courbes et nos valeurs expérimentales peut s'expliquer par le fait que le type du silicium est méso-poreux.

Les valeurs du module de Young effectives pour le modèle de Menger éponge (pour un, deux et trois étage) du silicium poreux non oxydé et oxydé sont illustrées sur les **figures II. 49**.



**Figure II. 49 .** Module de Young en fonction de la porosité du silicium poreux (a) non oxydé et (b) totalement oxydé pour les trois modes de Menger éponge.

Sur les **figures. II.49**, une comparaison entre les trois modèles est établie pour les modèles à deux phases ( $\text{Si} + \text{V}$ ) et ( $\text{SiO}_2 + \text{V}$ ), respectivement. On remarque que pour des porosités supérieures à 60% il reste que de l'air dans le matériau. Une solution est considérée pour stabiliser le matériau, est l'oxydation thermique du SiP.

### IV.3. Propriétés thermiques

#### IV.3.1. Le premier modèle pour $n=1$

##### IV.3.1.1. Silicium poreux non oxydé (Si + air)

Le modèle est représenté par la **figure II.29** et nous suivre la même procédure que précédemment, avec  $\lambda^{(0)} = \lambda_{\text{Si}} = 148 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $\lambda_0 = \lambda_{\text{air}} = 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , la conductivité thermique est donnée comme suit :

$$\lambda^{(1)} = \left(\frac{L-C}{L}\right)^2 \lambda^{(0)} + \frac{2\left(\frac{L-C}{L}\right)\left(\frac{C}{L}\right)\lambda_0\lambda^{(0)}}{\left(\frac{L-C}{L}\right)\lambda_0 + \left(\frac{C}{L}\right)\lambda^{(0)}} + \left(\frac{C}{L}\right)^2 \lambda_0 \quad (\text{II. 108})$$

$$\text{Avec : } P = 1 - \left(\frac{L^3 - 7C^3}{L^3}\right)$$

##### IV.3.1.2. Silicium poreux totalement oxydé ( $\text{SiO}_2 + \text{air}$ )

Si nous utilisons le même modèle mais à la place du silicium nous utilisons le silicium oxydé **figure II.33**, avec  $\lambda_0^{(0)} = \lambda_{\text{SiO}_2} = 1.4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$$\lambda_0^{(1)} = \left(\frac{L-C}{L}\right)^2 \lambda_0^{(0)} + \frac{2\left(\frac{L-C}{L}\right)\left(\frac{C}{L}\right)\lambda_0\lambda_0^{(0)}}{\left(\frac{L-C}{L}\right)\lambda_0 + \left(\frac{C}{L}\right)\lambda_0^{(0)}} + \left(\frac{C}{L}\right)^2 \lambda_0 \quad (\text{II. 109})$$

**IV.3.1.3. Silicium poreux oxydé (Si+air+SiO<sub>2</sub>)**

Le modèle est représenté dans la **figure II.34**, se compose de trois composantes (Si + air + SiO<sub>2</sub>), l'équation de la conductivité thermique est alors,

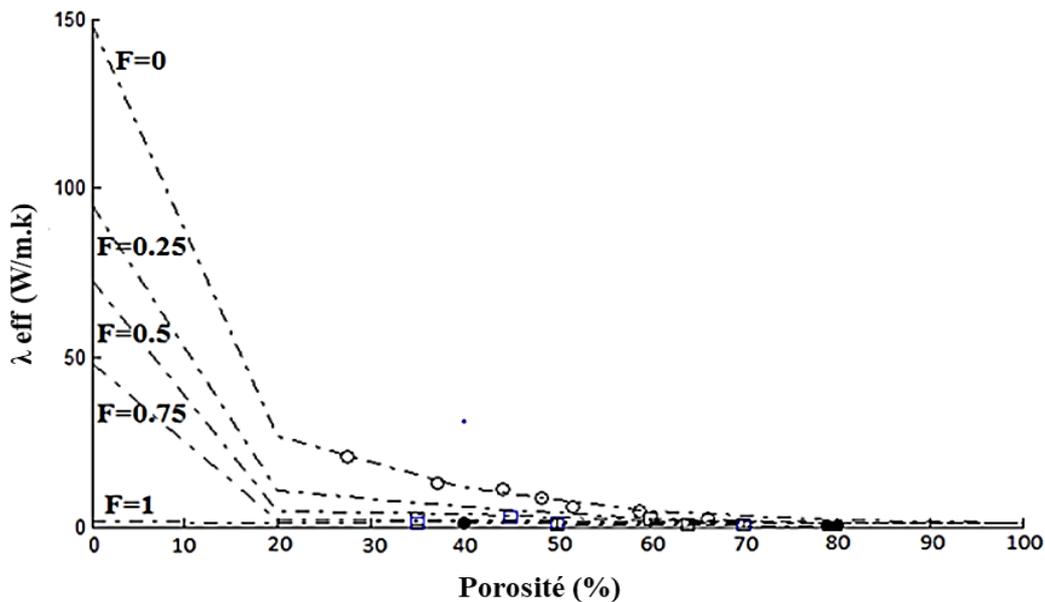
$$\lambda^{(1)} = \left(\frac{L - C - 2C_2}{L}\right)^2 \lambda^{(0)} + \frac{2 \left(\frac{L - C - 2C_2}{L}\right) \left(\frac{C - 2C_2}{L}\right) \lambda_2^{(1)} \lambda^{(0)}}{\left(\frac{L - C - 2C_2}{L}\right) \lambda_2^{(1)} + \left(\frac{C}{L}\right) \lambda^{(0)}} + \left(\frac{C - 2C_2}{L}\right)^2 \lambda_2^{(1)} \quad (\text{II.110})$$

Avec :

$$\lambda_2^{(1)} = \left(\frac{C + 2C_2 - C}{C + 2C_2}\right)^2 \lambda_0^{(0)} + \frac{2 \left(\frac{C + 2C_2 - C}{C + 2C_2}\right) \left(\frac{C}{C + 2C_2}\right) \lambda_0 \lambda_0^{(0)}}{\left(\frac{C + 2C_2 - C}{C + 2C_2}\right) \lambda_0 + \left(\frac{C}{C + 2C_2}\right) \lambda_0^{(0)}} + \left(\frac{C}{C + 2C_2}\right)^2 \lambda_0$$

Ou :  $x=C_2/C_1$  et

$$F = P \frac{36x + 72x^2 + 48x^3 - 1}{7}, 0 \leq F \leq 1$$



**Figure II. 50 .** Conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle Menger éponge n=1). Comparer avec les valeurs expérimentales :

- data [Dro 1995, Ges1997, Obr1997], □ data [Ges1997, Ben1997, Per 1999], ○ data [Wol 2006] et □ data [Dro 1995, Per 1999].

La variation de la conductivité thermique en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation F de F=0 (Si + air) jusqu'à F=1 (SiO<sub>2</sub>+ air) pour le model Menger éponge pour n=1 qui se compose de trois composante l'air, l'oxyde de silicium qui est entouré par le silicium est représenté par la **figure II.50**.

### IV.3.2. Le deuxième modèle pour n=2

#### IV.3.2.1. Silicium poreux non oxydé (Si + air)

La projection 2D de Menger éponge pour n=2 est présenté dans la **figures II. 36**.

Nous utilisons la même procédure, on trouve l'équation comme suit :

$$\lambda^{(2)} = \left(\frac{L-C}{L}\right)^2 \lambda^{(1)} + \frac{2\left(\frac{L-C}{L}\right)\left(\frac{C}{L}\right)\lambda_0\lambda^{(1)}}{\left(\frac{L-C}{L}\right)\lambda_0 + \left(\frac{C}{L}\right)\lambda^{(1)}} + \left(\frac{C}{L}\right)^2 \lambda_0 \quad (\text{II. 111})$$

Avec la porosité exprimée dans l'équation (II.90).

#### IV.3.2.2. Silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub>+air)

Si nous utilisons le même modèle mais à la place du silicium nous utilisons le silicium oxydé **figure II. 37**, l'équation devient alors :

$$\lambda_0^{(2)} = \left(\frac{L-C}{L}\right)^2 \lambda_0^{(1)} + \frac{2\left(\frac{L-C}{L}\right)\left(\frac{C}{L}\right)\lambda_0\lambda_0^{(1)}}{\left(\frac{L-C}{L}\right)\lambda_0 + \left(\frac{C}{L}\right)\lambda_0^{(1)}} + \left(\frac{C}{L}\right)^2 \lambda_0 \quad (\text{II. 112})$$

#### IV.3.2.3. Silicium poreux oxydé (Si + air + SiO<sub>2</sub>)

Le modèle de Menger éponge pour n=2 du silicium poreux oxydé (Si+SiO<sub>2</sub> + air) est représenté sur la **figure II.37**, l'équation du module de Young est alors,

$$\lambda^{(2)} = \left(\frac{L-C-2C_2}{L}\right)^2 \lambda_2^{(1)} + \frac{2\left(\frac{L-C-2C_2}{L}\right)\left(\frac{C-2C_2}{L}\right)\lambda_0\lambda_2^{(1)}}{\left(\frac{L-C-2C_2}{L}\right)\lambda_0 + \left(\frac{C-2C_2}{L}\right)\lambda_2^{(1)}} + \left(\frac{C-2C_2}{L}\right)^2 \lambda_0 \quad (\text{II. 113})$$

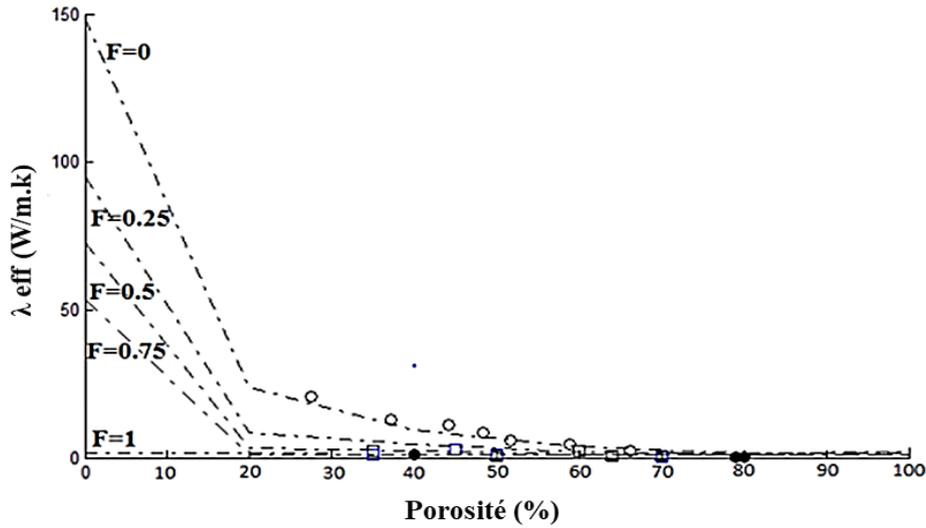
Avec :

$$\lambda_2^{(1)} = 4\left(\frac{C+2C_2-C}{2C+4C_2}\right)^2 \lambda_0^{(1)} + \frac{4\left(\frac{C+2C_2-C}{2C+4C_2}\right)\left(\frac{C}{C+2C_2}\right)\lambda_0\lambda_0^{(1)}}{2\left(\frac{C+2C_2-C}{2C+4C_2}\right)\lambda_0 + \left(\frac{C}{C+2C_2}\right)\lambda_0^{(1)}} + \left(\frac{C}{C+2C_2}\right)^2 \lambda_0$$

Le degré d'oxydation F est définit dans l'équation (II.93).

Pour F=0 et 1 le modèle se compose de deux composantes le silicium et du vide (**équation II.111**) et le silicium oxydé et le vide (**équation II.112**), respectivement.

La variation de la conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs du degré d'oxydation F, de silicium poreux non oxydé (F=0) jusqu'au silicium totalement oxydé (F=1) pour le model Menger éponge pour n=2 (Si + SiO<sub>2</sub> + air), est représenté par la **FigureII.51**.



**Figure II. 51 .** Conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle Menger éponge pour n=2). Comparaison avec les valeurs expérimentales : ● data [Dro 1995, Ges1997, Obr1997], □ data [Ges1997, Ben1997, Per1999], ○ data [Wol 2006] et □ data [Dro 1995, Per 1999].

**IV.3.3. Le troisième modèle pour n=3**

**IV.3.3.1. Silicium poreux non oxydé (Si+ air)**

La projection 2D de Menger éponge pour n=3, se compose de silicium et air, est présenté dans la figures II.40. L'équation de la conductivité thermique effective est :

$$\lambda^{(3)} = \left(\frac{L-C}{L}\right)^2 \lambda^{(2)} + \frac{2\left(\frac{L-C}{L}\right)\left(\frac{C}{L}\right)\lambda_0\lambda^{(2)}}{\left(\frac{L-C}{L}\right)\lambda_0 + \left(\frac{C}{L}\right)\lambda^{(2)}} + \left(\frac{C}{L}\right)^2 \lambda_0 \tag{II. 114}$$

Avec la porosité du model Menger éponge pour n=3 est exprimé dans l'équation (II.95).

**IV.3.3.2. Silicium poreux totalement oxydé (SiO<sub>2</sub>+air)**

Si nous utilisons le même modèle mais a la place du silicium nous utilisons le silicium oxydé figure II.41, l'équation devient alors :

$$\lambda_0^{(3)} = \left(\frac{L-C}{L}\right)^2 \lambda_0^{(2)} + \frac{2\left(\frac{L-C}{L}\right)\left(\frac{C}{L}\right)\lambda_0\lambda_0^{(2)}}{\left(\frac{L-C}{L}\right)\lambda_0 + \left(\frac{C}{L}\right)\lambda_0^{(2)}} + \left(\frac{C}{L}\right)^2 \lambda_0 \tag{II. 115}$$

**IV.1.3.3. Silicium poreux oxydé (Si+air+SiO<sub>2</sub>)**

Le silicium poreux oxydé se compose de trois composantes le silicium, le silicium oxydé et l'air le modèle est représenté dans la **figure II.42**.

On utilise la même procédure que précédemment, l'équation de la conductivité thermique est alors,

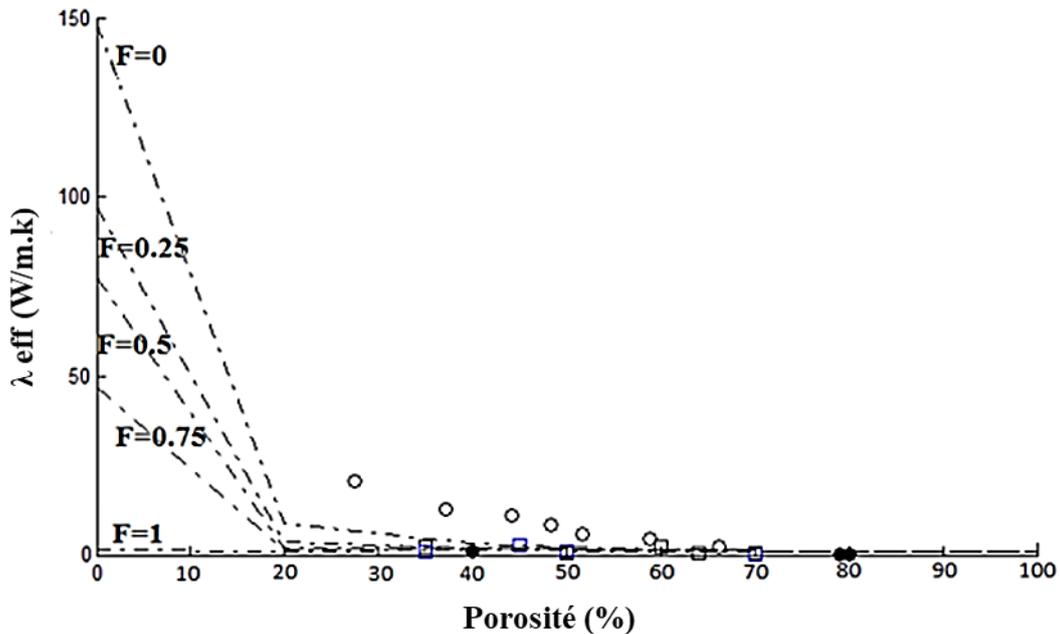
$$\lambda^{(3)} = \left(\frac{L - C - 2C_2}{L}\right)^2 \lambda_2^{(2)} + \frac{2 \left(\frac{L - C - 2C_2}{L}\right) \left(\frac{C - 2C_2}{L}\right) \lambda_0 \lambda_2^{(2)}}{\left(\frac{L - C - 2C_2}{L}\right) \lambda_0 + \left(\frac{C - 2C_2}{L}\right) \lambda_2^{(2)}} + \left(\frac{C - 2C_2}{L}\right)^2 \lambda_0 \quad (\text{II. 116})$$

Avec :

$$\lambda_2^{(2)} = 4 \left(\frac{C + 2C_2 - C}{2C + 4C_2}\right)^2 \lambda_0^{(0)} + \frac{4 \left(\frac{C + 2C_2 - C}{2C + 4C_2}\right) \left(\frac{C}{C + 2C_2}\right) \lambda_0 \lambda_0^{(0)}}{2 \left(\frac{C + 2C_2 - C}{2C + 4C_2}\right) \lambda_0 + \left(\frac{C}{C + 2C_2}\right) \lambda_0^{(0)}} + \left(\frac{C}{C + 2C_2}\right)^2 \lambda_0$$

Où le degré d'oxydation F est définit dans l'équation (II.98).

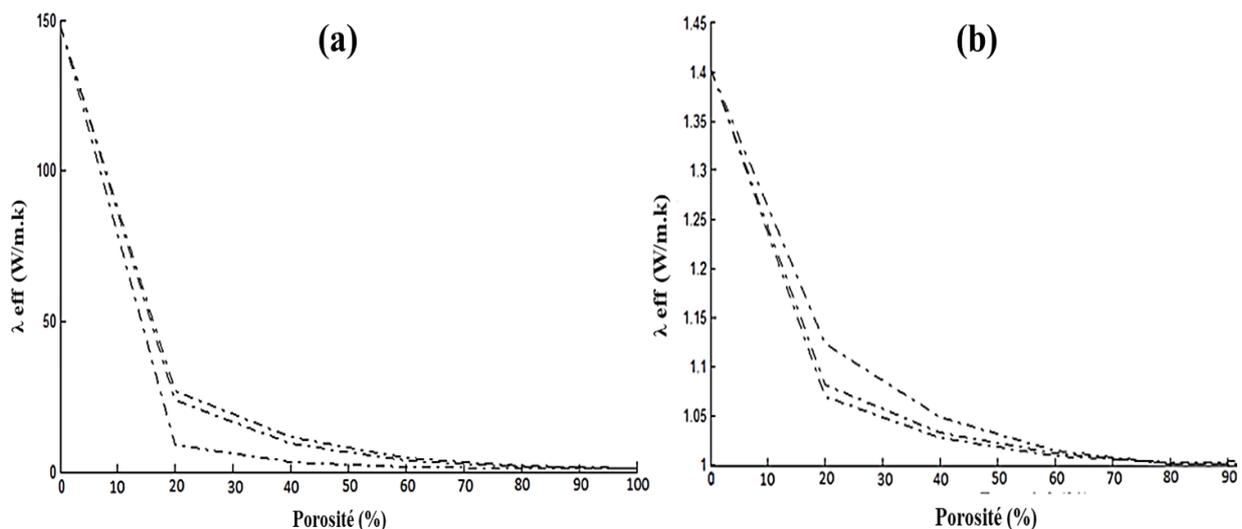
La **Figures II. 52** illustre la variation de la conductivité thermique effective en fonction de la porosité du modèle de Menger éponge (n=3) pour différentes valeurs du degré d'oxydation F, de silicium poreux non oxydé (F=0) donné par l'équation II.114 jusqu'au silicium poreux totalement oxydé (F=1) donné par l'équation II. 115.



**Figure II. 52 .** Conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle Menger éponge pour n=3). Comparaison avec les valeurs expérimentales : ● data [Dro 1995, Ges1997, Obr1997], □ data [Ges1997, Ben1997, Per 1999], ○ data [Wol 2006] et □ data [Dro 1995, Per 1999].

Les valeurs de la conductivité thermique effectives pour le modèle de Menger éponge (pour un, deux et trois étage) du silicium poreux non oxydé et oxydé sont illustrées sur les **figures II. (50-52)**. Elles diminuent avec l'augmentation de la porosité. En outre, nous remarquons que la conductivité thermique diminue avec l'augmentation du degré d'oxydation, du  $F=0$  pour silicium poreux non oxydé (Si + air) au  $F=1$  pour le silicium poreux totalement oxydé ( $\text{SiO}_2$ + air). ainsi nous observons que pour une porosité supérieure à 60% toutes les courbes se coïncident dans les mêmes valeurs quel que soit le degré d'oxydation, on peut l'expliquer qu'il ne reste que de l'air dans le matériau.

Sur les **figures. II. 53**, une comparaison entre les trois modèles est établie pour les modèles à deux phases (Si + air) et ( $\text{SiO}_2$  + air), respectivement. On remarque que pour des porosités supérieures à 80% il reste que de l'air dans le matériau pour les trois modèles du silicium non oxydé (Si+ Air). Ainsi pour les modèles totalement oxydé ( $\text{SiO}_2$ + air), la porosité supérieure est 80%. Une solution est considérée pour stabiliser le matériau, est l'oxydation thermique du SiP.



**Figure II. 53 .** Conductivité thermique en fonction de la porosité du silicium poreux (a) non oxydé et (b) totalement oxydé pour les trois modes de Menger éponge.

On comparant notre modèle série-parallèle, modèle de n étage et le Menger éponge nous remarquons qu'il y a un accord entre les courbes et les valeurs expérimentales. Ainsi nous observons que nos valeurs expérimentales de la caractérisation mécanique (module de Young) du silicium méso-poreux réalisé par une gravure électrochimique d'un wafer de silicium fortement dopé  $P^{++}$  s'accorde avec le modèle série-parallèle.

D'après la modélisation du modèle de Menger éponge nous illustrons que ce modèle s'applique pour le diélectrique et thermique. Mais d'après les résultats trouvés on constate que le Menger éponge ne s'applique pas pour les caractérisations mécaniques du silicium poreux non oxydé ou totalement oxydé quelque soit son type.

---

## Conclusion

---

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'ensemble des méthodes analytiques telles que le série-parallèle basé sur le modèle de Vachon et Cran ainsi que le modèle de Menger éponge pour évaluer les différentes caractérisations (thermiques, électriques et mécaniques) en comparaisant avec nos résultats expérimentaux de la caractérisation mécanique obtenues par nanoindentation.

Le développement de ces modèles doit tenir compte de l'importance de certains paramètres sur les propriétés du silicium poreux (Permittivité diélectrique, conductivité thermique et le module de Young) tels que l'organisation de la structure poreuse, la forme et la taille des pores et le degré d'oxydation. L'oxydation du silicium poreux augmente sensiblement la stabilité des couches de silicium poreux et permet de garantir une meilleure tenue mécanique.

## *Références Bibliographiques*

---

- [Ada1995] M. Adam, Z.J. Horvath, I. Barsony, L. Szolgyemy, E. Vazsonyi, V.V. Tuyen Thin Solid Films, 255 (1995), 266.
- [Ama1996] G. Amato et V. Bullara et N. Brunetto et L. Boarino Drying of porous silicon, a Raman electron microscopy, and photoluminescence study, Thin Solid Films, Vol 276, (1996), 204-207.
- [Adl1996] P. M. Adler, J. Hydrol. 187, (1996), 195
- [Ast2000] E.V. Astrova, V.A. Tolmachev, Mat. Sci. Eng. B, 69/70 (2000), 142.
- [Bad1993] P.A. Badoz, D. Bensahel, G. Bomchil, F. Ferrieu, A. Halimaoui, P. Perret, J.L. Regolini, I. Sagnes, G. Vincent Mater. Res. Sco. Symp. Proc, 283 (1993), 97.
- [Ben1997] Benedetto G., Boarino L., Spagnolo R. Evaluation of thermal conductivity of porous silicon by photoacoustic method, Appl. Phys. A, Vol 64, (1997), 155-159.
- [Cho2004] W. Cho et al, journal of Non-crystalline Solids 350, (2004), 336-344.
- [Cra1977] Crane, R. A.; Vachon, R. I. A. Prediction of the bounds on the effective thermal conductivity of granular materials. Int. J. Heat Mass Transfer, 20, (1977), 711–723.
- [Dro1995] Drost A., Steiner P., Moser H. and Lang W. Thermal conductivity of porous silicon, Sens. & Mater, Vol 7, (1995) ,111-120.
- [Fak2018] S.Fakiri, A. Montagne, K. Rahmoun, A. Iost, K. Ziouche, Mechanical properties of porous silicon and oxidized porous silicon by nanoindentation technique, Materials Science & Engineering A, 711, (2018), 470-475.

- [Gal1998] P.V. Galiy, T.I. Lesiv, L.S. Monastyrskii, T.M. Nenchuk, I.B. Olenych, *Thin Solid Films*, 318 (1998), 113.
- [Ges1997] J. Gesele, J. Linsmieier, V. Drach, J. Fricke, R. Arens-Fischer, *J. Phys.*, Vol 30, (1997), 2911-2916.
- [Hru1993] L.W. Hrubesh, L.E. Keene, V.R. Latorre *J. Mater. Res*, 8 (1993), p. 1736.
- [Lab1998] S. Labbé-Lavigne, S. Barret, F. Garet, L. Duvillaret, J.L. Coutaz *J. Appl. Phys*, 83 (1998), 6007.
- [Lag1993] A. Lagoubi, Thèse de Doctorat, Univ. Paris XI, Centre Orsay, (1993).
- [Lon1996] A. Loni, L.T. Canham, M.G. Berger, R. Arens-Fischer, H. Munder, H. Luth, H.F. Arrand, T.M. Benson *Thin Solid Films*, 276 (1996), 143.
- [Lou1990] L. Louis, C. J. Pereira *Chem. Eng. Sci.* 45, (1990), 2027.
- [May2006] H. Mayama, K. Tsujii, *J. Chem. Phys.* 125, (2006), 124706.
- [Nic2003] Nicolas Tessier. Doyen, Etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles, thèse de doctorat d'état de l'université de Limoges, (2003).
- [Obr1997] Obraztsov A. N., Timoshenko V. Yu., Okushi H., Watanabe H. *Photoacoustic spectroscopy of porous silicon*, *Semiconductors*, Vol 31, (1997), 534-536.
- [Oh2012] T-S. Oh; Y. S. Tokpanov; Y. Hao; W. Jung; S. M. Haile, Determination of optical and microstructural parameters of ceria films. *J. Appl. Phys.*, 112, (2012), 103535.
- [Pan2005] L. K. Pan; C. Q. Sun; C. M. Li, Estimating the extent of surface oxidation by measuring the porosity dependent dielectrics of oxygenated porous silicon. *Appl. Surf. Sci.*, 240, (2005), 19–23.
- [Per1999] S. Périchon, V. Lysenko, Ph. Roussel, Remaki, B., Champagnon, B. D. Barbier, Technology and micro-Raman Characterization of thick mesoporous silicon layers for thermal effect microsystems. *Proceeding of Eurosensor XIII*, The Hague, (1999), 199-200.
- [Pic1993] C. Pickering et L.T. Canham et D. Brumhead, Spectroscopic ellipsometry characterization of light-emitting porous silicon structure, *Appl. Surf. Sci.*, Vol 63, (1993), 22-26.

- [Pon1997] E.A. Ponomarev, S. Bastide, Q.N. Lê, D. Sarti, C. Lévy-Clément, Proc. 14th EPSE, Barcelona, Spain, H.S Stephens ans Ass. Publishers, Bedford, U.K. 732, (1997).
- [Rah2007] K. Rahmoun, Propriétés mécaniques du silicium poreux, thèse de doctorat d'état de l'université de Tlemcen, (2007).
- [Rah2008] K. Rahmoun, Z. Fekih, F.Z. Otmani, C. Mathieu, N.E. Chabane Sari, Elastic properties of nanomaterials based on porous silicon, Phys. Chem. News 41 , (2008), 61-65.
- [Rah2014] K. Rahmoun, S. Fakiri, Modeling to Predict Effective Dielectric Constant of Porous Silicon Low-Dielectric-constant Thin Films, Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication, 47:5, (2014), 348-355,
- [Si2001] J.J. Si, H. Ono, K. Uchida, S. Nozaki, H. Morisaki Appl. Phys. Lett, 79 , (2001), 3140.
- [Spr1967] G. S. Springer and S. W. Tsai. Thermal conductivities of unidirectional materials. Journal of Composite Materials, 1(2) : (1967), 166–173.
- [Tan2007] Y. N. Tang, B. M. Yu, Y. F. Hu, J. C. Cai, Y. J. Feng, P. A Xu, selfsimilarity model for dielectric constant of porous ultra-low-k dielectrics. J. Phys. D, 40, (2007), 5377.
- [Tho1990] J. F. Thovert, F. Wary, P. M. Adler, J. Appl. Phys. 68 , (1990), 3872.
- [Wol2006] A. Wolf, R. Brendel, Thermal conductivity of sintered porous silicon films, Thin Solid Films 513, (2006), 385 – 390.
- [Xia2000] X. Xiao, S. Reinhard, G. Ruan, R. Song, T. Otta, T. Gessner, Modelling and simulation for dielectric constant of aerogel, Microelectron. Eng. 54, (2000), 295.
- [1] <http://dictionnaire.sensagent.leparisien.fr/Module%20de%20Young/fr-fr/>
- [2] [https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89ponge\\_de\\_Menger](https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89ponge_de_Menger)

---

---

# *Elaboration et caractérisation Mécanique du silicium poreux*

## Introduction

---

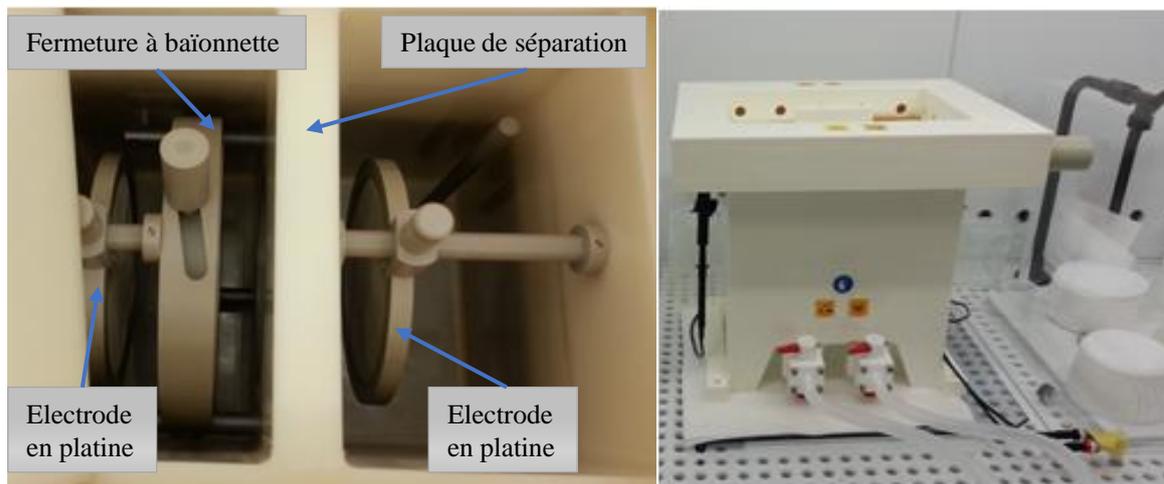
Le silicium poreux (SiP) trouve un grand intérêt notamment pour ses propriétés thermiques et diélectriques dans plusieurs applications comme la fabrication de microsystèmes ou de micro-capteurs. Plusieurs applications nécessitant une forte porosité donc une instabilité du matériau ont amené les chercheurs à étudier ses caractéristiques mécaniques [rah2007]. Les caractéristiques mécaniques des couches de SiP jouent un rôle important pour la fabrication des microsystèmes et microcapteurs [Zio2010]. De manière générale, le silicium méso poreux, qui nous intéresse, est obtenu par gravure électrochimique de silicium fortement dopé P<sup>++</sup>. La forme micro-structurée obtenue a une porosité qui influe fortement sur les propriétés mécaniques de la couche SiP. Pour garantir de bonnes tenues mécaniques, une solution consiste à oxyder la couche de SiP.

Ce chapitre est donc consacré à la fabrication et la caractérisation du silicium poreux. En première partie nous présentons le procédé technologique développé pour la fabrication du silicium méso-poreux et les caractérisations morphologiques. Nous nous intéresserons ensuite aux propriétés mécaniques obtenues par nano-indentation à l'aide d'un pénétrateur Berkovich en diamant afin de déterminer la dureté et le module de Young pour les couches et multicouches obtenues du silicium oxydé et non oxydé.

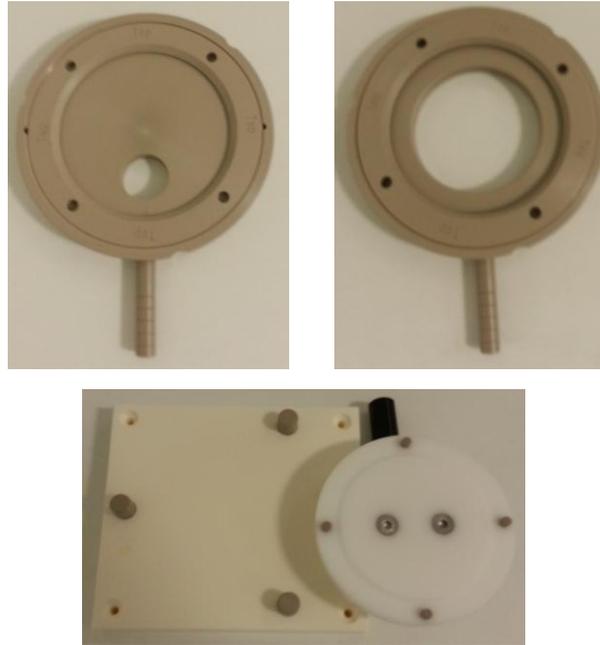
## I. Elaboration du silicium poreux

### I.1. Dispositif expérimental

L'élaboration des couches de silicium poreux (SiP) est réalisée dans l'Institut IEMN de l'université de Lille. Le wafer de silicium fortement dopé  $P^{++}$  est mis en contact avec l'électrolyte d'acide fluorhydrique (HF 50%) diluée à l'éthanol  $C_2H_5OH$  et l'eau désionisée (eau DI)  $H_2O$  Di. La cellule d'anodisation utilisée pour élaborer nos couches de silicium poreux est une cellule à double réservoir fabriquée par une firme allemande AMMT (**Figure III. 1**), avec un Galvanostat, permettant d'imposer le courant entre les deux électrodes. La cellule est constituée de deux demi-réservoirs en polypropylène et peut contenir 5 litres de solution aqueuse, remplis d'électrolyte (HF/  $C_2H_5OH$ /  $H_2O$  DI) séparés entre eux par le wafer, qui est mis dans le porteur d'échantillon et serré avec des joints toriques en Viton, accordé de support spécifique permettant de réaliser des petites surfaces de SiP ( $4.5\text{ cm}^2$ ) qui permettant de réaliser jusqu'à 5 échantillons, ainsi que de grandes surfaces ( $6.5\text{ cm}^2$ ) (les deux faces du wafer sont exposées à l'électrolyte) (**Figure III. 2**). Les deux électrodes sont en platine inattaquable par HF. Ils sont placés à l'extrémité de chaque demi-réservoir. L'ensemble des appareils est placé sous la hotte pour assurer l'évacuation fluorhydrique. L'élaboration des couches de silicium poreux se fait à température ambiante.



**Figure III. 1.** Photo de la cellule double réservoir AMMT



**Figure III. 2.** Porteurs d'échantillon utilisé pour les différentes réalisations

L'attaque électrochimique dépend de plusieurs paramètres comme la concentration d'électrolyte, densité de courant, la nature de substrat :

- L'électrolyte : il est composé de HF (50%) de H<sub>2</sub>O et d'éthanol. ce dernier a un rôle très important pour l'augmentation de la mouillabilité de la surface, l'homogénéité du SiP et l'évacuation des bulles de l'hydrogène accompagnant la formation du SiP. Il est possible d'ajouter un faible pourcentage d'acide acétique pour réduire la rugosité et augmenter l'uniformité des couches poreuses, ainsi pour augmenter la vitesse de gravure. Aussi on peut remplacer une partie de l'éthanol par le glycérol (98%) pour augmenter la viscosité de l'électrolyte.
- Densité de courant : la gravure est effectuée soit par contrôle de tension ou de courant mais il est préférable d'utiliser le courant car on peut mieux contrôler la porosité et l'épaisseur et aussi la vitesse de gravure. On utilise un galvanostat comme source de courant, qui est lié à la cellule d'anodisation, qui permet d'imposer la valeur du courant et même de faire varier lors de la fabrication du silicium poreux.

## I.2. Conditions d'anodisation

### I.2.1. Choix du substrat

Le silicium poreux est obtenu par gravure électrochimique locale d'un wafer de silicium fortement dopé P<sup>++</sup> de résistivité  $\rho=0.01\pm 0.001 \text{ } \Omega.\text{cm}$ , d'épaisseur  $380\pm 25 \text{ } \mu\text{m}$  et d'orientation (100). Les wafer utilisés sont fournis par la société Siltronix.

### I.2.2. Nettoyage du substrat

Avant la procédure de l'anodisation électronique un nettoyage du substrat est obligatoire pour s'assurer d'un excellent état de surface. Le wafer est trempé dans une solution « piranha » mélange de  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 4 : 1$  jusqu'à la fin du bullage lié à la réaction chimique. On remarque que ce mélange est exothermique. Parfois pour accélérer la réaction on chauffe légèrement. Ensuite la désoxydation par HF (50%) pendant 5 min. et le rinçage par l'eau dés ionisée et le séchage à l'aide d'une soufflerie de  $\text{N}_2$  est fait.

## II. Caractérisation morphologique

### II.1. La porosité du silicium poreux

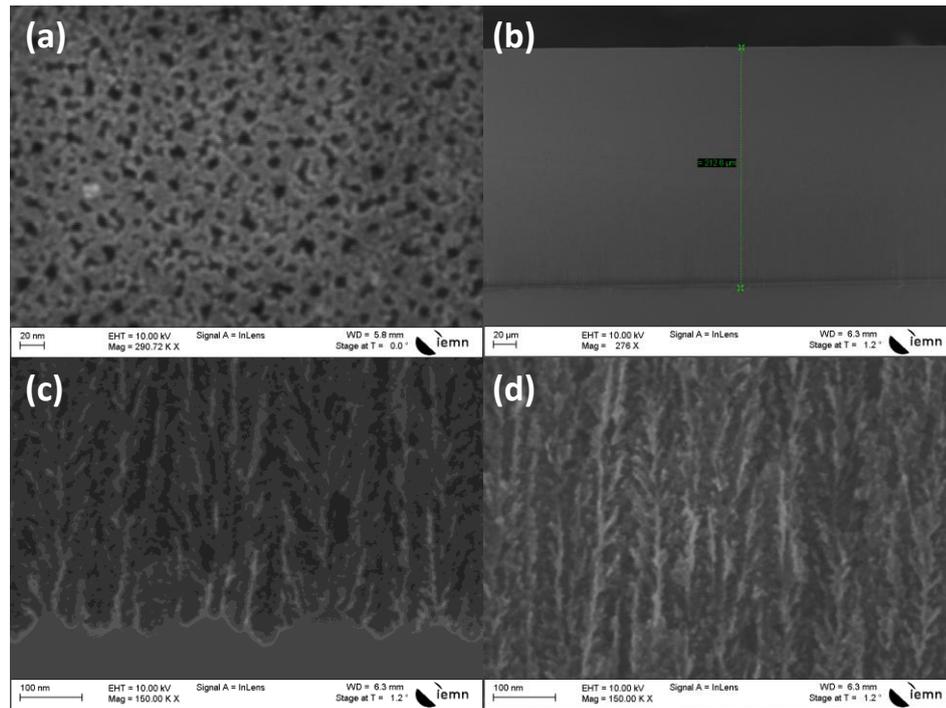
L'un des paramètres les plus importants du silicium poreux est le pourcentage de porosité qui est déterminé par la méthode gravimétrique [Bha2006, Wol2006]. La relation suivante donne :

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (\text{III. 1})$$

Avec  $m_1$  la masse de l'échantillon avant l'anodisation,  $m_2$  après électrolyse, et  $m_3$  après élimination de la couche poreuse avec une solution basique ( $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O} : 5\text{g}-50\text{ml}$ ).

Les mesures sont effectuées à l'aide d'une microbalance à une précision de  $10^{-4}\text{mg}$ . La morphologie et l'épaisseur du SiP sont caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB).

La **figure III. 3**, présente plusieurs photographies réalisées par le MEB du SiP après une anodisation d'une heure avec une densité de courant  $80 \text{ mA/cm}^2$ . Celles-ci permettent d'observer la morphologie et la surface du SiP. Avec ces paramètres d'anodisation le diamètre moyen des pores est de l'ordre de  $15 \text{ nm}$  (**figure III. 3.a**). La **figure III. 3. b** montre que l'épaisseur de la couche poreuse est environ  $200\mu\text{m}$  et les **figure III. 3. c** et **3.d** montrent la structuration colonnaire du silicium méso poreux.



**Figure III. 3.** Photographies réalisées au Microscope Electronique à Balayage d'une couche de SiP à 68% ((a) de surface et (b), (c) et (d) de la tranche).

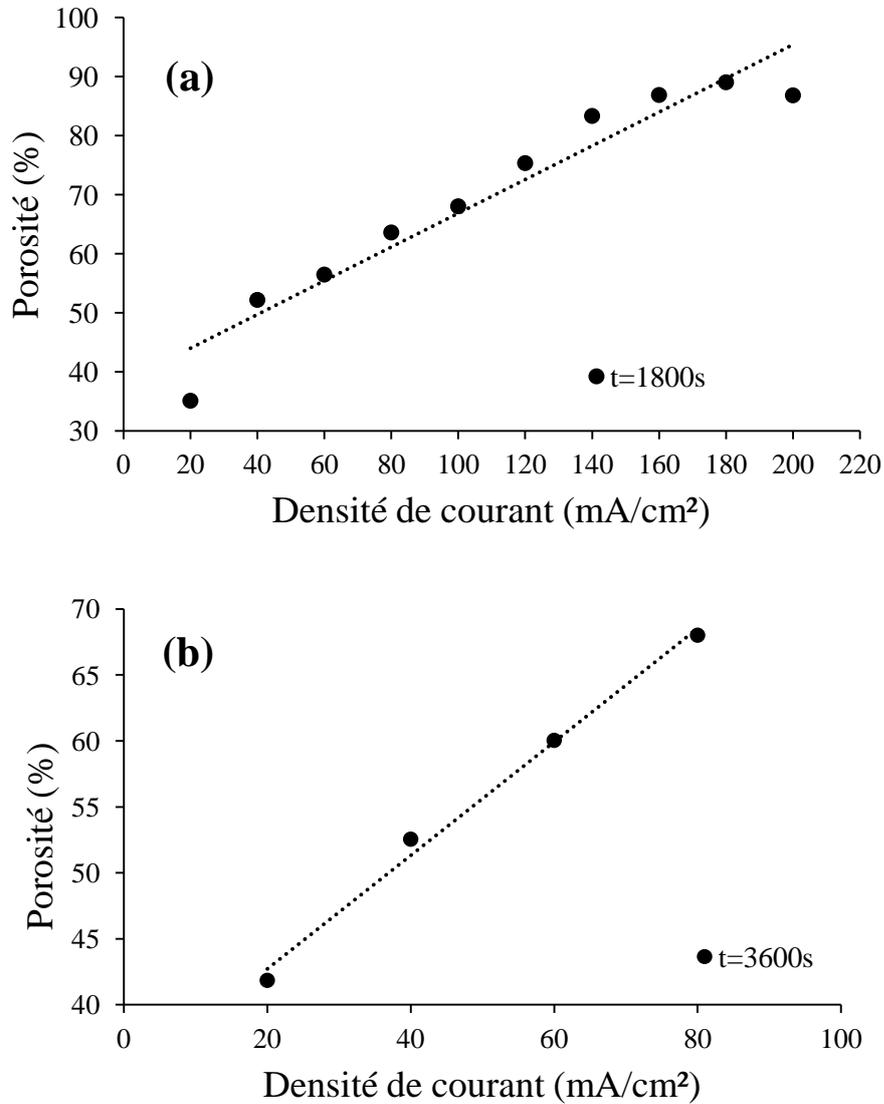
#### a) Influence de la densité de courant sur la porosité

La **figure III. 4** montre l'évolution de la porosité en fonction de la densité de courant pour un électrolyte composée de 27% d'HF, 35% d'éthanol et 38% d'eau Di, pour un temps d'anodisation fixé 30min (**figure III. 4.a**) et 60min (**figure III. 4.b**).

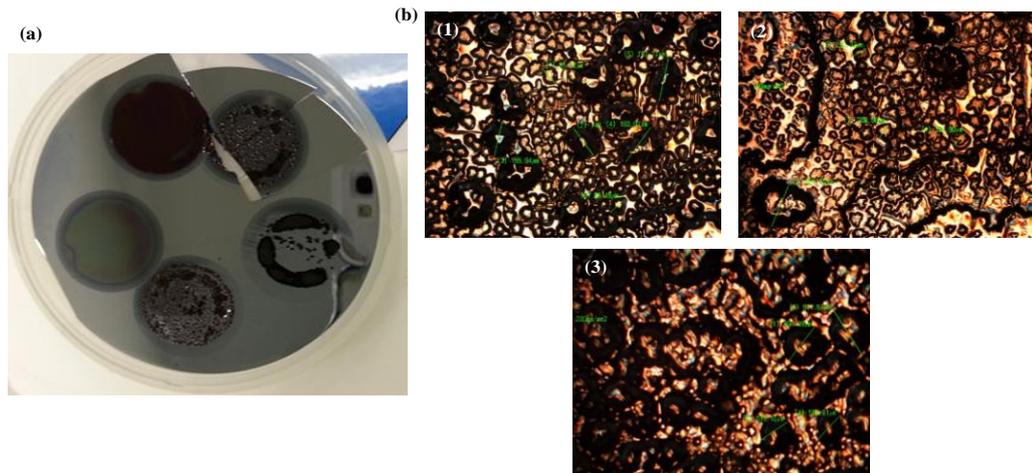
On faisant varier différents paramètres tel que la densité de courant avec le temps d'anodisation fixé qui n'a pas une influence sur la porosité mais joue un rôle très important sur l'épaisseur de la couche poreuse, on remarque une augmentation de la porosité avec l'augmentation de la densité de courant. Ainsi aux faibles densités de courant ( $20\text{mA/cm}^2$ ) la porosité est d'environ 35% alors qu'aux fortes densités de courant ( $100\text{mA/cm}^2$ ) la porosité est supérieure de 60%.

La **figure III.5** représente des couches poreuses réalisées à des fortes densités de courant ( $120, 140, 160, 180$  et  $200\text{mA/cm}^2$ ) pour un temps d'anodisation égal 1800s. On observe que pour une densité de courant supérieur à  $100\text{mA/cm}^2$  et un temps de 1800s (une porosité supérieur à 60%), il y a une faible tenue mécanique des couches du silicium poreux (**figure III.5.a**). En effet, on observe des craquements due au l'électropolissage [**Zha1989**].

Pour obtenir une meilleure vue, nous avons effectué une observation à l'aide d'un microscope les couches du silicium poreux après élimination de la couche poreuse. On remarque des traces de pore sur le substrat de silicium ([figure III.5.b](#)).



**Figure III. 4.** Porosité en fonction de la densité de courant pour un temps d'anodisation : (a) 30min et (b) 60min.

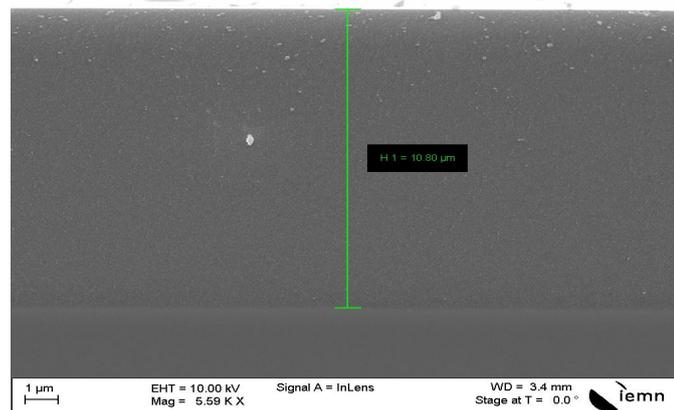


**Figure III. 5.** (a) Réalisation des couches poreuses de différentes densité de courant de  $120\text{mA}/\text{cm}^2$  à  $200\text{mA}/\text{cm}^2$  (pas= $20\text{mA}/\text{cm}^2$ ). (b) photographies réalisées au microscope : (1) pour  $J=160\text{mA}/\text{cm}^2$ , (2) pour  $J=180\text{mA}/\text{cm}^2$  et (3) pour  $J=200\text{mA}/\text{cm}^2$ .

## II.2. L'épaisseur des couches du silicium poreux

La couche poreuse formée au cours de l'anodisation est proportionnelle à la densité de courant injecté et le temps d'anodisation. La mesure de l'épaisseur de la couche poreuse du silicium se fait par deux méthodes différentes :

➤ MEB, l'épaisseur se mesure directement sur l'image prise en volume de l'échantillon. (**Figure III. 6**)



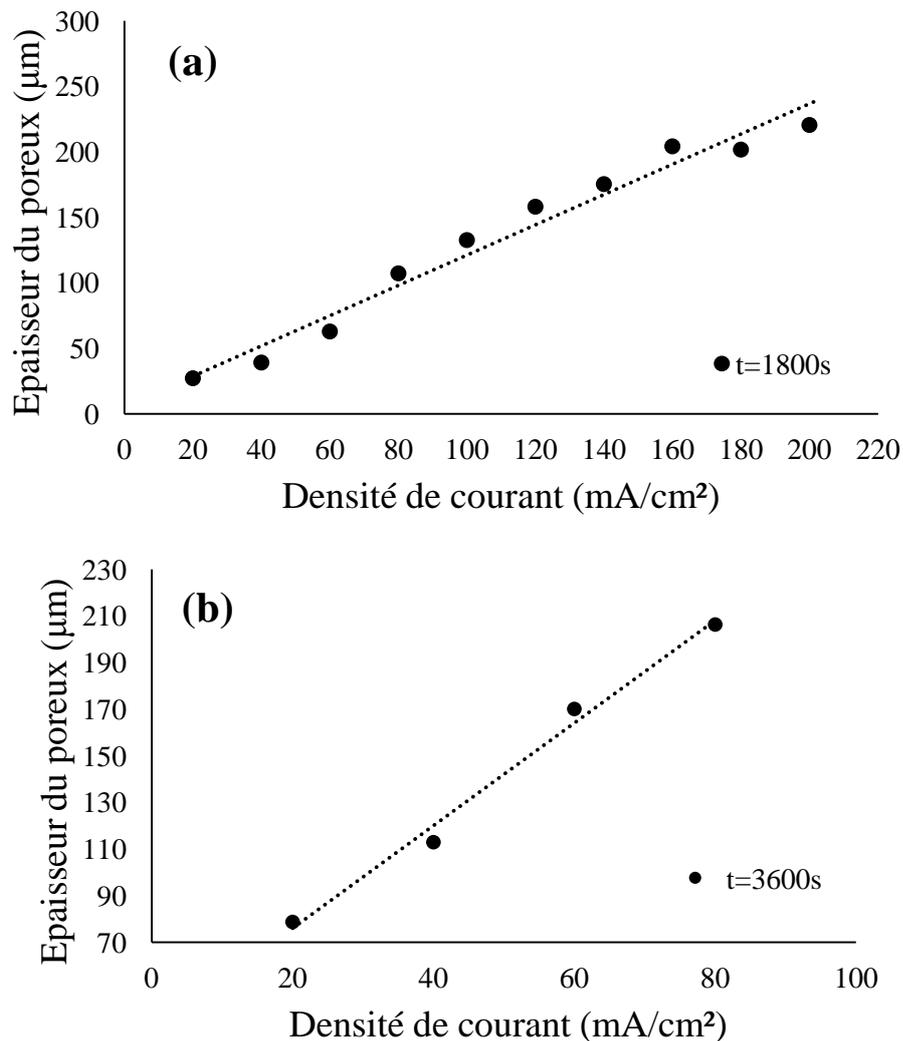
**Figure III. 6.** Mesure au MEB l'épaisseur du SiP réalisé sur du silicium type  $P^{++}$ , 10 mn d'anodisation.

➤ Profilomètre, à l'aide d'un point on peut mesurer l'épaisseur de la couche poreuse qui est la différence entre l'épaisseur du substrat après formation de la couche du silicium poreux et sans la couche poreuse qui était éliminée par la soude (NaOH). Mais

l'inconvénient de cette méthode ne nous donne pas des valeurs précises à cause du changement d'état de la surface du silicium poreux qui peut provoquer des pertes d'épaisseur du wafer et aussi l'état de la surface après élimination de la couche poreuse.

a) **Influence de la densité de courant sur l'épaisseur des couches de silicium poreux**

La **figure III.7** montre l'évolution de l'épaisseur du silicium poreux en fonction de la densité de courant pour un électrolyte composé de 27% d'HF, 35% d'éthanol et 38% d'eau Di, pour un temps d'anodisation constant.

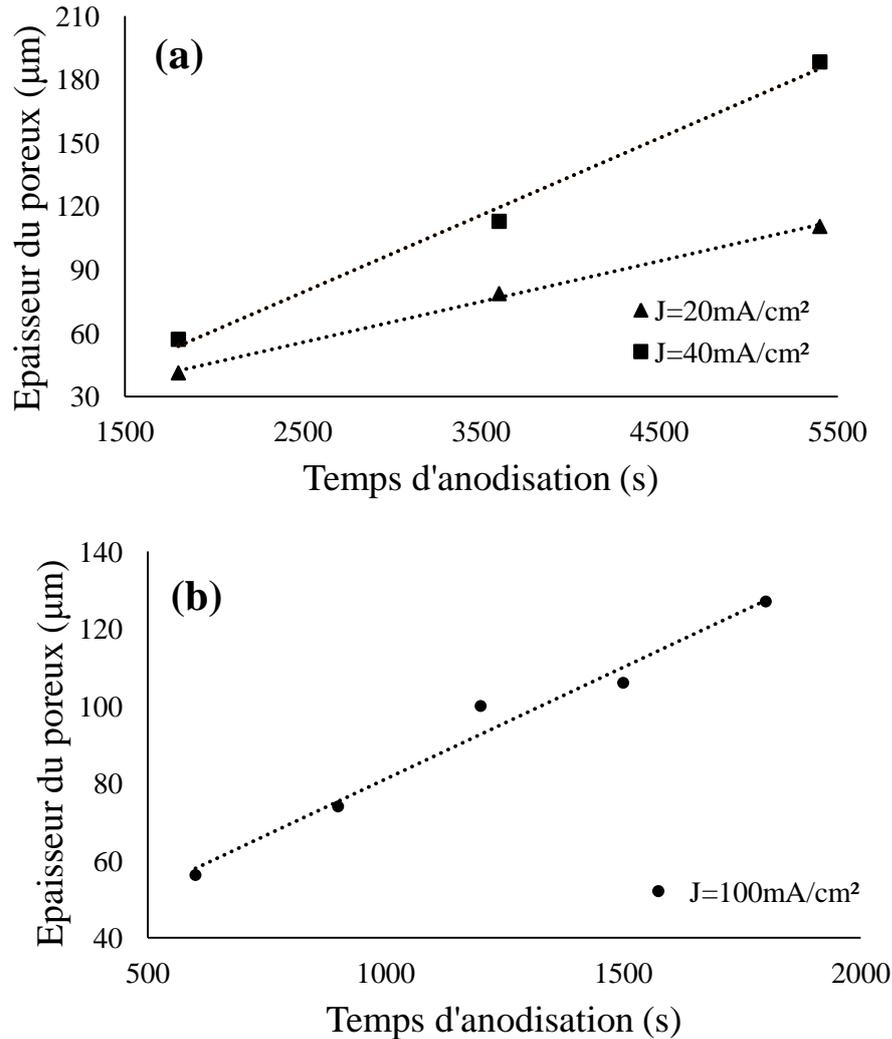


**Figure III. 7.** Epaisseur du silicium poreux en fonction de la densité de courant pour un temps d'anodisation : (a) 30min et (b) 60min.

Il apparaît que l'épaisseur augmente sensiblement avec la densité de courant. Cependant, au-delà d'une densité de 200mA/cm² les couches poreuses obtenues sont très fragiles et très difficiles à manipuler pour mesurer l'épaisseur.

**b) Influence du temps d'anodisation sur l'épaisseur des couches de silicium poreux**

Dans cette partie on fait varier le temps d'anodisation pour une densité de courant constante, dans un électrolyte donné précédemment, et on mesure l'épaisseur de la couche du silicium poreux. On remarque l'évolution linéaire de l'épaisseur en fonction du temps d'anodisation (**Figure III.8**).

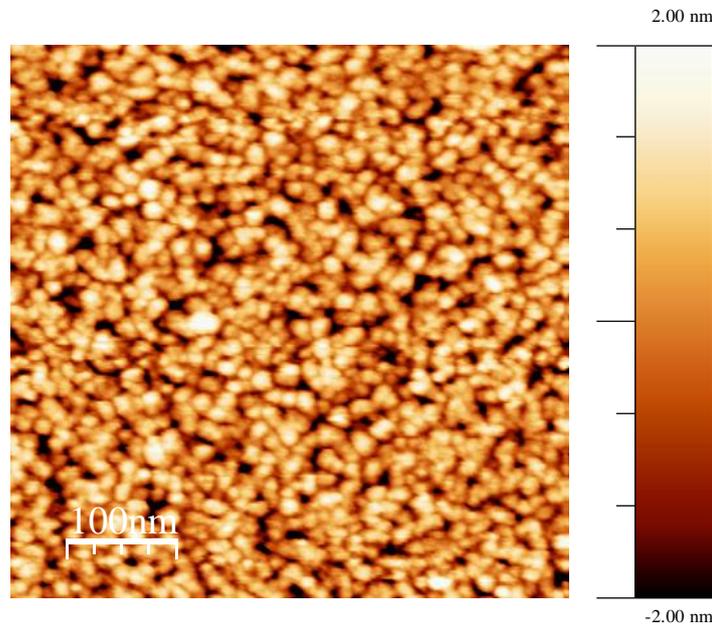


**Figure III. 8.** Epaisseur du silicium poreux en fonction du temps d'anodisation pour trois densités de courant différentes dans l'électrolyte composé de 27% d'HF, 35% d'éthanol et 38% d'eau Di.

### II.3. La taille des pores du silicium poreux

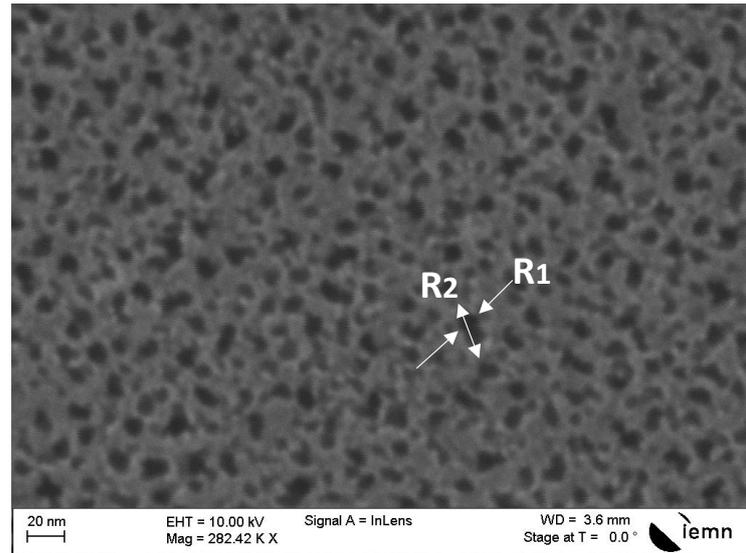
La méthode de mesure de la taille des pores des couches poreuses est non destructive. C'est une topologie de la surface qui nous renseigne sur la taille des pores, et en plus nous donne des informations sur l'état de surface. Les tailles des pores sont mesurées directement sur une image prise en surface de l'échantillon à l'aide du MEB (Microscopie électronique à balayage ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) et AFM (microscope à force atomique).

La **figure III.9** représente l'image par AFM d'échantillon réalisé avec les paramètres suivants : 27% d'HF, 35% d'éthanol, densité de courant de 140 mA/cm<sup>2</sup> durant 10min. On remarque que la taille des pores peut-être évaluée environ 10 à 20nm, ce qui correspondent au silicium méso-poreux.



**Figure III. 9.** Image par AFM de la surface du silicium poreux.

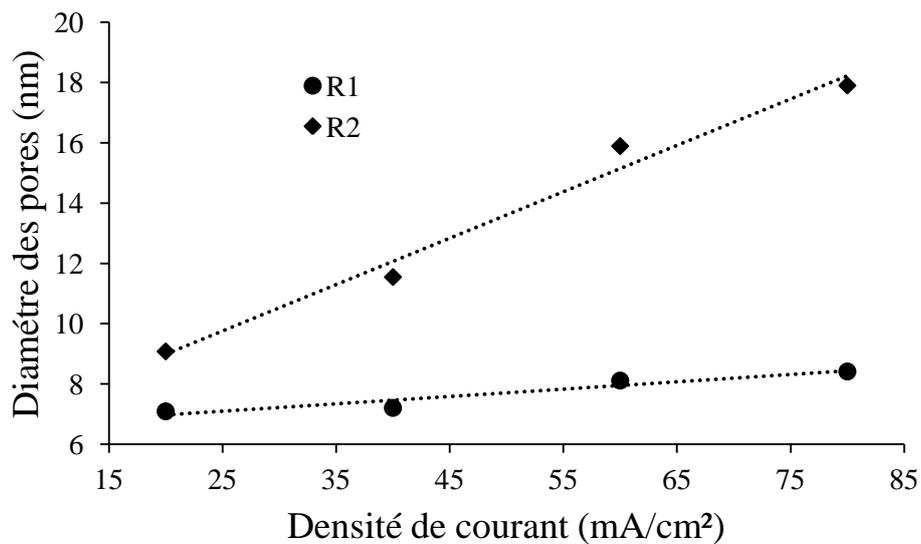
La **figure III.10** montre la morphologie surfacique réalisée par le MEB du SiP pour une électrolyse citée précédemment, une densité de courant 40mA/cm<sup>2</sup> et un temps d'anodisation 5400s. On observe que les pores ont une forme ovale ( $R_1$  et  $R_2$ ), est environ 8 et 15nm de sorte que l'échantillon préparé correspond au silicium méso-poreux.



**Figure III. 10.** Photographies de surface réalisées au MEB d'une couche de SiP à 58.17%.

**a) Influence de la densité de courant sur la taille des pores**

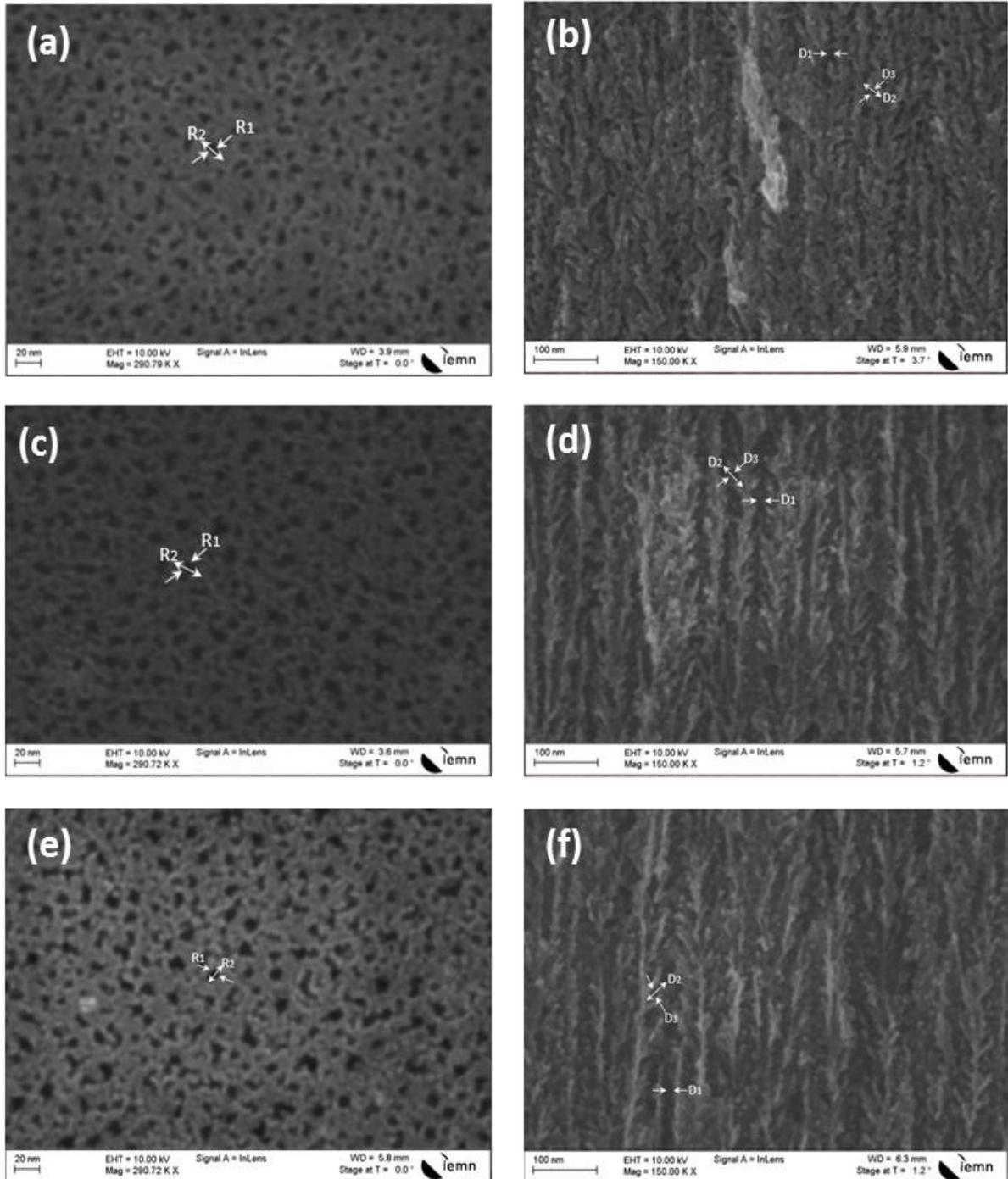
Les diamètres des pores du silicium méso-poreux obtenu sur des échantillons préparés dans une électrolyse composée de 27% d'HF et 35% d'éthanol, pour des densités de courant 20, 40, 60 et 80 mA/cm<sup>2</sup> et un temps d'anodisation fixé 3600s, ont été mesurés à l'aide du MEB. Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure III.11** et il apparaît que les diamètres des pores du SiP sont proportionnels à la densité de courant.



**Figure III. 11.** Diamètres des pores en fonction de la densité de courant pour un temps d'anodisation 3600s.

**b) Influence de la porosité sur la taille des pores**

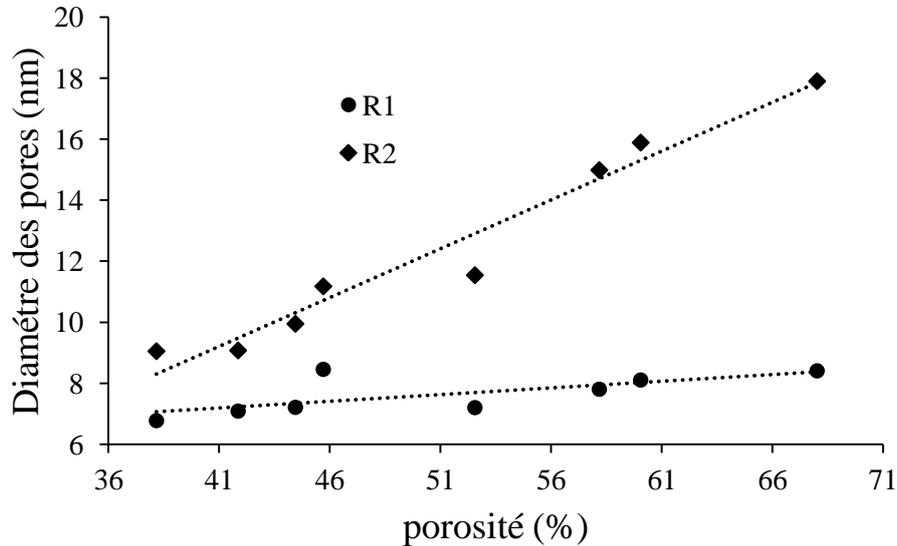
La porosité et les diamètres des pores sont des paramètres les plus pertinents pour la caractérisation du SiP. La **figure III.12** représente la morphologie surfacique et volumique du SiP pour de différentes porosités. Nous remarquons que la taille des pores et le diamètre des ramifications augmentent avec l'augmentation de la porosité.



**Figure III. 12.** Photographies de surface et de volume réalisées au MEB du SiP pour différente porosité (a, b) 44,45%, (c, d) 59,66% et (e, f) 68%.

A l'aide de MEB on a mesuré les diamètres des pores. En effet, la **figure III. 13** illustre que les diamètres des pores du SiP ( $R_1$  et  $R_2$ ) sont quasi-linéaires avec la porosité.

D'après les résultats, il est confirmé que les diamètres des pores augmentent avec l'augmentation de la porosité due à l'augmentation de la densité de courant.

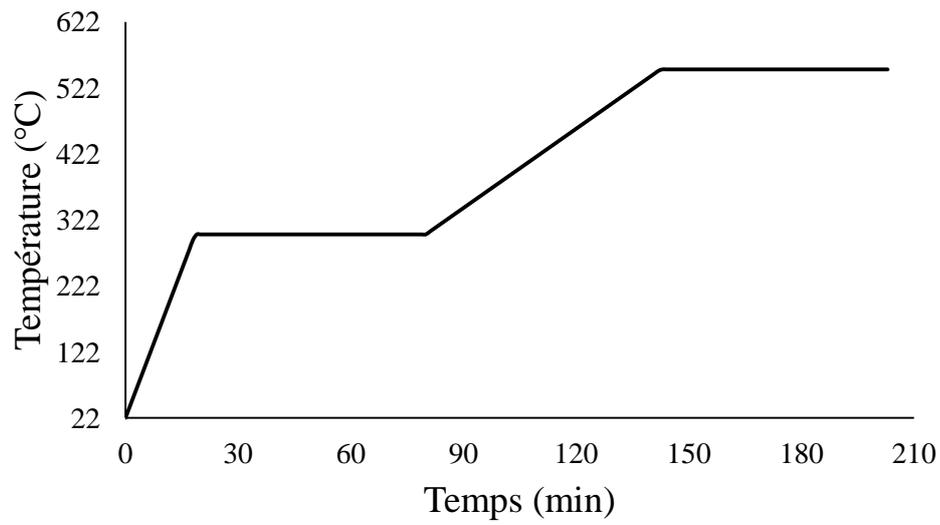


**Figure III. 13:** Diamètres des pores en fonction de la porosité.

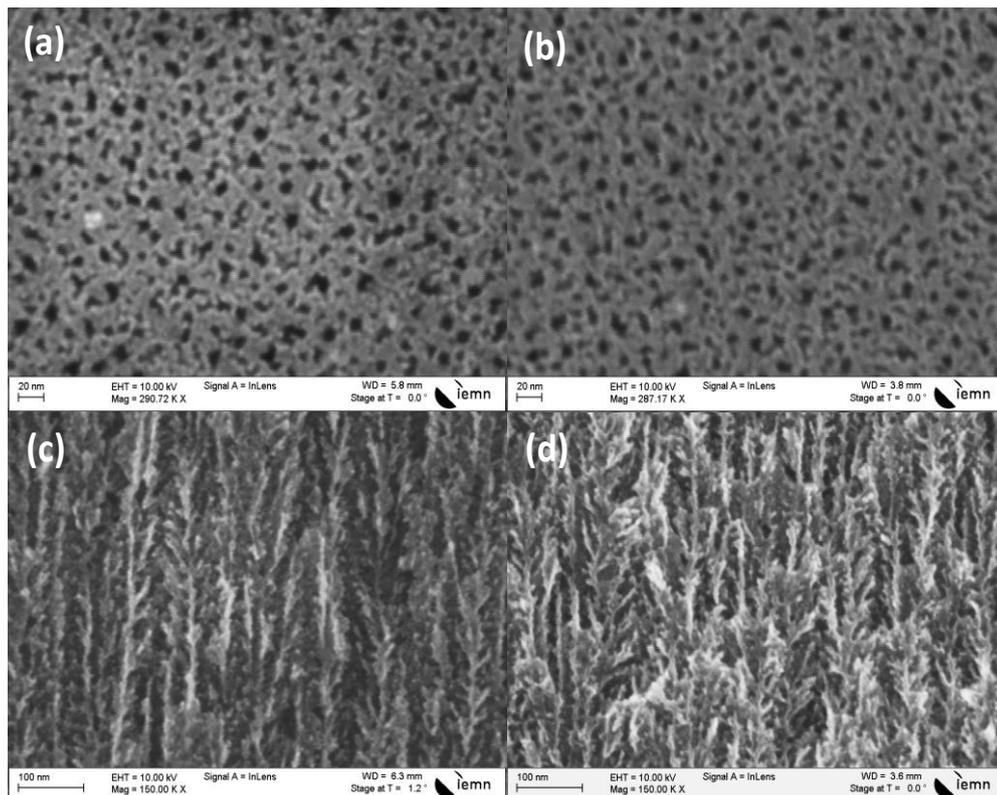
### III. Oxydation de la couche de SiP

D'après les résultats obtenus sur la caractérisation morphologie du SiP et influence des différents paramètres sur la structure du méso-poreux, on note que plus la porosité du SiP est importante (taille des pores grande) plus sa tenue mécanique est faible, ce qui est un frein à la réalisation de toutes les étapes technologiques et il est nécessaire de procéder à une oxydation. Dans notre travail, le cycle utilisé est une pré-oxydation à 300°C pendant une heure suivie d'une montée de 240°C/heure jusqu'à 550°C puis le maintien de cette température pendant une heure (**figure III. 14**).

Nous avons choisi ce cycle d'oxydation pour obtenir des couches d'oxyde les moins importantes (maximum 400Å), par rapport au cycle classique qui est long (une pré-oxydation à 300°C pendant une heure suivie d'une montée 100°C/heure jusqu'à 550°C et le maintien de cette température pendant une heure) et nous donne une couche d'oxyde importante (environ 1µm), ce qui est nuisible à la qualité des processus.



**Figure III. 14.** Cycle d'oxydation du silicium poreux



**Figure III. 15.** Photographies réalisées au Microscope Electronique à Balayage d'une couche de SiP pour une densité de courant  $80\text{mA}/\text{cm}^2$  : (a, c) surface et tranche du SiP et (b, d) surface et tranche du SiP Oxydé.

La **figure III. 15** présente plusieurs photographies réalisées par MEB du SiP après une anodisation d'une heure avec une densité de courant  $80\text{mA/cm}^2$  et oxydé à  $550^\circ\text{C}$ . Celles-ci permettent d'observer la morphologie et la surface du SiP et SiP oxydé. Avec ces paramètres d'anodisation le diamètre moyen des pores est de l'ordre de  $15\text{ nm}$  (**figure III. 15.a**) et de  $10\text{nm}$  (**figure III. 15.b**). Les **figures III. 15. (c,d)** montrent la structuration colonnaire du silicium méso poreux non oxydé et oxydé. D'après les **figures III. 15. (b, d)**, la taille des pores du SiP recuit à  $550^\circ\text{C}$  diminue par rapport au SiP à même densité de courant illustré dans les **figures III. 15. (a, c)**.

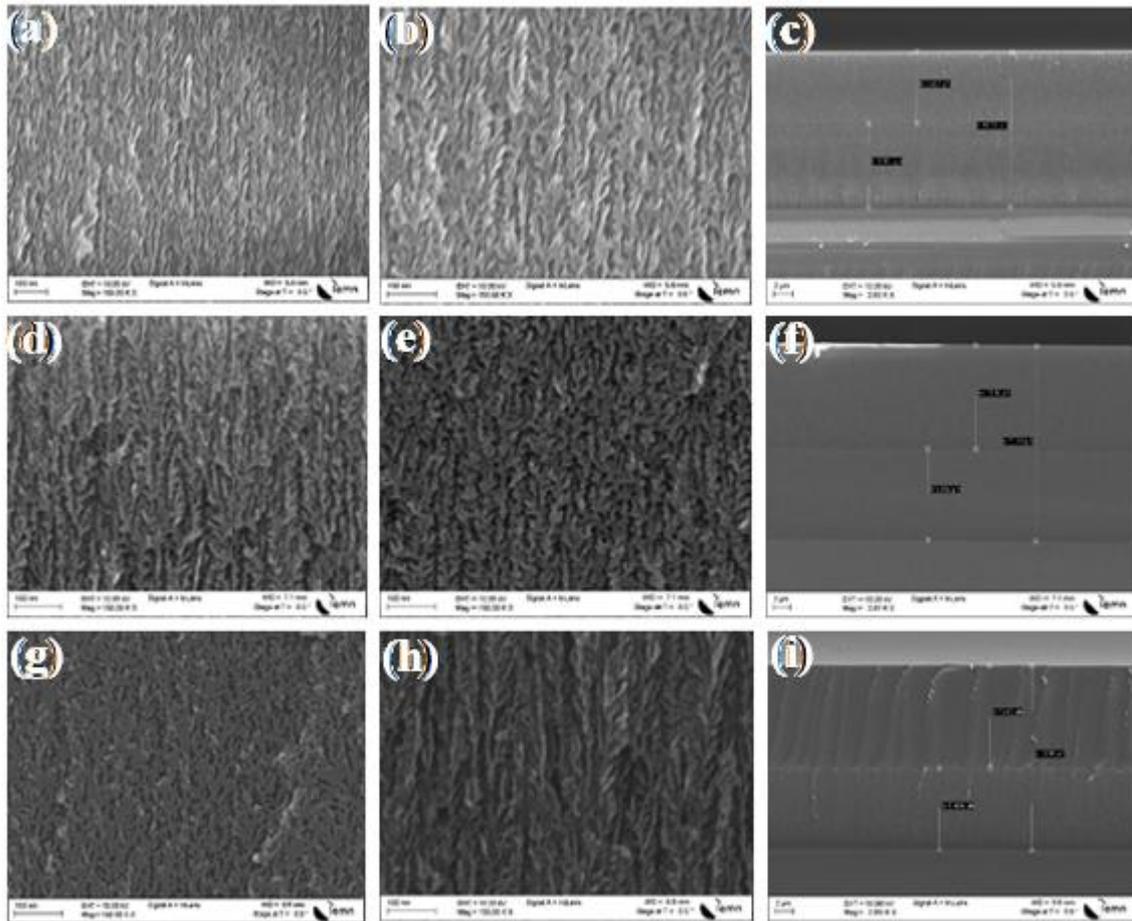
#### IV. Elaboration des bicouches du silicium poreux

Dans cette partie nous avons réalisés des multicouches de silicium poreux, afin d'étudier les caractérisations morphologiques et leurs influence sur les propriétés mécaniques (dureté et module d'Young). Le principe est d'appliquer différentes densités de courant sur un même échantillon, ce qui crée un échantillon formé de plusieurs couches de porosités différentes. Dans notre étude nous avons réalisé des bicouches de SiP dans la même cellule d'anodisation utilisée précédemment. Les conditions de réalisation sont résumées dans le **Tableau III.1**. Le temps d'anodisation est choisi pour avoir les mêmes épaisseurs environ  $10\mu\text{m}$ .

**Tableau III. 1 : Paramètres de réalisation des bicouches du silicium poreux**

Echantillon	Densité de courant	Temps
	[ $\text{mA/cm}^2$ ]	d'anodisation [s]
<b>BPS<sub>20/60</sub></b>	20	510
	60	210
<b>BPS<sub>60/20</sub></b>	60	210
	20	510
<b>BPS<sub>20/40</sub></b>	20	510
	40	284

Les échantillons fabriqués avec ces conditions sont illustrés dans la **figure III.16**.



**Figure III. 16 .** Photographies réalisées au Microscope Electronique à Balayage d’une bi-couche de SiP: (a-c) surface et tranche du BPS<sub>20/60</sub>, (d-f) surface et tranche du BPS<sub>60/20</sub> et (g-i) surface et tranche du BPS<sub>20/40</sub> .

Les **figures (III.16. a, b, d, e, g, h)** représentent les images MEB de chaque couche des échantillons bicouches pour des densités de courant différentes. Les **figures (III.16. c, f, i)** montrent bien l’empilement des couches de différentes porosités. Les couches sont nettes et faciles à identifier.

## V. Caractérisation mécanique

La nano indentation a été développée pour l’étude des propriétés mécaniques. Cette technique est dérivée de l’essai de dureté classique [Tab1951], consistant à enfoncer une pointe dure dans un matériau afin d’en mesurer certaines propriétés mécaniques. En 1900 Johan August Brinell a inventé l’essai de la dureté ou d’indentation normal

« macroscopique ». Le principe est de faire pénétrer avec une force normale à la surface de l'échantillon supposée plane un indenteur sphérique et à mesurer le diamètre de l'empreinte résiduelle. Ainsi la dureté est définie par Meyer en 1908 comme le rapport entre la force appliquée et l'aire de contact projetée. D'après Brinell et Meyer la dureté est déduite par la force appliquée et le diamètre de l'empreinte (de un à plusieurs microns). En 1925 Vickers a inventé l'essai de dureté en appliquant de très faibles forces et donc la mesure sur films minces, en utilisant un indenteur pyramidal à base carrée. Le choix de ce type d'indenteur est essentiel pour le travail à très petite échelle, car il a le pouvoir de donner avec une bonne précision par la taille et le polissage d'un diamant.

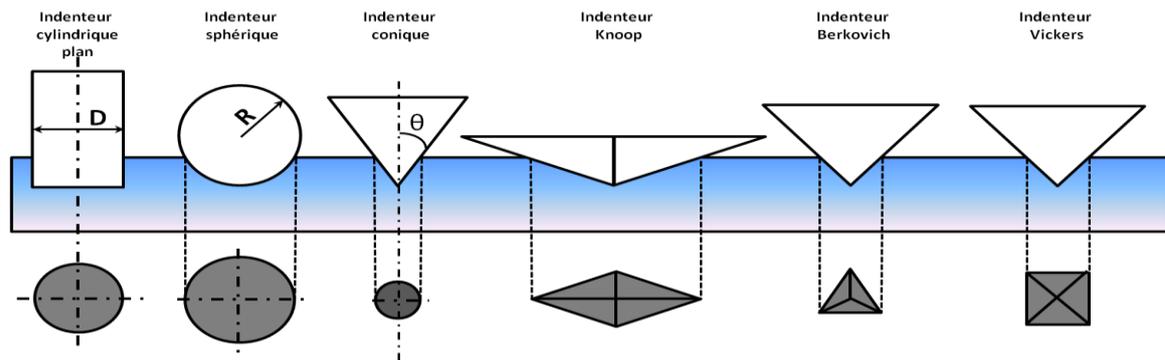
La technique d'indentation instrumentée inventée au cours des années 1980 permet d'appliquer pour des profondeurs comprises entre quelques dizaines de nanomètres (nm) et quelques micromètres ( $\mu\text{m}$ ) des charges de l'ordre de dizaines de micro-newtons ( $\mu\text{N}$ ). On parlera alors de la micro-indentation ou la nano-indentation qui nous permet d'étudier les propriétés mécaniques (dureté et module de Young).

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à étudier la dureté et le module de Young du SiP oxydé et non oxydé par nano-indentation.

Les premières études sur les caractéristiques mécaniques de SiP par microindentation ont été réalisées en 1997 [Bel1997, Dut1997]. Quelques années plus tard, sont étudiés les propriétés mécaniques du SiP par microindentation [Rah2007] et l'influence de l'oxydation sur sa tenue mécanique [Rah2009]. D'autres méthodes ont été réalisées par les chercheurs pour mieux comprendre l'influence de la morphologie et de la structure de SiP sur ses propriétés mécaniques.

### V.1. Principe

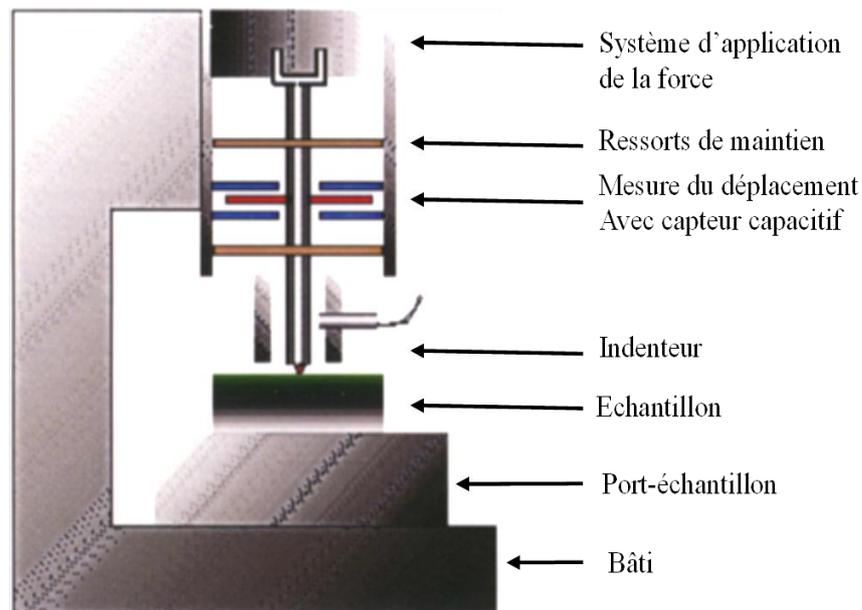
Le principe de la nano-indentation est le même que l'indentation traditionnelle, qui consiste à enfoncer une pointe sur la surface d'un échantillon, à l'aide d'un indenteur dans la majorité des cas en diamant supposé indéformable. La **figure III.17** représente les différentes géométries d'indenteurs existants, les plus répandus sont la pointe du type Vickers (géométrie pyramide à base carrée) et du type Berkovich (géométrie pyramide à base triangulaire). Ce dernier présente un avantage d'avoir un rayon de courbure très petit du fait de l'existence seulement de trois arêtes.



**Figure III. 17.** Schéma de différents types de pointe [Gui2012]

La **figure III.18** montre le schéma d'un dispositif expérimental d'un nano-indentation. Son principe est de fixer l'échantillon à caractériser sur un porte-échantillon à l'aide d'une colle ou par ridage. L'indenteur est fixé sur une colonne qui sert à la caractérisation mécanique.

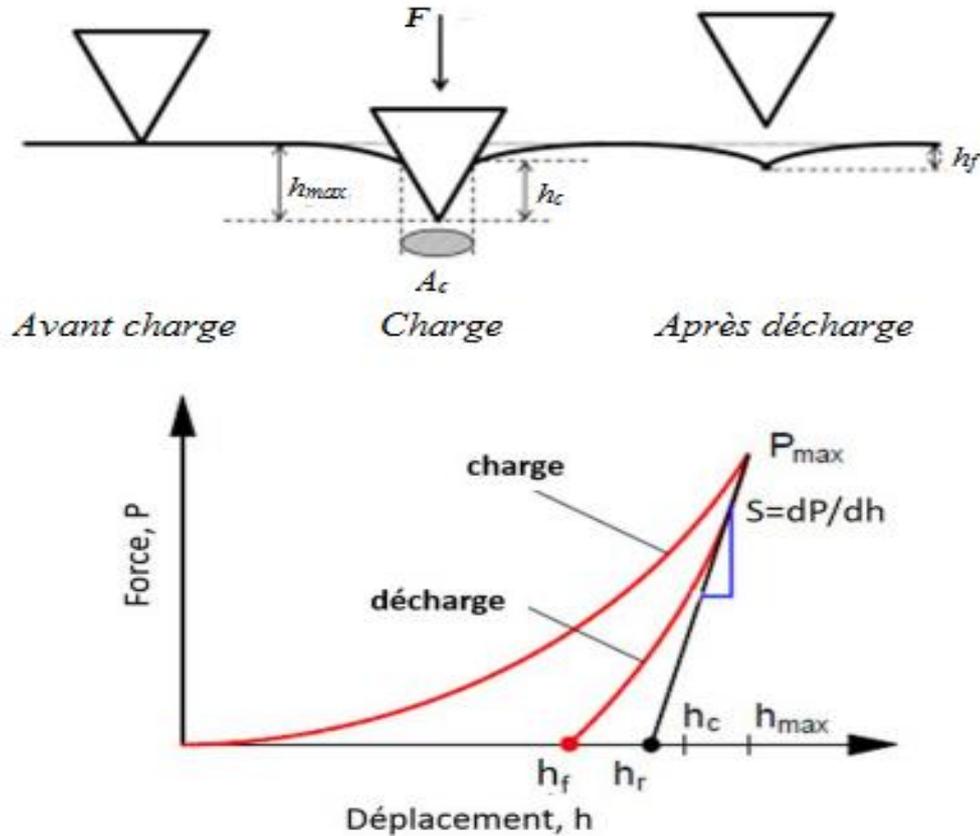
Une force  $P$  appliquée sur l'indenteur par l'intermédiaire d'une bobine magnétique, la valeur de la force est contrôlé par la mesure du courant circulant dans la bobine. Le capteur capacitif a un rôle de mesurer le déplacement  $h_m$  de l'indenteur. Pour déterminer la valeur de pénétration  $h$ , il faut identifier le point de contact ( $h_{in}$ ).



**Figure III. 18.** Représentation schématique d'un dispositif expérimental d'un nano-indentation [Gui2012]

La **figure III.19** représente une force-pénétration ou courbe d'indentation.

Cette courbe présente deux parties distinctes : la première partie est la courbe de charge correspond à l'enfoncement de l'indenteur jusqu'à la pénétration maximal  $h_{max}$ . Dans cette partie on ne peut pas exploiter directement les résultats pour le calcul de la dureté, car elle représente à la fois les contributions élastique et plastique du matériau.



**Figure III. 19.** Courbe force-pénétration ou Courbe d'indentation.

Cette courbe de charge peut être représentée par l'équation mathématique suivante :

$$P = K h^n \quad (\text{III.2})$$

$H$  est la pénétration de l'indenteur,  $n$  l'exposant de la loi de puissance qui décrit la courbe de charge déterminée au point où l'indenteur atteint sa charge maximale à la pénétration. La deuxième partie la courbe de décharge illustre le retrait de l'indenteur en laissant derrière lui une empreinte résiduelle de profondeur  $h_f$ . L'enfoncement plastique  $h_r$  est

déterminé par l'intersection de la tangente de la courbe de décharge avec l'axe des abscisses.

## V.2. Expressions de la dureté et le module d'élasticité mesuré par la nano-indentation

Les deux principales propriétés mesurées sont le module élastique (E) et la dureté (H). Plusieurs modèles ont été développés pour calculer la dureté et le module, le modèle le plus largement utilisé dans le domaine de la nano-indentation est celle développée par Oliver et Pharr [Oli1992].

Pour la mesure de la dureté et du module élastique, l'aire de contact  $A_c$  entre l'indenteur (type Berkovich) et l'échantillon est donné par :

$$A_c = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta \quad (\text{III.3})$$

Avec  $\theta = 65.27^\circ$

$$A_c = 24.494 \times h_c^2 \quad (\text{III.4})$$

$$A_c \approx 24.5 \times h_c^2 \quad (\text{III.5})$$

Et

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \times \frac{F_{max}}{S} \quad (\text{III.6})$$

Avec  $\varepsilon$  un paramètre traduisant la géométrie de la pointe :  $\varepsilon = 0.72$  pour un cône, pour une sphère  $\varepsilon = 0.75$  et  $\varepsilon = 1$  pour un poinçon plat.

La dureté d'un matériau a été définie par Meyer comme étant la résistance à la déformation plastique [Mey1908]. Elle s'exprime par le rapport entre la force maximale appliquée ( $F_{max}$ ) par l'indenteur et l'aire de contact ( $A_c$ ).

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (\text{III.7})$$

L'analyse du comportement élastique entre deux solides en contact établi par la relation Hertz [Her1882], détermine le module équivalent. Cette relation a été utilisée par Snedon [Jon1985] pour définir le module effectif, ou module réduit  $E_r$ , qui prend en considération la déformation élastique de l'échantillon et de l'indenteur.

Le module d'élasticité équivalent est donné par l'équation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (\text{III. 8})$$

Où  $E_i$  et  $E$  sont respectivement les modules de Young de l'indenteur et du matériau, tandis que  $\nu_i$  et  $\nu$  sont leurs coefficients de Poisson.

Pour une pointe d'indentation en diamant  $E_i=1141\text{GPa}$  et  $\nu_i=0.07$ .

En supposant que la décharge infinitésimale d'un indenteur axisymétrique quelconque est décrite par le même comportement que la décharge d'un indenteur sphérique de même aire de contact, Sneddon [Jon1985] lie le module d'élasticité équivalent, à la raideur de contact  $S$  déterminée expérimentalement de la courbe de décharge, peut être exprimé par la relation suivante:

$$S = \left[ \frac{\partial F}{\partial h} \right]_{h_{max}} = 2 \times a \times \frac{E_r}{1 - \nu^2} \quad (\text{III. 9})$$

Avec :  $a = \sqrt{\frac{A_c}{\pi}}$

Bulychev et al [Bul1975] montrent que cette relation est utilisable pour n'importe quel type d'indenteur (Sphère, Vickers, Berkovich...). Afin de tenir compte le caractère non axisymétrique des indenteurs autres que sphériques ou cylindriques plats, en introduisant un facteur correctif  $\beta$  dans l'équation :

$$S = 2 \times \beta \times a \times \frac{E_r}{1 - \nu^2} \quad (\text{III. 10})$$

Où  $\beta$  est égale à 1 pour une symétrie de révolution, 1,034 pour une symétrie triangulaire (exemple un indenteur Berkovich) et 1,012 pour une symétrie carrée (exemple un indenteur Vickers) [Kin1987]. Woïgard et al [Woi1997] ont prouvés que  $\beta=1.0615$  pour l'indenteur de type Berkovich et  $\beta=1.0215$  pour celui de type Vickers.

### V.3. Etude Expérimentale

Les propriétés mécaniques du PSi et PSi oxydé ont été mesurés par nano-indenter XP (MTS System) équipé d'un pénétrateur Berkovich en diamant. Avant le test d'indentation, une calibration de la pointe de pénétration est effectuée au moyen d'un échantillon de silice fondue. La profondeur d'oscillation harmonique était 2nm pour une fréquence de 45Hz. La nano-indentation est extrêmement sensible aux impuretés et la rugosité du

matériau. Pour cela, environ 9 indentations d'essai ont été réalisées à différents endroits avec une vitesse de déformation constante égale  $0.05s^{-1}$  et la profondeur de pénétration maximale est 2000nm (inférieure à 10% du total de l'épaisseur de l'échantillon), pour avoir une dispersion de résultats du module et de la dureté que nous étudierons la moyenne.

En outre, le rayon de la pointe de pénétration est le double de la profondeur de pénétration maximale. Par conséquent, il n'y a pas d'influence du substrat sur les mesures des propriétés mécaniques des couches. Toutes les expériences ont été réalisées dans un environnement de zone propre et la température ambiante.

## V.4. Résultats et discussion de la caractérisation

### V.4.1. Caractérisation des monocouches du SiP

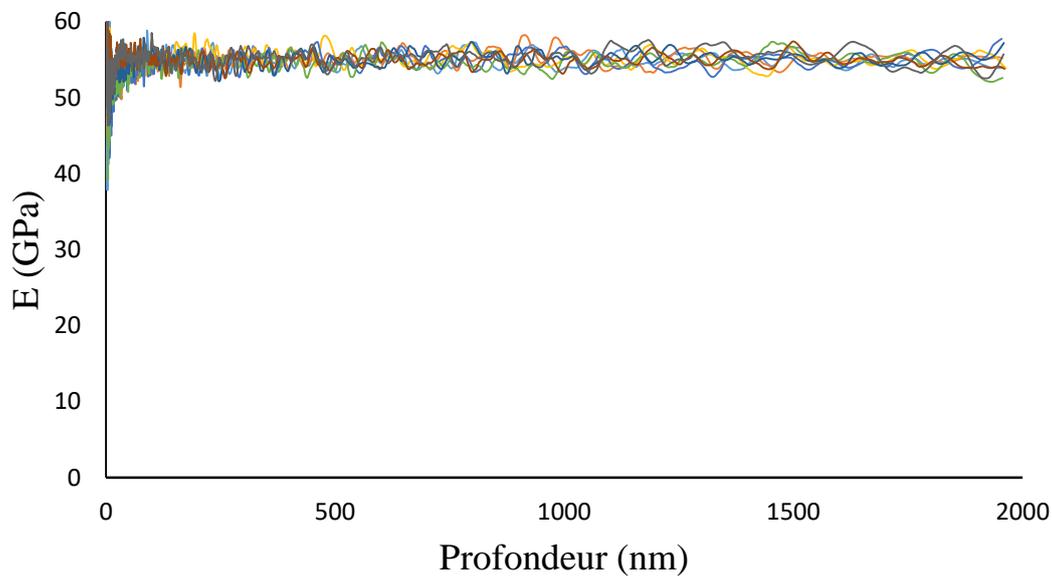
Les couches de silicium poreux sont préparées sur des wafers de silicium dopé fortement  $p^{++}$  (résistivité  $0.01\Omega.cm$ ) et d'orientation (100). Après électrolyse les échantillons ont été bien rincés avec de l'eau Di pendant 2h à 5h, puis rinçage avec l'alcool et séché par  $N_2$ .

**Tableau III. 2 : Paramètres de réalisation du silicium poreux.**

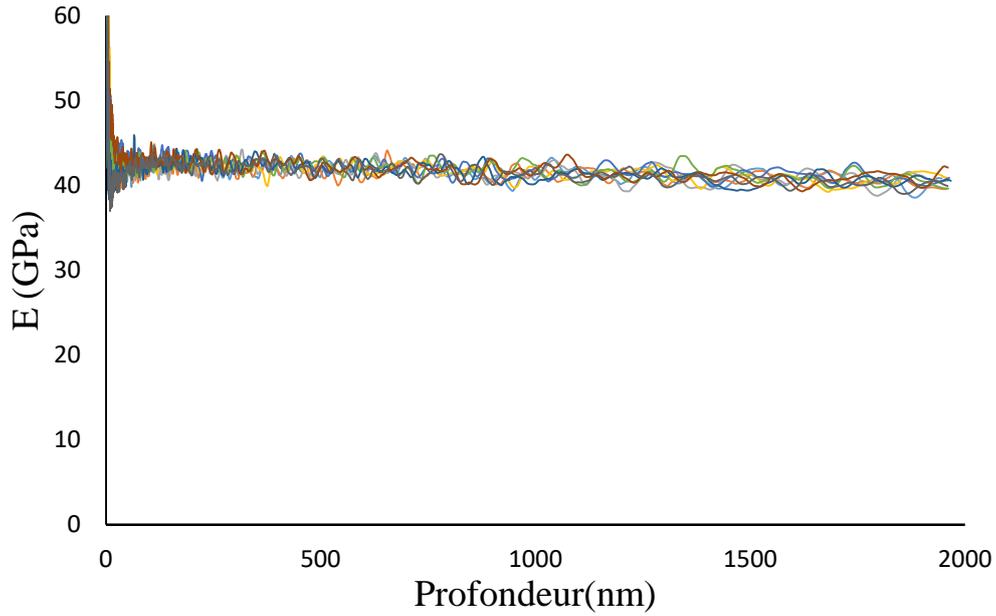
Echantillon	Densité de courant [mA/cm <sup>2</sup> ]	Temps d'anodisation [s]	Porosité (%)	Epaisseur (μm)	Température d'oxydation (°C)
PS <sub>1</sub>	20	1800	38.16	41.17	Ambiante
PS <sub>1</sub> O	20	5400			550
PS <sub>2</sub>	40	5400	58.17	190	Ambiante
PS <sub>2</sub> O	40	5400			550
PS <sub>3</sub>	60	3600	59.66	170	Ambiante
PS <sub>3</sub> O	60	3600			550
PS <sub>4</sub>	80	3600	68.00	206	Ambiante
PS <sub>4</sub> O	80	3600			550
PS <sub>5</sub>	20	3600	41.86	78.7	Ambiante
PS <sub>6</sub>	20	5400	44.44	110	Ambiante
PS <sub>7</sub>	40	1800	45.71	57.07	Ambiante
PS <sub>8</sub>	40	3600	52.55	113	Ambiante

Ensuite les échantillons sont laissés à température ambiante pendant 5 jours, pour faire évaporer toute l'eau contenue dans les pores. Chaque wafer de silicium a été coupé en 4, le premier quart SiP, le deuxième SiP oxydé, le troisième SiP +dépôt du SiO<sub>2</sub> et le dernier SiP oxydé+ dépôt du SiO<sub>2</sub>. Les paramètres de réalisation sont résumés dans le **tableau III.2**.

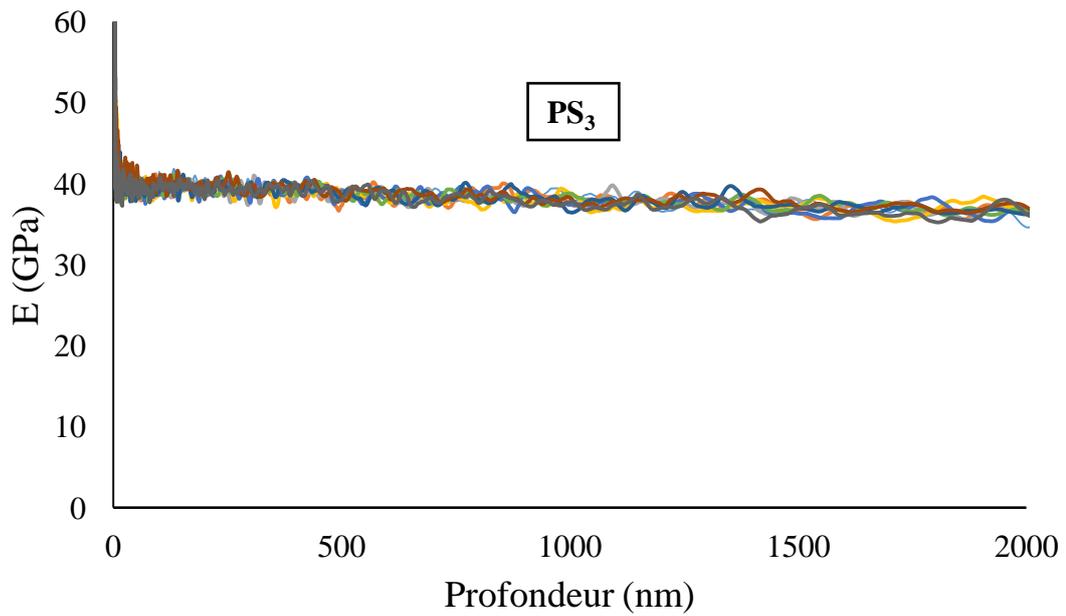
Ces échantillons sont caractérisés afin d'obtenir le module d'Young et la dureté du silicium poreux et du silicium poreux oxydé. La mesure continue de la raideur (méthode CSM) au cours de la pénétration montre également que les propriétés évoluent avec la profondeur de pénétration, principalement pour les matériaux oxydés. Cela étant d'autant plus marqué que la porosité est importante (**figure III. 20-27 et 28-35**).



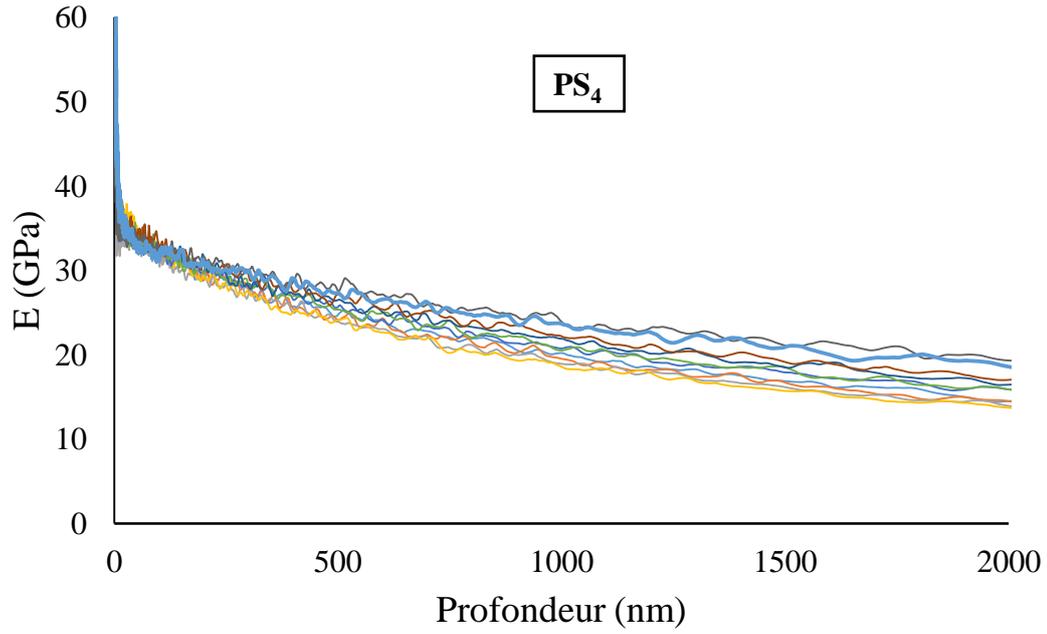
**Figure III. 20.** Module de Young en fonction de Profondeur du SiP pour une densité de courant 20mA/cm<sup>2</sup> et une durée de 5400s.



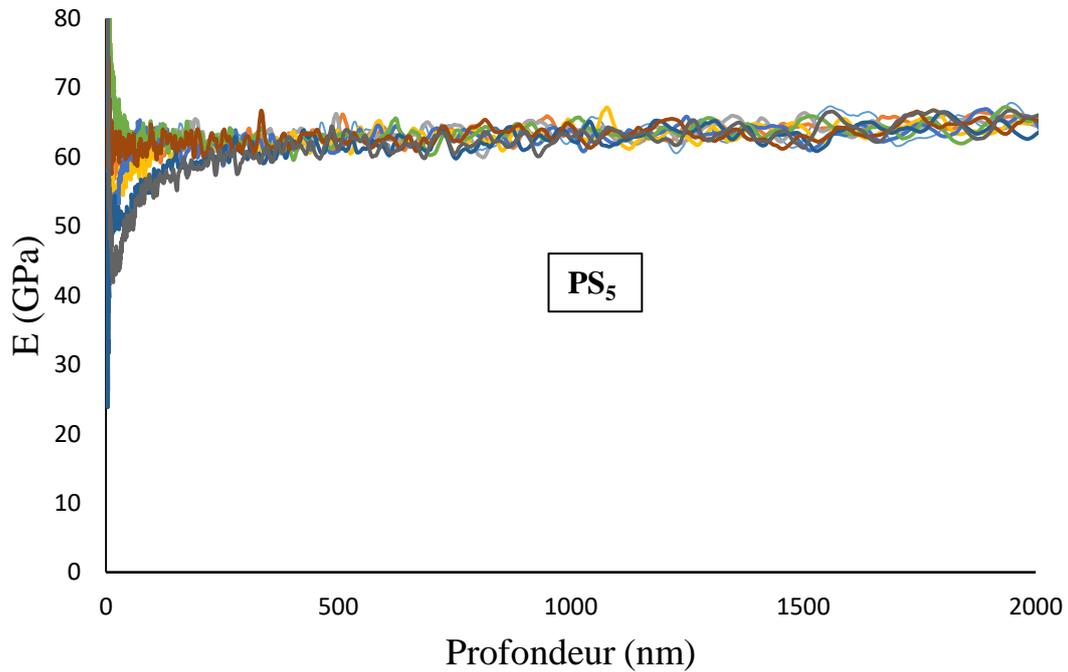
**Figure III. 21.** Module de Young en fonction de la profondeur du SiP pour une densité de courant  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 5400s.



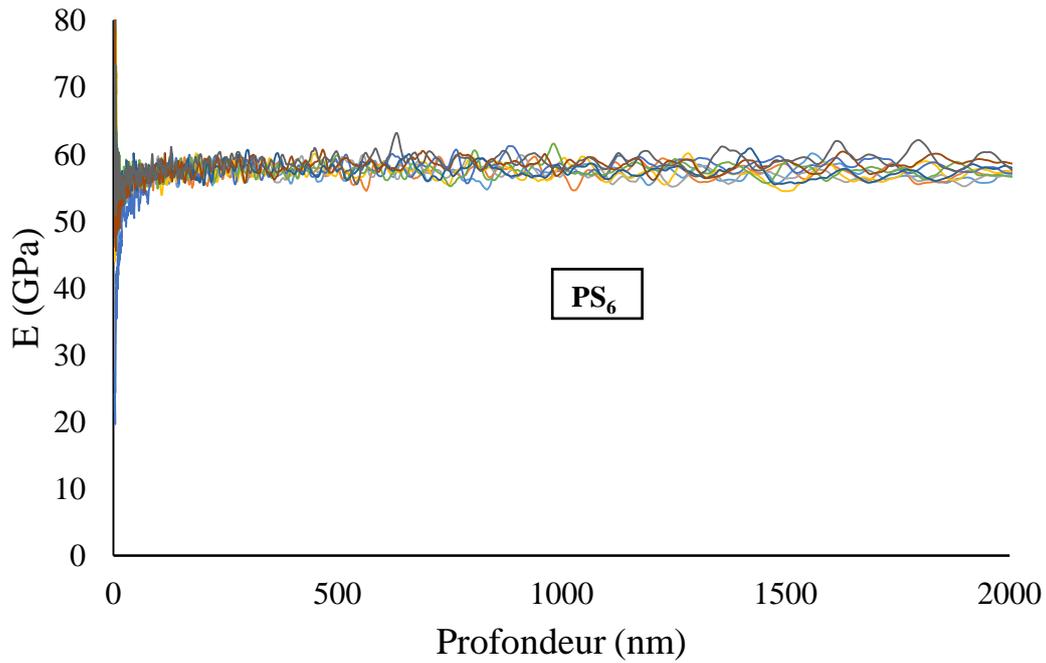
**Figure III. 22.** Module de Young en fonction de Profondeur du SiP pour une densité de courant  $60\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 3600s



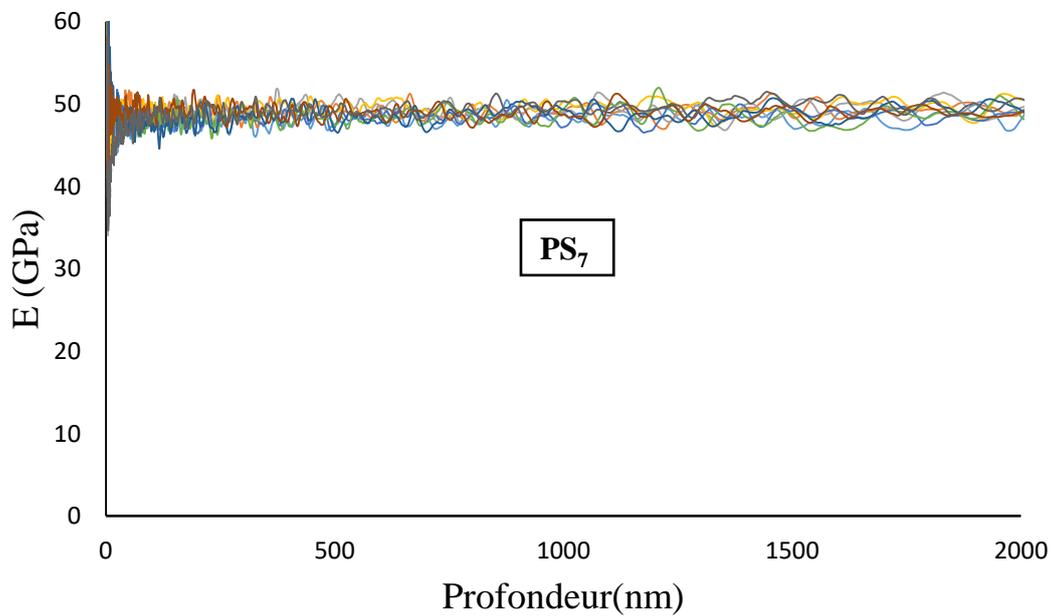
**Figure III. 23.** Module de Young en fonction de Profondeur du SiP pour une densité de courant  $80\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 3600s.



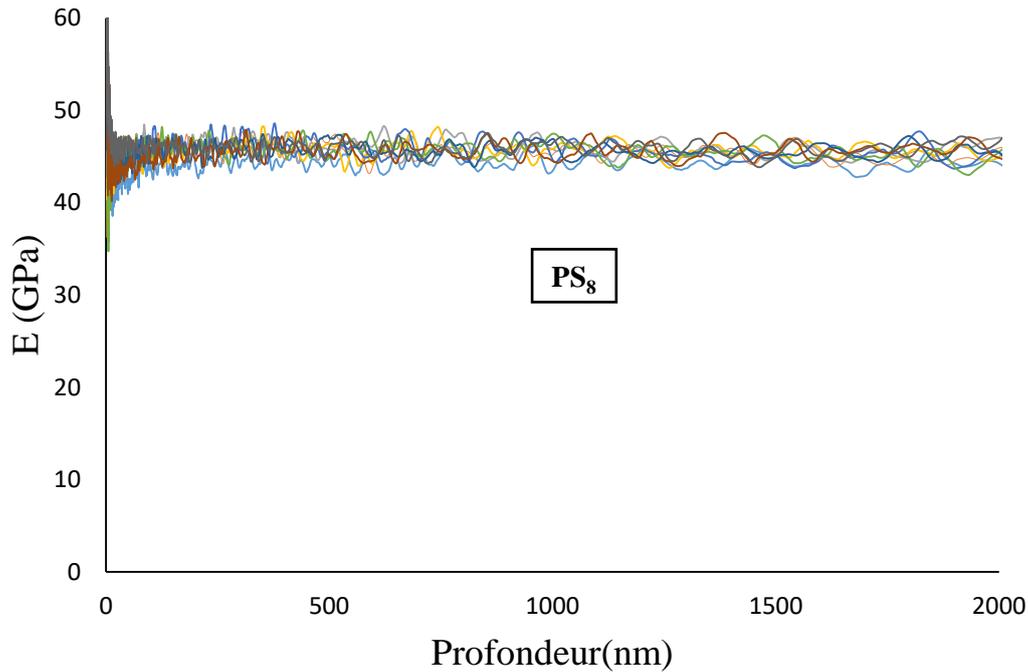
**Figure III. 24.** Module de Young en fonction de Profondeur du SiP pour une densité de courant  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 1800s.



**Figure III. 25.** Module de Young en fonction de Profondeur du SiP pour une densité de courant  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 3600s.



**Figure III. 26.** Module de Young en fonction de Profondeur du SiP pour une densité de courant  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 1800s.



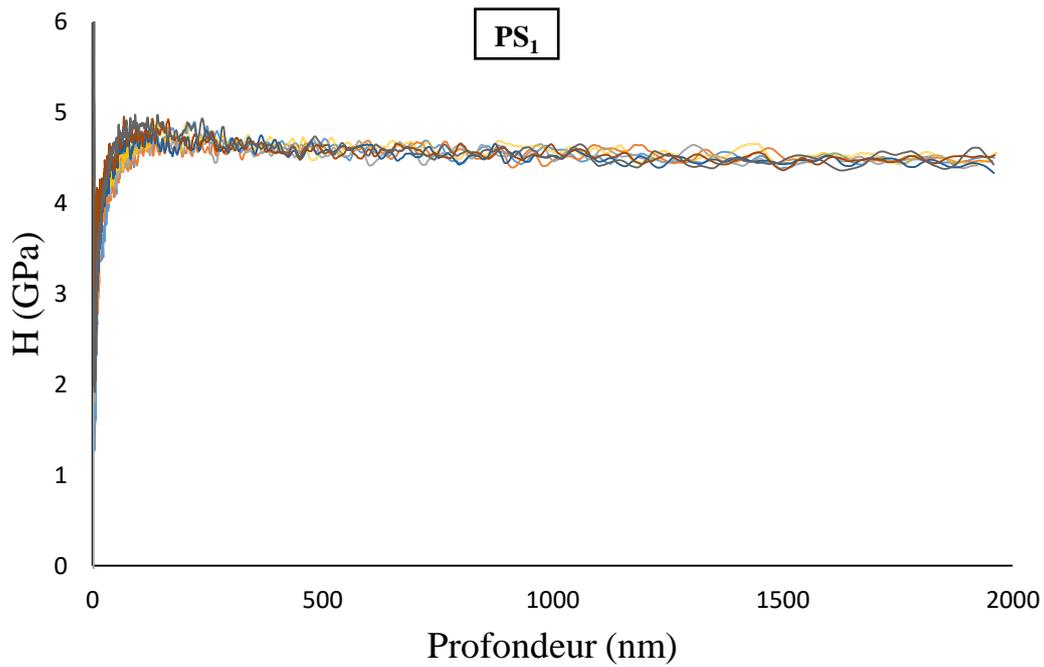
**Figure III. 27.** Module de Young en fonction de Profondeur du SiP pour une densité de courant  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 3600s.

L'essai de nano indentation est, extrêmement sensible aux impuretés présentes dans le matériau et hétérogénéités ainsi qu'à la rugosité de surface. Pour cette raison et afin d'assurer la reproductibilité de la mesure, il est nécessaire de réaliser un grand nombre d'indentation sur chaque échantillon, ce qui donne un faisceau de courbes plus ou moins dispersées. Dans notre étude, nous avons fixé neuf indentations par échantillon, ce qui nous a paru suffisant par rapport à la qualité des surfaces des échantillons.

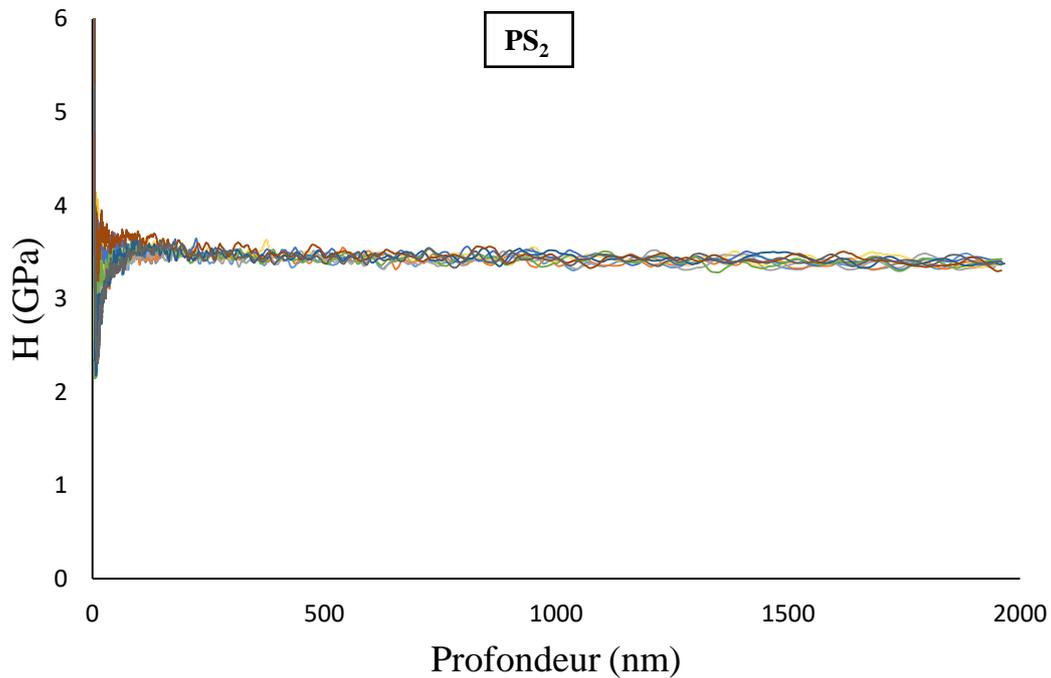
Les **figures III.20-27** représente la variation du module de Young en fonction du profondeur pour différentes densités de courant (20, 40, 60,  $80\text{mA}/\text{cm}^2$ ) du SiP.

Les **figures III.20-27** montre que les résultats expérimentaux du module de Young sont représentés sous forme une bande, Avec une valeur moyenne environ 55GPa, 45GPa, 40GPa, 35GPa, 60GPa, 55GPa, 50GPa et 45GPa pour les échantillons  $\text{PS}_1$ ,  $\text{PS}_2$ ,  $\text{PS}_3$ ,  $\text{PS}_4$ ,  $\text{PS}_5$ ,  $\text{PS}_6$ ,  $\text{PS}_7$  et  $\text{PS}_8$  respectivement.

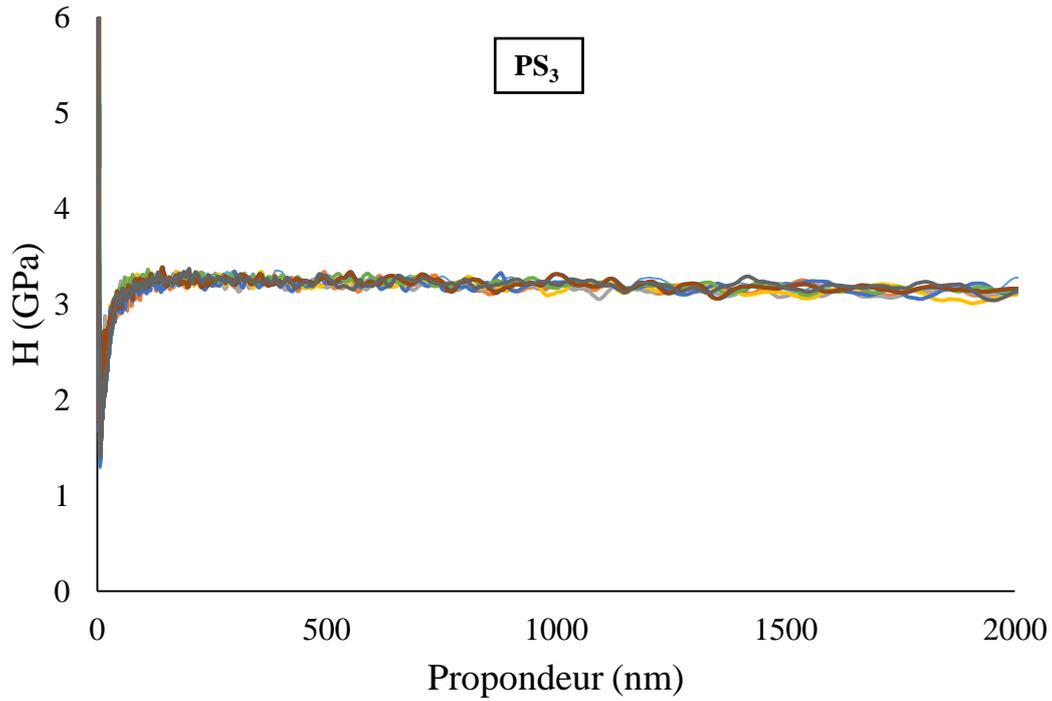
Les **figures III.28-35** représente la variation de la dureté en fonction de la profondeur pour différentes densités de courant (20, 40, 60,  $80\text{mA}/\text{cm}^2$ ) du SiP.



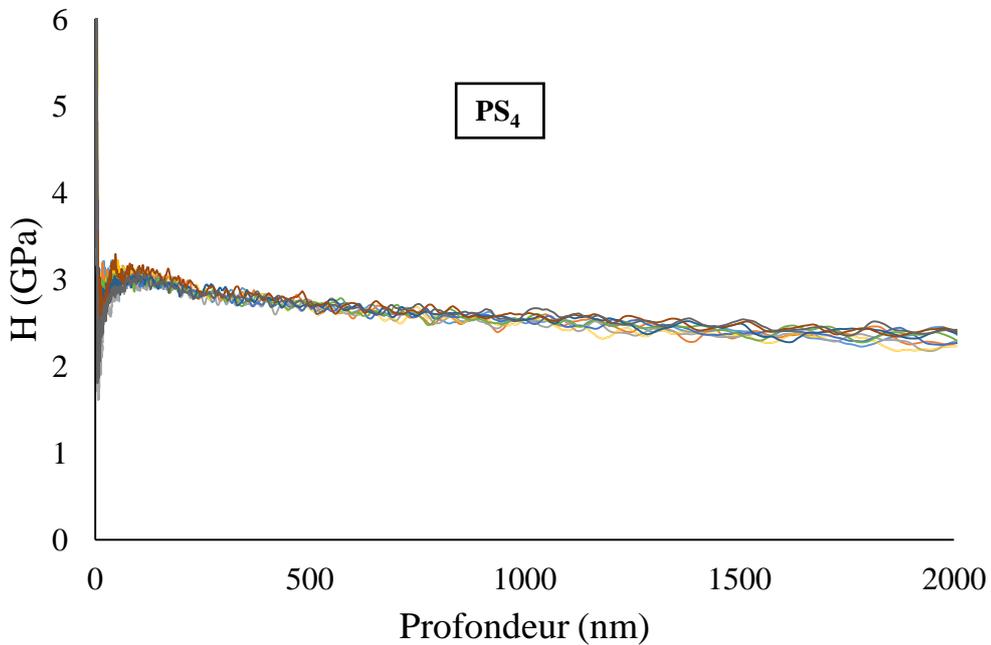
**Figure III. 28.** Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 5400s.



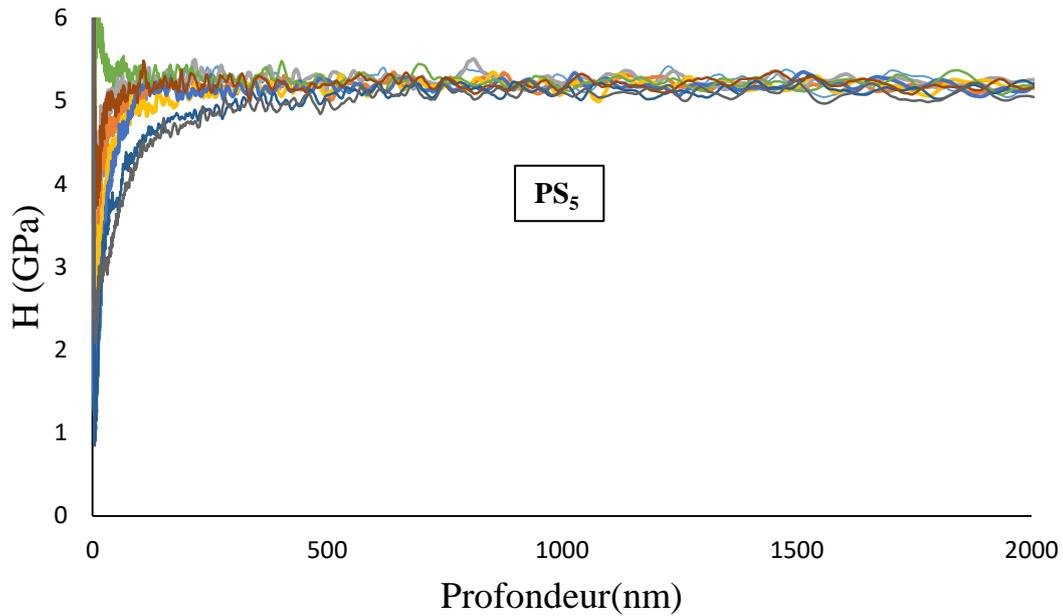
**Figure III. 29.** Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 5400s.



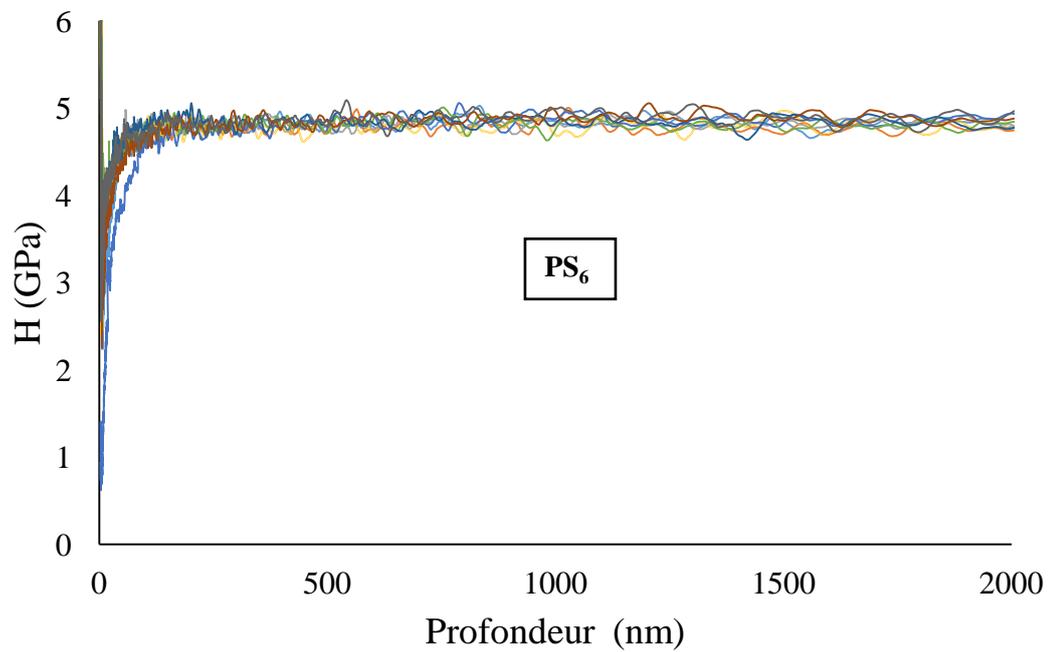
**Figure III. 30.** Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant  $60\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 3600s.



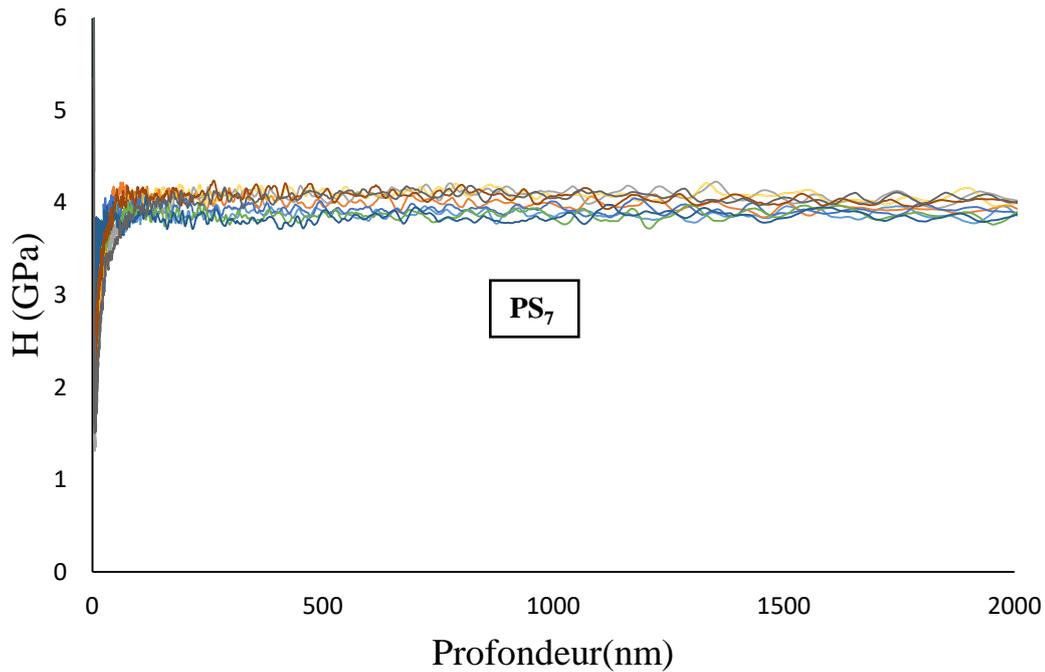
**Figure III. 31.** Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant  $80\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 3600s.



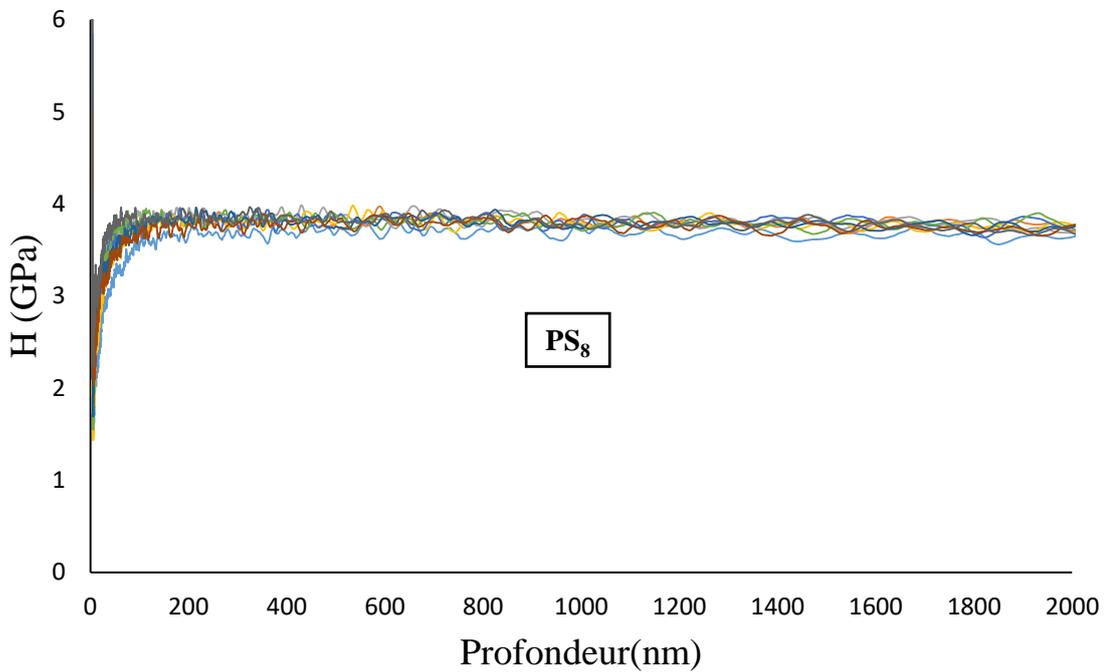
**Figure III. 32.** Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 1800s.



**Figure III. 33.** Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 3600s.



**Figure III. 34.** Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 1800s.

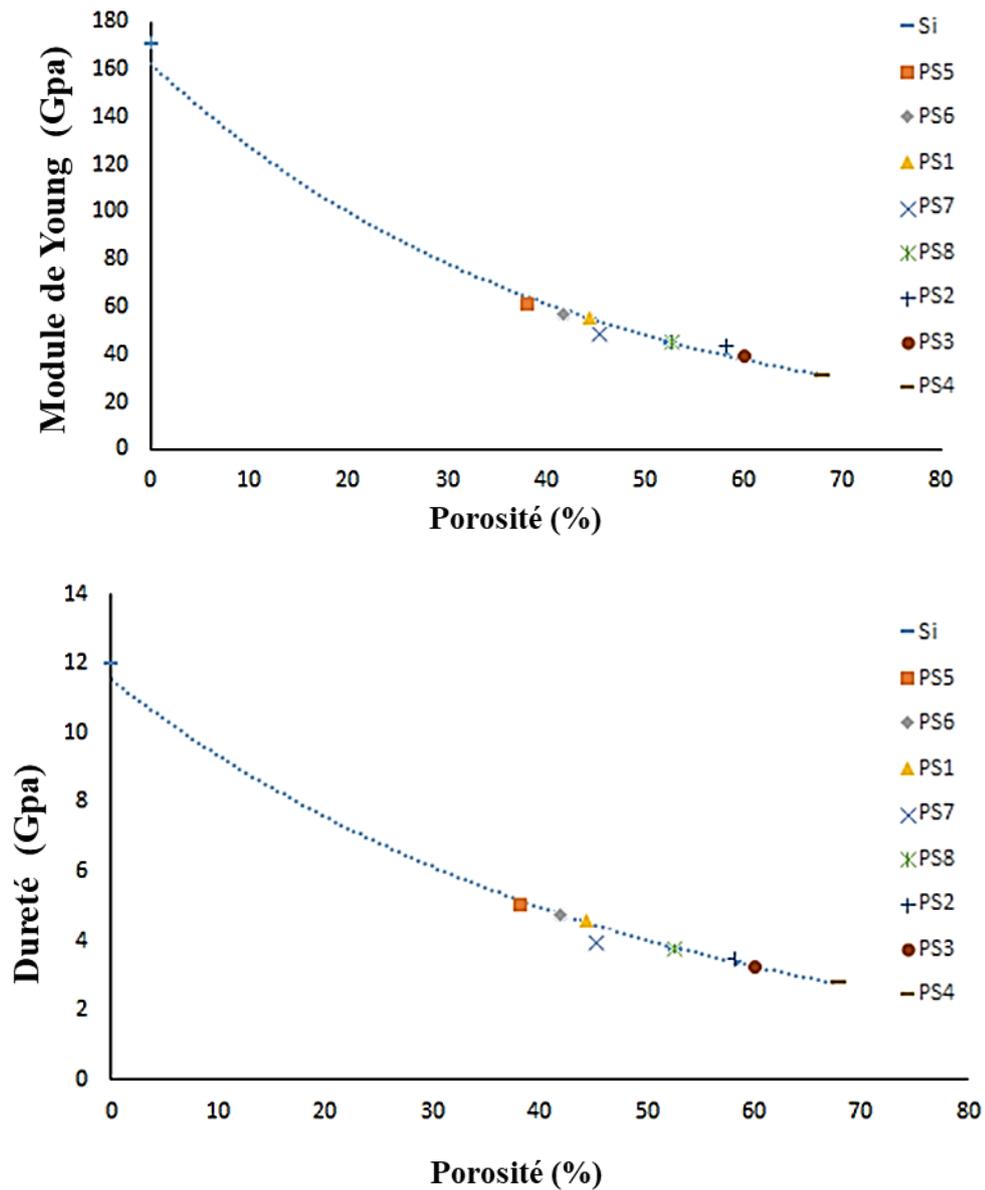


**Figure III. 35:** Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 3600s.

Les valeurs expérimentales de la dureté forment une bande ([figures III.28-35](#)), à partir une grandeur d'environ 2GPa pour les PS<sub>1</sub> et PS<sub>2</sub> et environ 1GPa, pour les PS<sub>3</sub>, PS<sub>4</sub>, PS<sub>5</sub>,

PS<sub>6</sub>, PS<sub>7</sub> et PS<sub>8</sub> respectivement. Comme la profondeur de pénétration augmente à des valeurs d'environ 200 nm, la dureté augmente également à un taux relativement élevé d'une grandeur d'environ 5, 4.5, 3.5, 3, 5, 4.5, 4 et 3.5 GPa pour les PS<sub>1</sub>, PS<sub>2</sub>, PS<sub>3</sub>, PS<sub>4</sub>, PS<sub>5</sub>, PS<sub>6</sub>, PS<sub>7</sub> et PS<sub>8</sub> respectivement.

Cependant, comme la profondeur de pénétration continue d'augmenter, la dureté atteint une valeur de saturation.

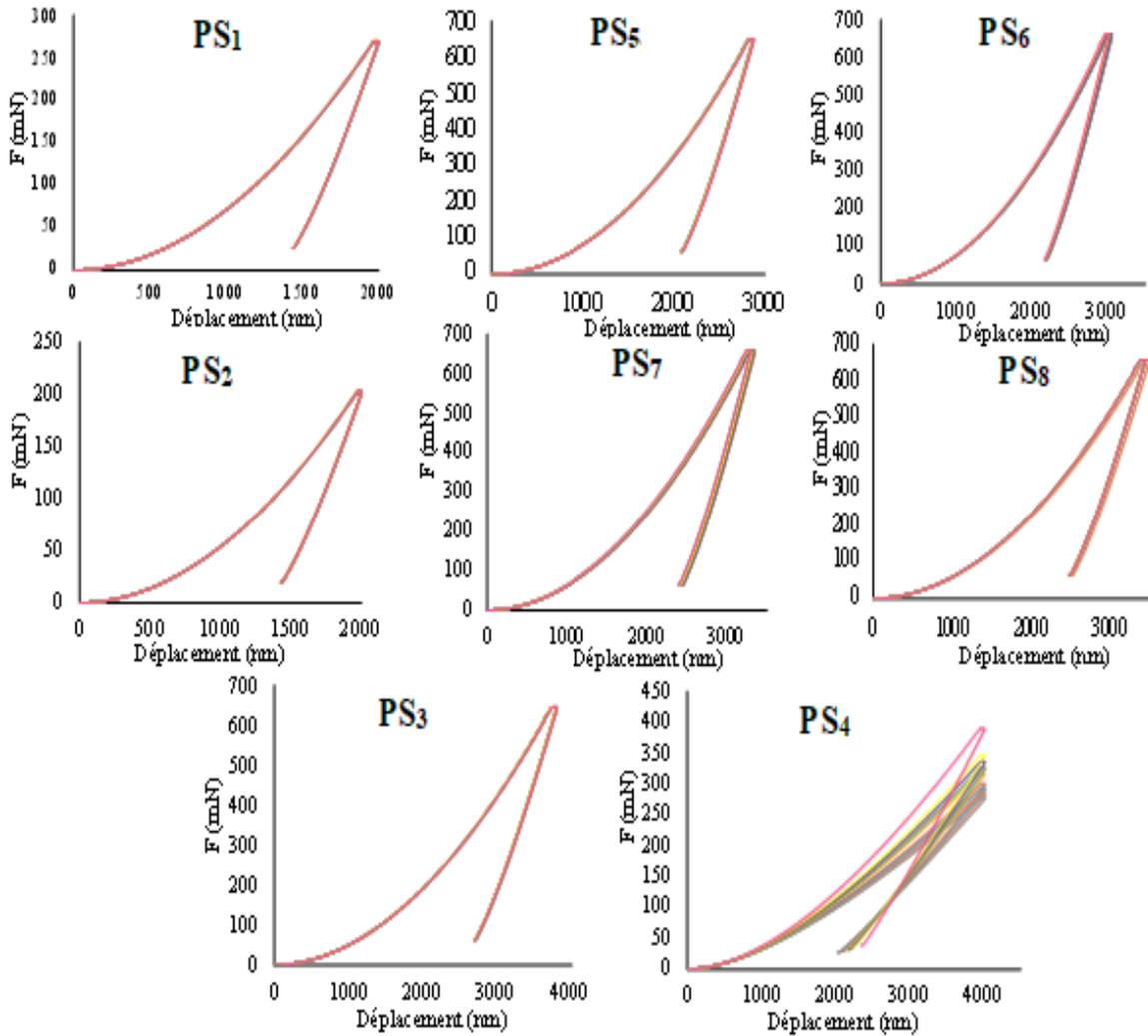


**Figure III. 36:** Variation du Module de Young et la Dureté en fonction de la porosité du SiP non oxydé.

La **figure III.36** illustre la variation du module et de la dureté en fonction de la porosité du SiP préparé à une électrolyse de 27% d'HF, 35% d'éthanol et 38% d'eau Di, pour différentes densités de courant et de temps d'anodisation. On constate que le module de Young et la dureté sont diminués avec l'augmentation de la porosité, due à l'augmentation de la densité de courant.

Au cours du processus de charge-décharge des mécanismes de transformation de phase du P<sub>Si</sub> sont observés, comme discontinuités de déplacement dans la courbe de charge, appelées POP-IN par les anglo-saxons, a été étudié par Suresh et al. (1999) et Gould stone et al. (2000), Ou bien de transition dans la courbe de décharge, appelées POP-OUT. Ces caractéristiques sur les courbes sont liées à la variation de la densité de SiP provoquée par les transformations de phase à haute pression. L'apparition du POP-IN dans la courbe de charge due à une réduction volumique soudaine. En outre, POP-OUT dans la courbe de décharge due à la transition vers une structure de densité faible associée à une dilatation volumique.

La **figure III.37** représente les courbes de charge-décharge de la nano-indentation du silicium poreux par l'indenteur de type Berkovich pour différentes densité de courant et de temps d'anodisation. D'après les courbes les échantillons PS<sub>3</sub>, PS<sub>5</sub>, PS<sub>6</sub>, PS<sub>7</sub> et PS<sub>8</sub> ont la même charge maximale. En remarquant l'apparition des POP-IN dans les courbes de charge pour un charge environ 650µm, s'explique par un enfoncement brusque de la pointe dans le matériau à une charge appliquée constante.

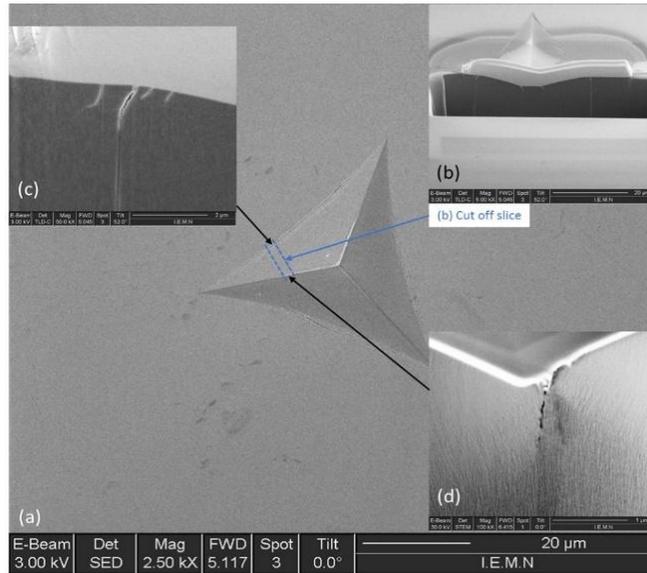


**Figure III. 37 .** Courbes charge-décharge pour différents échantillons du SiP.

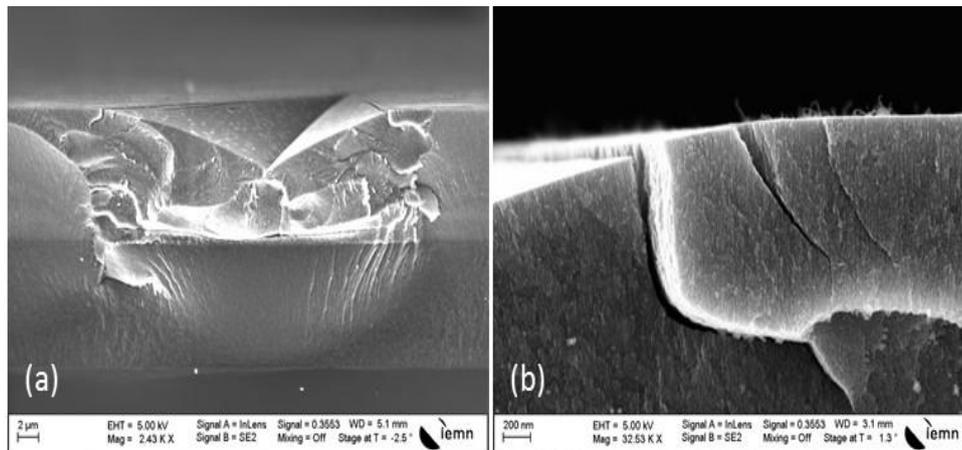
D'autre part, l'échantillon PS<sub>4</sub> a une plus faible résistance à la charge appliquée par conséquent a la plus faible valeur de la dureté et du module de Young.

Dans nos travaux, le coefficient de Poisson du SiP est considéré égal à 0.18.

En effet, pour le silicium poreux, la dureté et le module de Young devraient augmenter avec la pénétration due à l'effet de compactage. Dans notre cas, nous n'observons pas ce phénomène. Pour obtenir une meilleure vue d'ensemble de ce comportement inattendu, nous avons effectué une coupe transversale en utilisant un faisceau d'ions focalisé (FIB) à travers une empreinte ([figure III.38](#)).



**Figure III. 38 .** Photographies FIB de l'échantillon PS<sub>3</sub> : (a) indentation, (b) coupe de la tranche de PS<sub>3</sub>, (c) fissure observée sur la crête supérieure de l'indentation et (d) fissure observée sur la crête de profondeur de l'indentation



**Figure III. 39.** Photographies au MEB de : (a) impression par indentation et (b) fissures sur la crête supérieure de l'échantillon PS<sub>4</sub>.

La **figure III.38** montre des images MEB après le fraisage FIB d'une empreinte effectuée dans l'échantillon PS<sub>3</sub> en utilisant un pénétrateur Berkovich et une charge d'indentation de 650 mN. Pour l'échantillon PS<sub>3</sub>, on observe que le module de Young et la dureté augmentent légèrement au début de la pénétration de la pointe. Cette augmentation peut s'expliquer par le compactage observé au début de la pénétration. Par la suite, à partir d'environ 200 nm de pénétration, il y a une légère diminution du module d'Young et de la

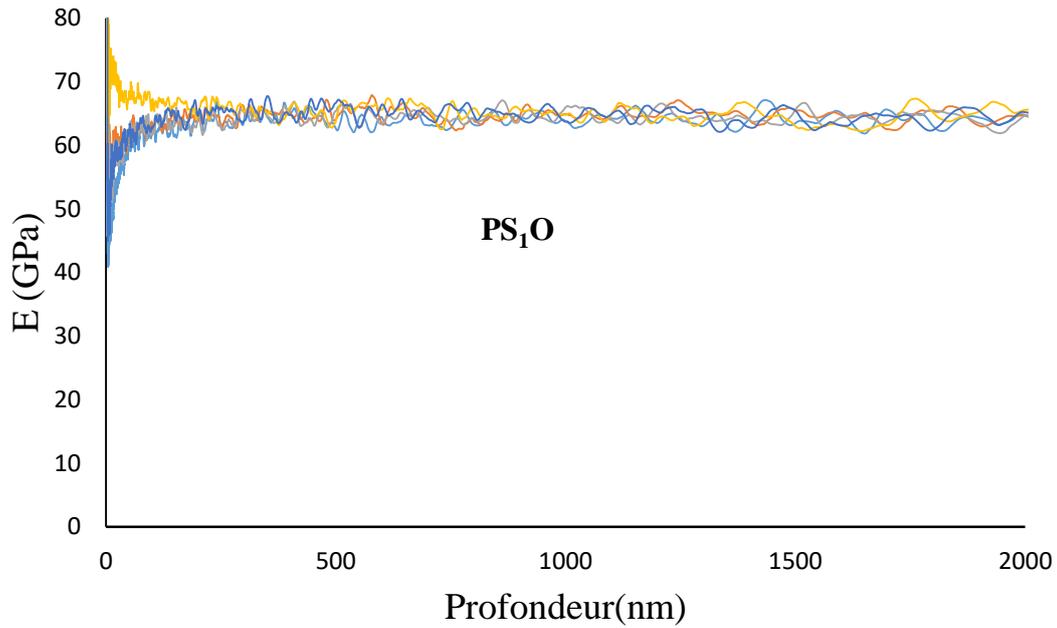
dureté. Cela peut s'expliquer par la formation de fissures à l'extrémité de l'indenteur et également à la limite extérieure de l'empreinte **figure III.38 (.c et .d)**. Un compactage est observé à ces points de rupture. La nucléation et la croissance de ces micro-fissures lors de l'indentation libèrent le stress généré par le contact de l'indenteur, et donc la dureté apparente et la diminution apparente du module de Young.

La **figure III.38** montre des photographies SEM d'une empreinte dans l'échantillon PS<sub>4</sub> effectuée en utilisant un pénétrateur Berkovich et une charge de 200 mN. Après l'enlèvement de l'indenteur, plusieurs fissures significatives sont observées. En comparant la **figure III.38** et la **figure III.39**, nous notons plus de fissures et une plus grande taille de fissure pour l'échantillon PS<sub>4</sub>. D'après les **figures III.20-35**, la diminution de la dureté et du module est plus prononcée pour l'échantillon PS<sub>4</sub>. Cela est en accord avec une relaxation des contraintes due à la nucléation et à la croissance des fissures. De plus, les mécanismes de rupture sont plus chaotiques que ceux en plastique, ce qui explique l'écart le plus important dans le cas de l'échantillon PS<sub>4</sub>.

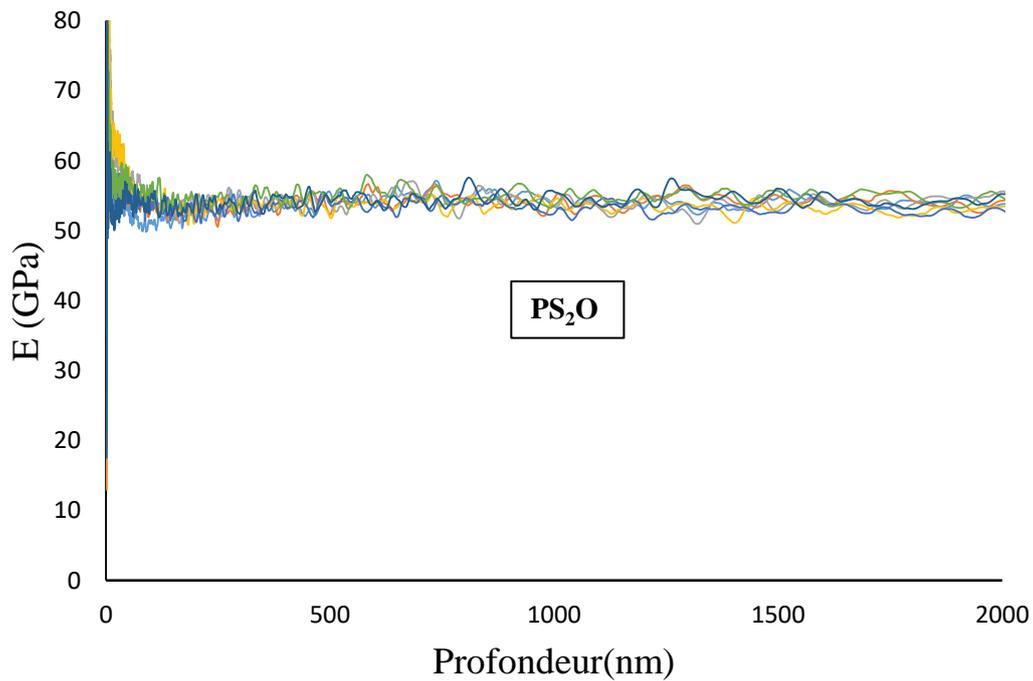
#### V.4.2. Caractérisation des monocouches du SiP Oxydé

Il est évident que les propriétés thermiques et diélectriques du SiP diminuent avec l'augmentation de la porosité, alors que la stabilité mécanique diminue. Une solution est considérée pour cet arrangement entre de bonnes propriétés thermiques ou diélectriques et une haute stabilité mécanique, c'est l'oxydation thermique du SiP.

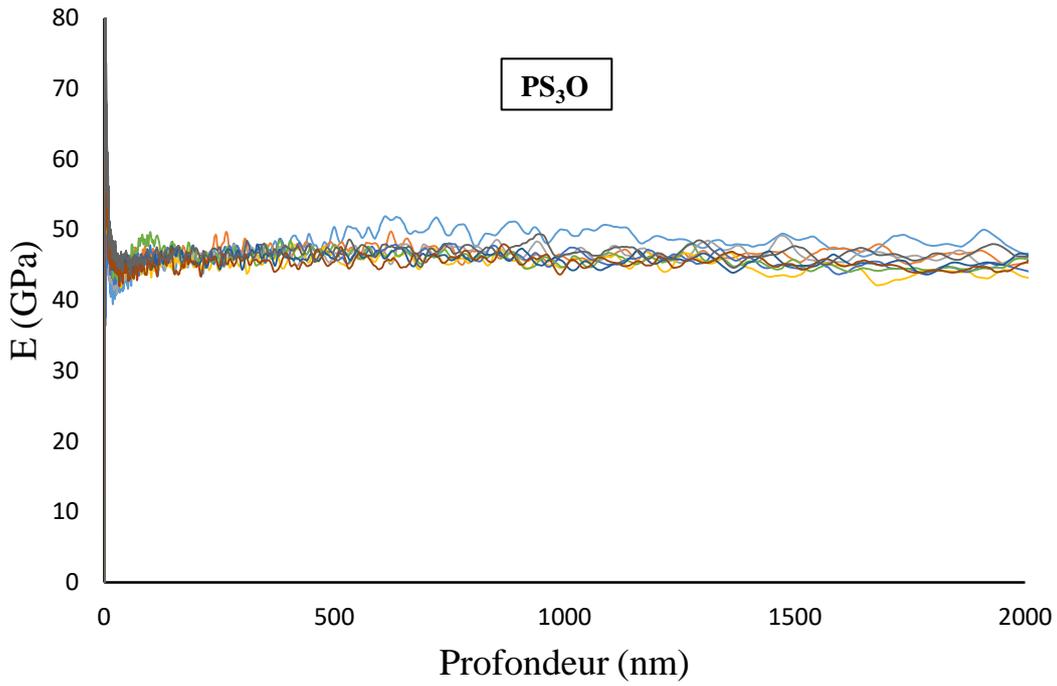
Les **figures III.40-43** représentent la variation du module de Young en fonction de la profondeur pour différentes densités de courant (20, 40, 60, 80mA/cm<sup>2</sup>) du SiP oxydé. Les **figures III.40-43** montrent que les résultats expérimentaux du module de Young sont représentés sous forme de bande, avec une valeur moyenne environ 65GPa, 55GPa, 45GPa et 40GPa pour les échantillons PS<sub>1</sub>O, PS<sub>2</sub>O, PS<sub>3</sub>O et PS<sub>4</sub>O respectivement.



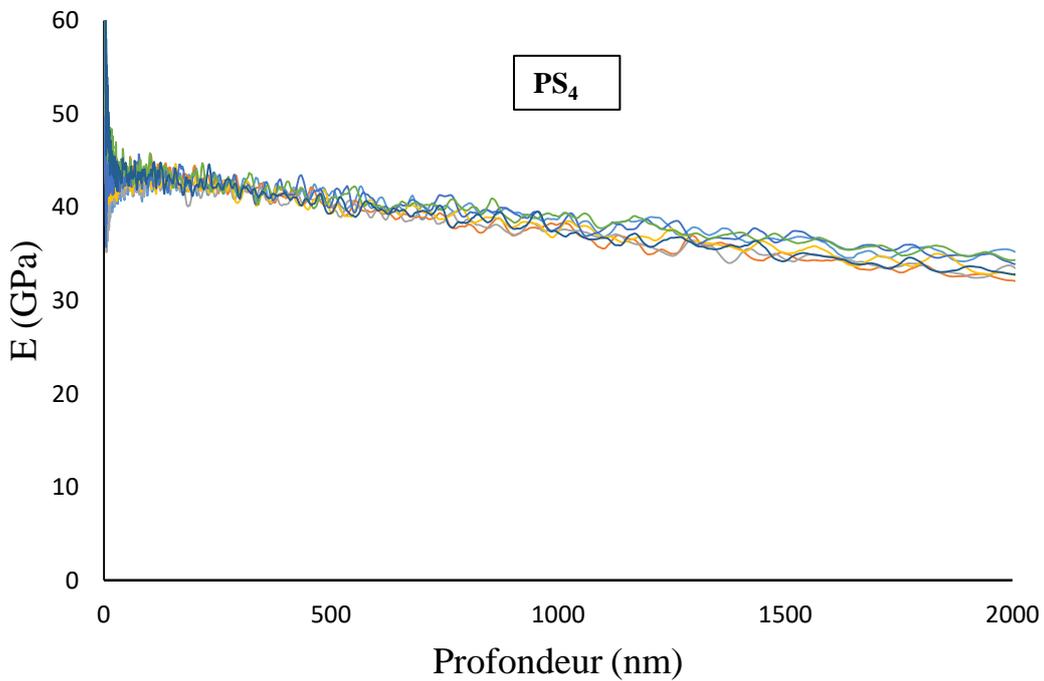
**Figure III. 40.** Module de Young en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 5400s.



**Figure III. 41.** Module de Young en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 5400s.

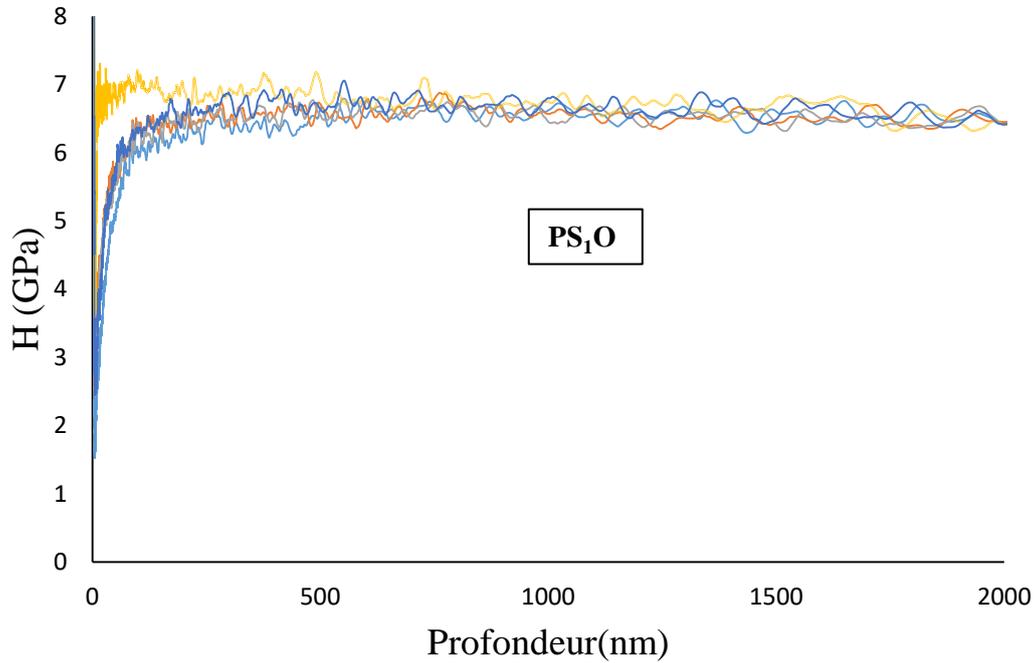


**Figure III. 42.** Module de Young en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant  $60\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 3600s.

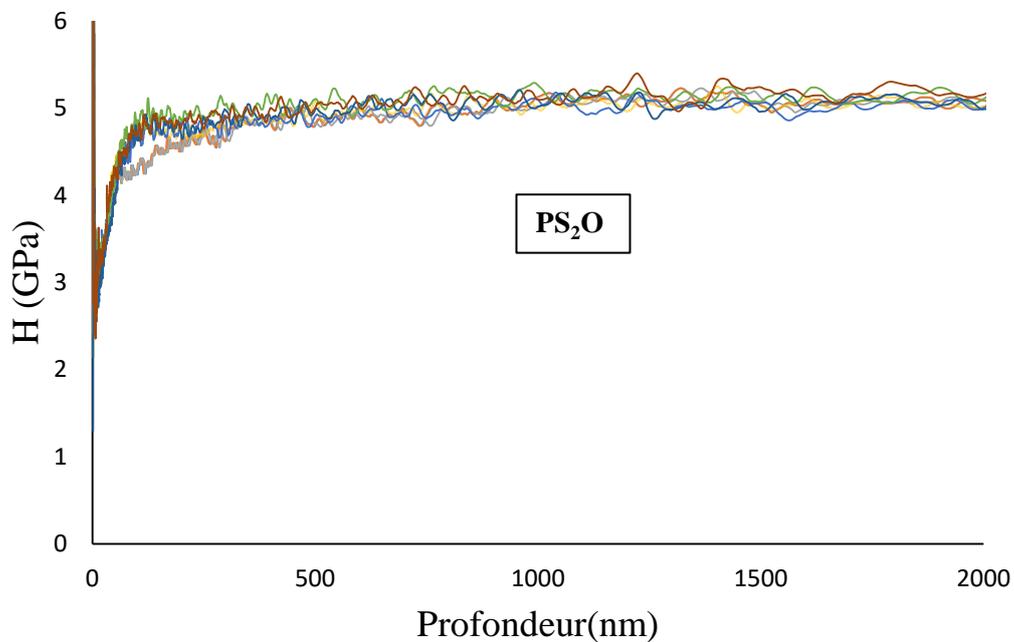


**Figure III. 43.** Module de Young en fonction de Profondeur du SiP oxydé pour une densité de courant  $80\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 3600s.

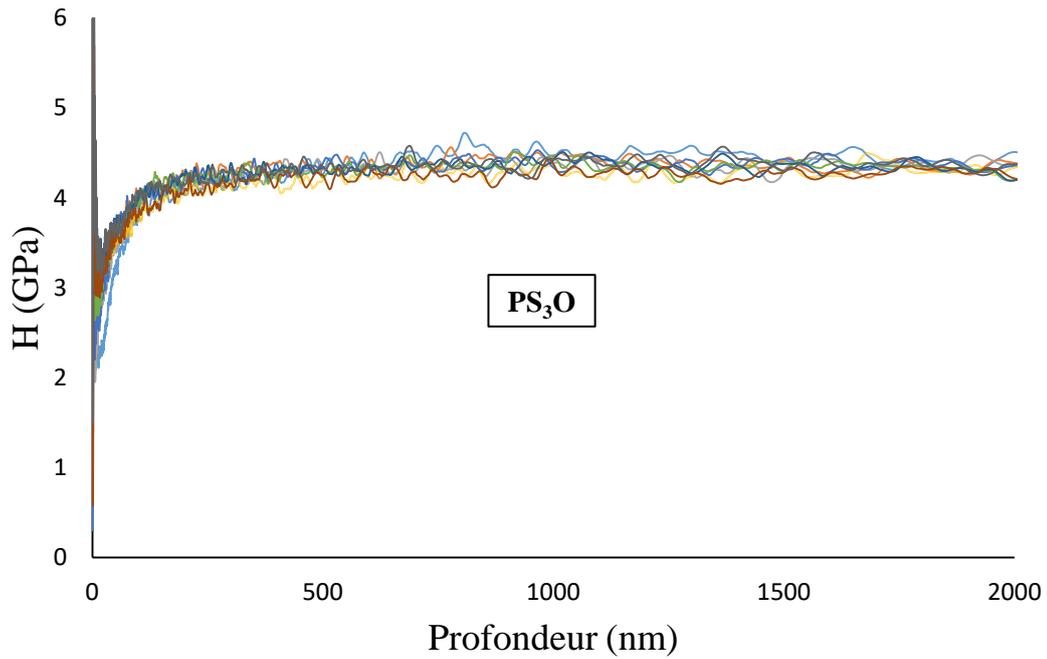
Les **figures III.44-47** représentent la variation de la dureté en fonction de la profondeur pour différentes densités de courant (20, 40, 60, 80mA/cm<sup>2</sup>) du SiP oxydé.



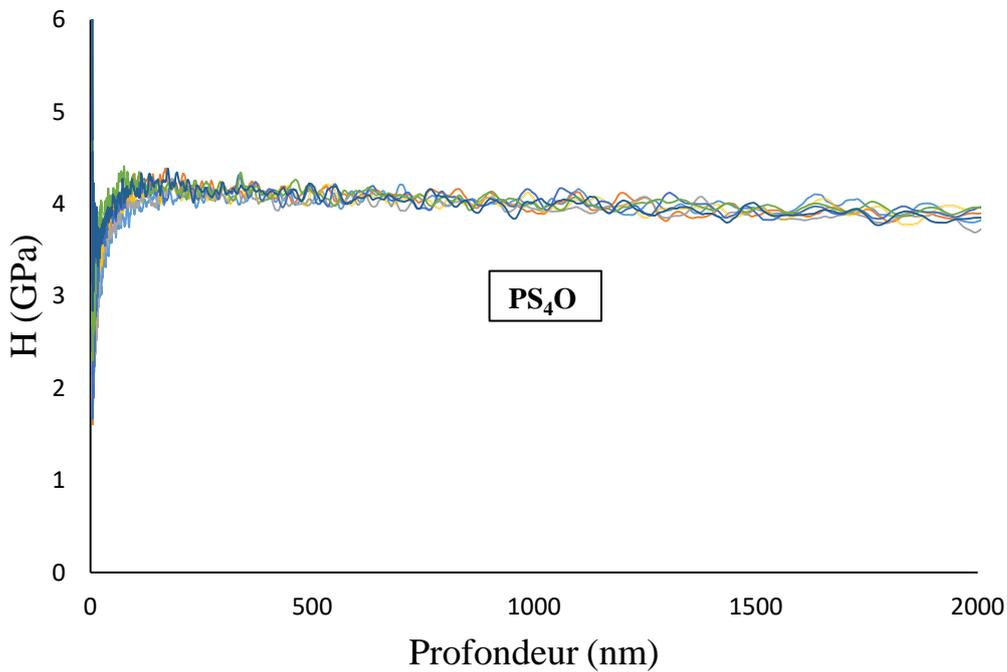
**Figure III. 44.** Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 20mA/cm<sup>2</sup> et une durée de 5400s.



**Figure III. 45.** Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 40mA/cm<sup>2</sup> et une durée de 5400s.



**Figure III. 46.** Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant  $60\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 3600s.

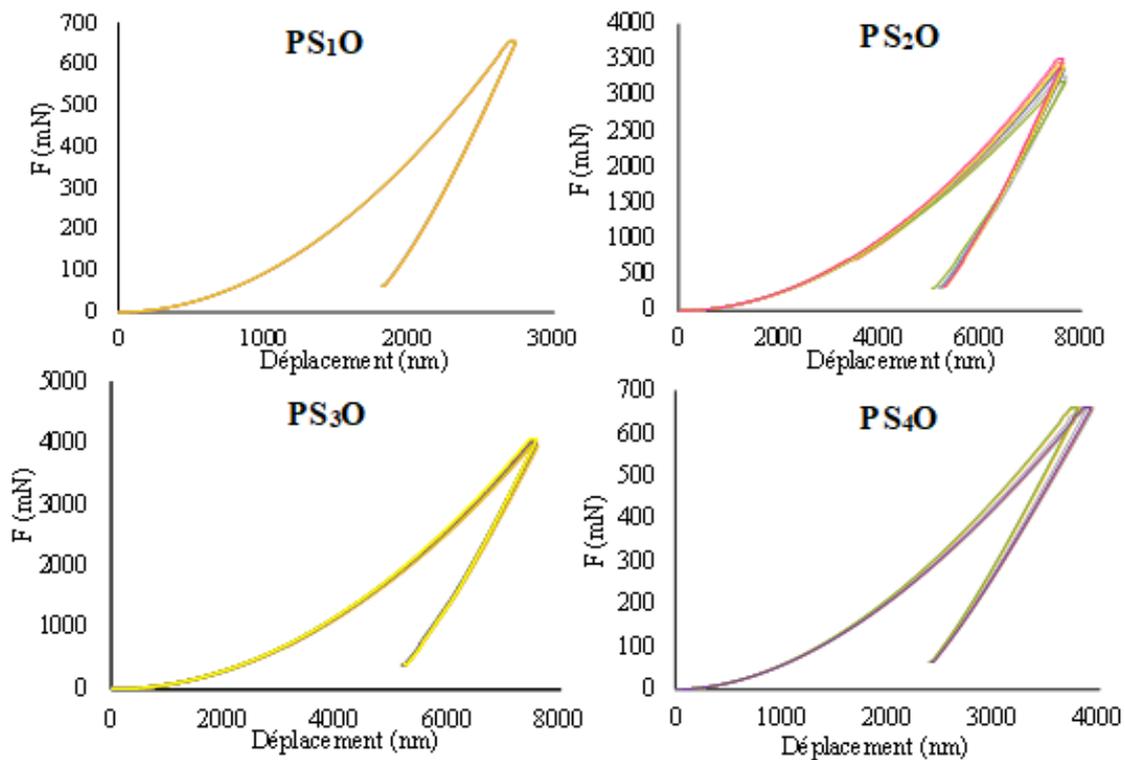


**Figure III. 47.** Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant  $80\text{mA}/\text{cm}^2$  et une durée de 3600s.

Les valeurs expérimentales de la dureté forment une bande (**figure III.44-47**), à partir d'une grandeur d'environ 2GPa. Comme la profondeur de pénétration augmente la dureté augmente également jusqu'à atteindre une valeur de saturation dans la gamme d'environ 6,5GPa pour  $PS_1O$ , 5GPa pour  $PS_2O$ , 4.5GPa pour  $PS_3O$  et 4GPa pour  $PS_4O$ .

On comparant les valeurs mesurées de la dureté et le module d'élasticité de Young des échantillons du PSi, ceux qui sont recuite à 550 ° C, ont augmenté.

En outre, plus la porosité est grande plus l'échantillon est instable mécaniquement (**figure III.20-27 et 28-35**). Les échantillons oxydés sont plus stables (**figure III.40-43 et 44-47**), en raison de la modification de la taille des pores et formation d'une couche de  $SiO_2$  sur la surface intérieure de PSi pour réduire la porosité et de renforcer la microstructure interconnectée.



**Figure III. 48.** Courbes charge-décharge pour différents échantillons du PSi oxydé.

La **figure III.48** représente les courbes de charge-décharge de la nano-indentation du silicium poreux oxydé par l'indenteur de type Berkovich pour différentes densité de courant et de temps d'anodisation.

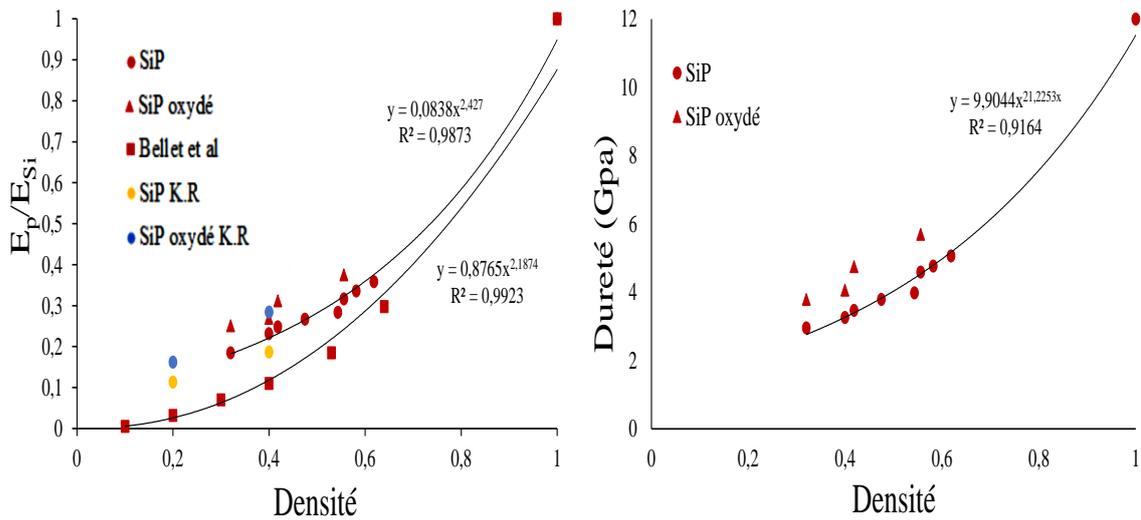
En observant l'apparition des POP-IN dans les courbes de charge, s'expliquant par un enfoncement brusque de la pointe dans le matériau à une charge appliquée constante. En

outre, dans les échantillons PS<sub>2</sub>O et PS<sub>3</sub>O on remarque POP-OUT due à une transformation de phase avec l'augmentation de volume.

La caractérisation des propriétés mécaniques par nano-indentation, dureté et module d'Young, présente une très forte corrélation avec le taux de porosité. Ces deux propriétés évoluant, en fonction de la porosité selon une loi puissance [Gib1999] (figure III.49) :

$$E_p = CE_S \rho^m \quad (\text{III. 11})$$

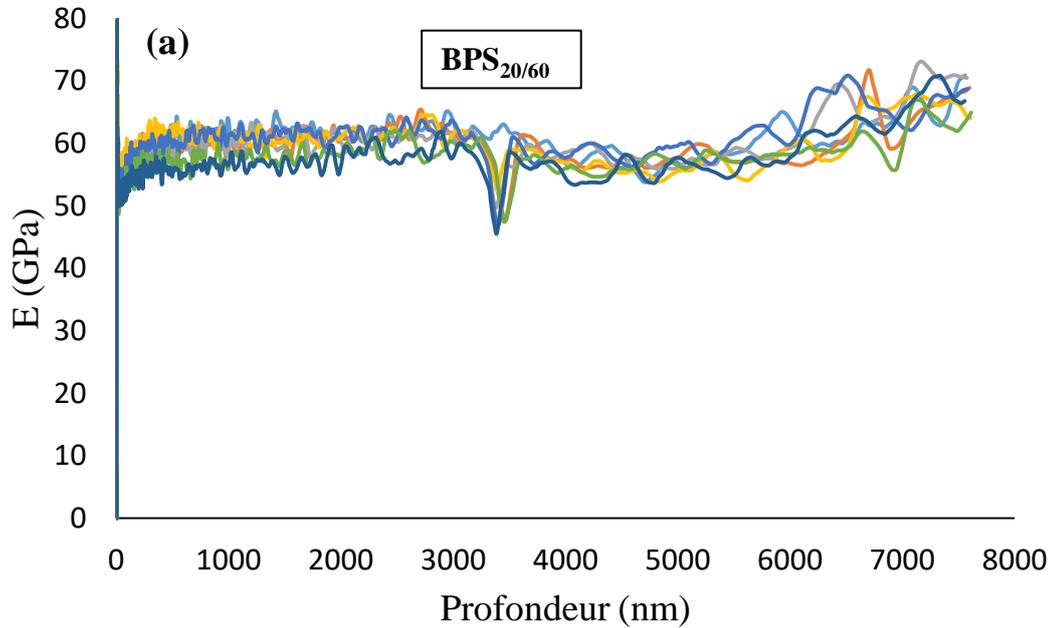
Où  $E_p$  et  $E_S$  représentent respectivement le module d'Young du matériau poreux et du matériau massif,  $\rho$  la densité,  $m$  une constante égale à 2 pour une porosité ouverte et  $C$  une constante voisine de 1 [Gib1999].



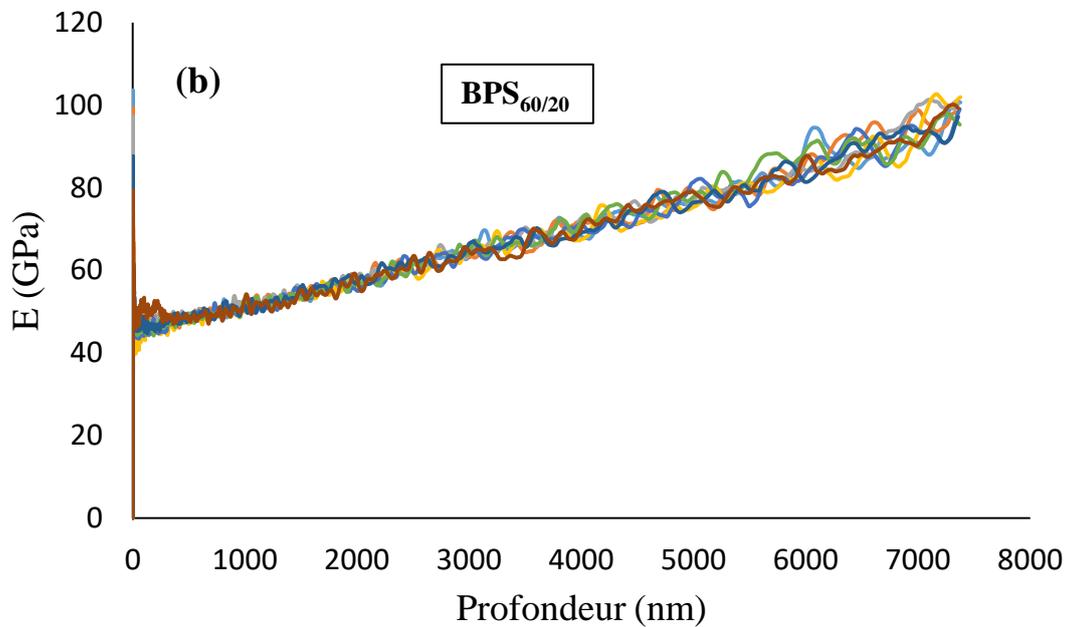
**Figure III. 49:** Variation du module d'Young et de la dureté en fonction de la densité pour le silicium poreux. ● Nos résultats pour PSi, ▲ nos résultats pour PSi oxydé, ■ data [Bel1996], ● ● data [Rah2014].

**V.4.3. Caractérisation des bicouches du SiP**

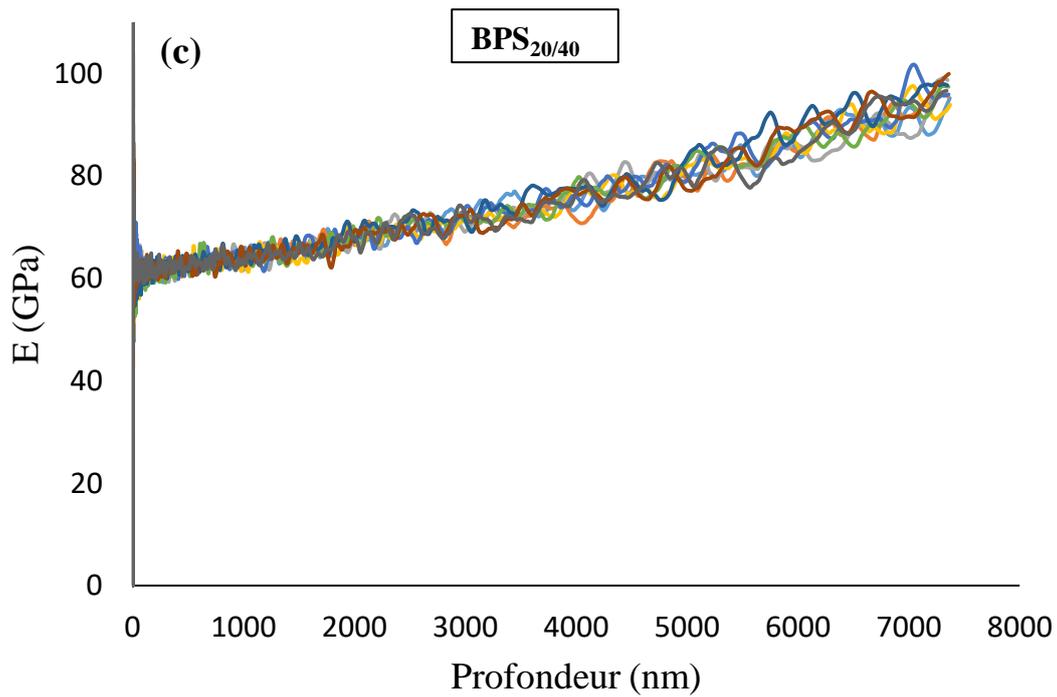
Les **figures III.50-52** représentent la variation du module en fonction de déplacement du bicouche de SiP.



**Figure III. 50.** Module de Young en fonction de la profondeur du bicouche de SiP pour une densité de courant de 20 et 60 mA/cm<sup>2</sup>.

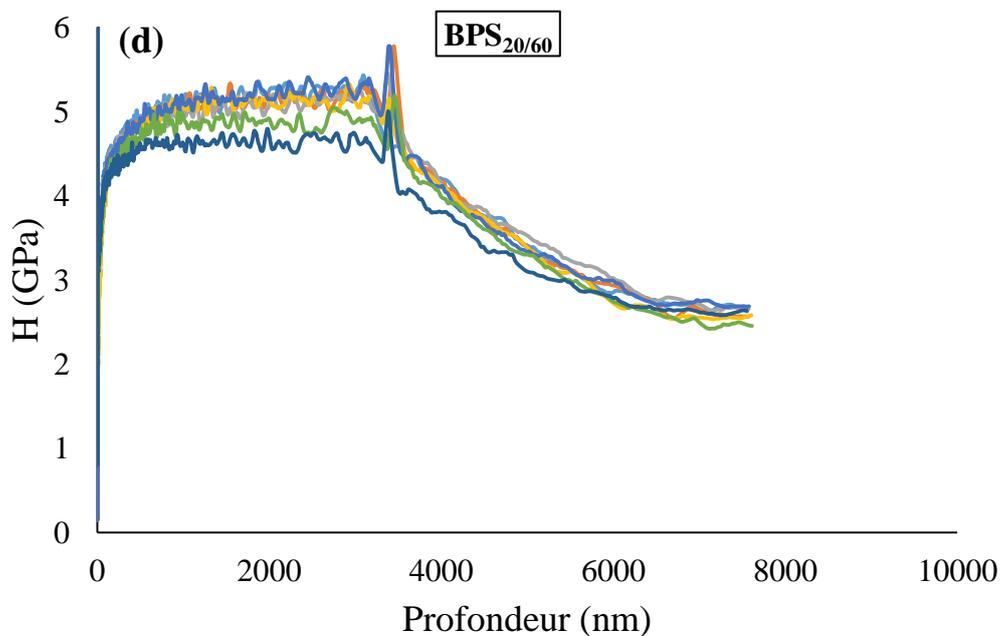


**Figure III. 51.** Module de Young en fonction de la profondeur du bicouche de SiP pour une densité de courant de 60 et 20 mA/cm<sup>2</sup>.

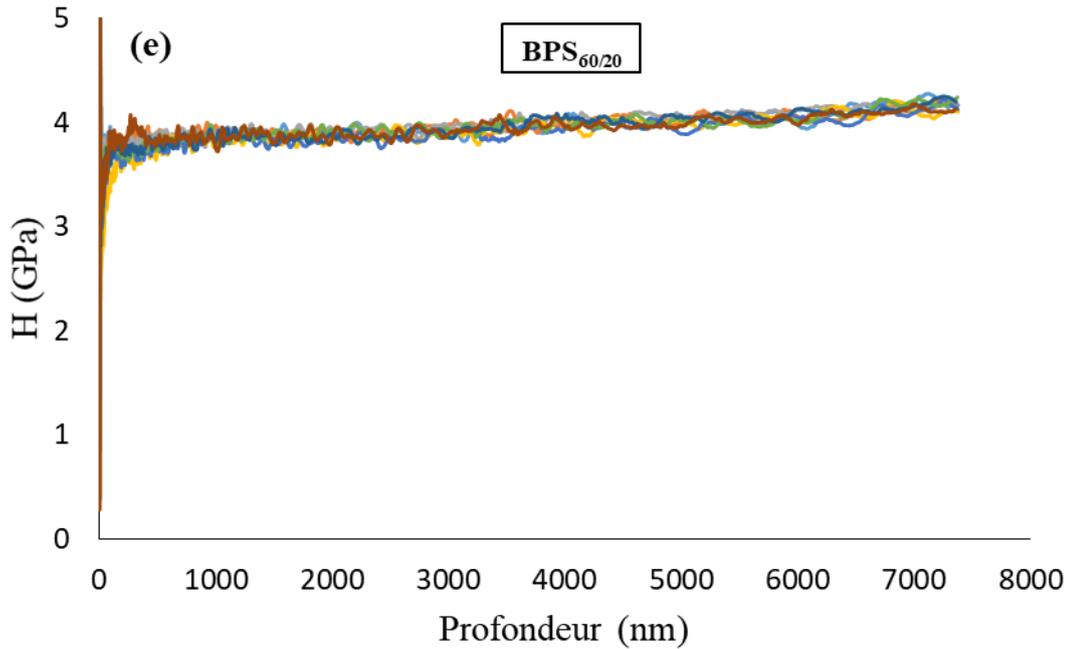


**Figure III. 52.** Module de Young en fonction de la profondeur du bicouche de SiP pour une densité de courant de 20 et 40 mA/cm<sup>2</sup>.

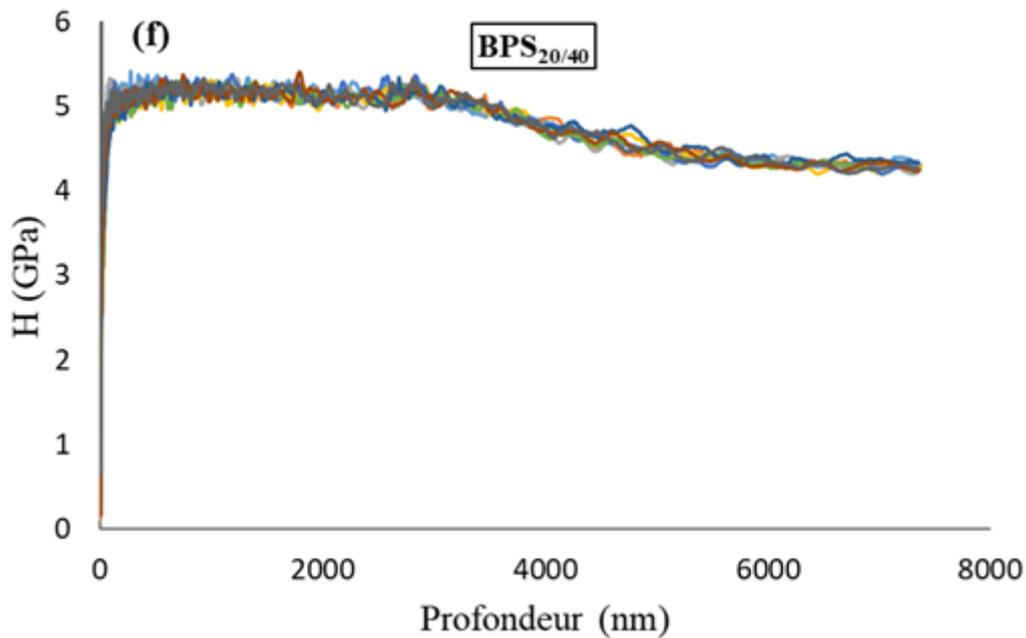
Les **figures III.53-55** représentent la variation de la dureté en fonction de déplacement du bicouche de SiP.



**Figure III. 53.** Dureté en fonction de la profondeur du bicouche de SiP pour une densité de courant de 20 et 60 mA/cm<sup>2</sup>.



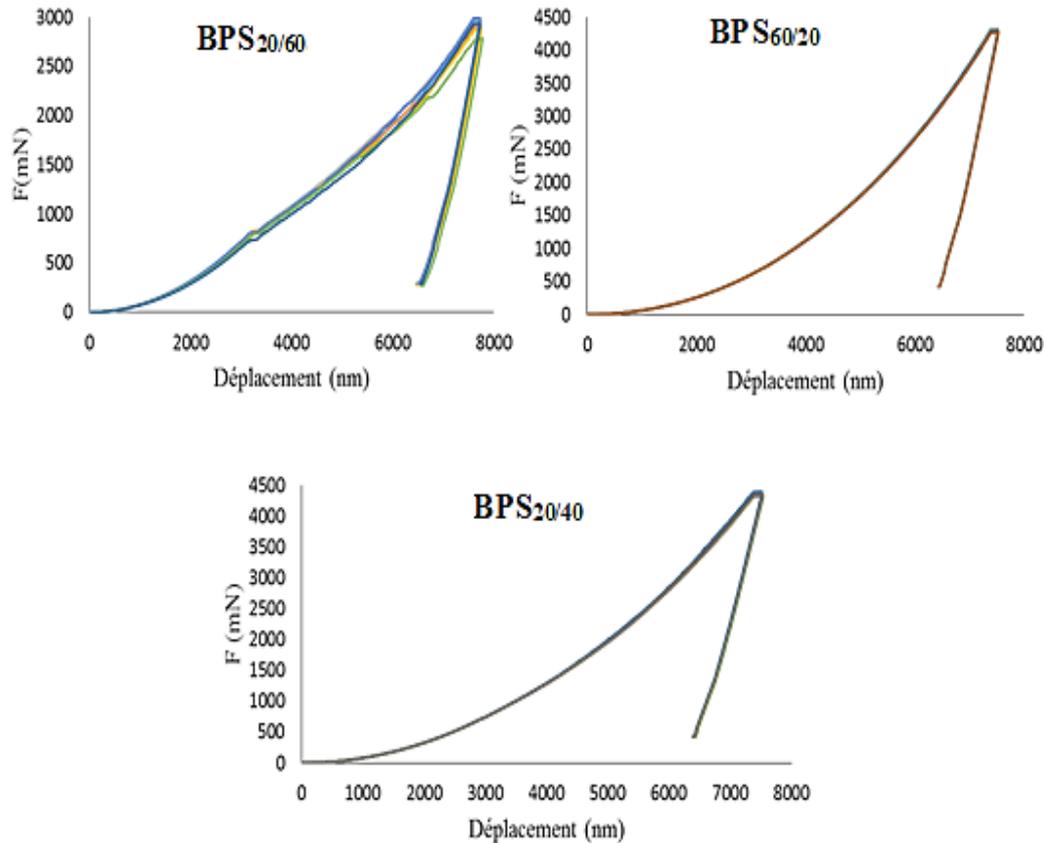
**Figure III. 54.** Dureté en fonction de la profondeur du bicouche de SiP pour une densité de courant de 60 et 20 mA/cm<sup>2</sup>.



**Figure III. 55.** Dureté en fonction de la profondeur du bicouche de SiP pour une densité de courant de 20 et 40 mA/cm<sup>2</sup>.

On remarque bien la variation de module de Young et la dureté entre les deux couches du SiP pour chaque échantillon du bicouche avec l'augmentation de pénétration. Les [figures III.50-52](#) illustrent la variation du module de Young et les [figures III.53-55](#) montrent la variation de la dureté pour les échantillons **BPS<sub>20/60</sub>**, **BPS<sub>60/20</sub>** et **BPS<sub>20/40</sub>** respectivement.

On remarque bien que pour les échantillons **BPS<sub>20/60</sub>** et **BPS<sub>20/40</sub>** le module de Young et la dureté sont représentés sous forme d'une bande jusqu'à un déplacement environ  $4\mu\text{m}$  il y a une diminution pouvant être expliquée par l'influence de la 2<sup>ème</sup> couche. En plus on sait bien que quand la densité de courant augmente la porosité augmente et la dureté et le module de Young Diminuent. Par ailleurs pour l'échantillon **BPS<sub>60/20</sub>** on remarque bien une augmentation du à diminution de la porosité.



**Figure III. 56.** Courbes charge-décharge pour différents échantillons de la bicouche de SiP.

La **figure III.56** représente les courbes de charge-décharge de la nano-indentation du silicium poreux par l'indenteur de type Berkovich pour différents échantillons des bicouches de SiP. D'après les courbes les échantillons **BPS<sub>20/60</sub>**, **BPS<sub>60/20</sub>** et **BPS<sub>20/40</sub>** ont des charges maximales 3000, 4000 et 4500 respectivement. En remarquant l'apparition des POP-IN dans la courbe de charge pour l'échantillon **BPS<sub>20/60</sub>** à différente charge environ 3000 et 6000nm, s'explique par un enfoncement brusque de la pointe dans le matériau à une charge appliquée constante.

## Conclusion

---

Dans ce chapitre nous avons fait une étude détaillée sur la réalisation du silicium poreux, les conditions d'anodisation et les caractéristiques de la couche poreuse comme l'épaisseur, la porosité, la morphologie des couches poreuses et la taille des pores. Puis l'optimisation du processus d'oxydation. Nous avons ensuite présenté une étude détaillée sur la caractérisation mécanique par la technique nano-indentation qui nous permet de mesurer le module de Young et la dureté, ainsi l'influence de la porosité et l'oxydation sur les caractéristiques mécaniques du silicium poreux.

## *Référence Bibliographique*

---

- [Bha2006] G. Bhagavannarayana, S.N. Sharma, R.K. Sharma, S.T. Lakshmikumar, A comparison of the properties of porous silicon formed on polished and textured (1 0 0) Si: High resolution XRD and PL studies, *Materials Chemistry and Physics*, 97, (2006), 442–447.
- [Bel1996] D. Bellet, P. Lamagnere, A. Vincent, Y. Brechet. Nanoindentation investigation of the Young's modulus of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 80 (7), (1996), 3772-3776.
- [Bel1997] D. Bellett, in: L. Canham (Ed), *Properties of porous Si*, EMIS Datareview series No 18, IEEE, London, (1997).
- [Bul1975] S. I. Bulychev et al, Determination of Young's modulus according to indentation diagram, *Zovod. Lab.* 41, (1975), 1137.
- [Dut1997] S. P. Duttagupta, M. Fauchet, in L. Canham (Ed), *Properties of porous Si*, EMIS Datareview series No 18, IEEE, London, (1997).
- [Gib1999] L. J., Gibson, M.F. Ashby, *Cellular solids: structure and properties*. Cambridge University Press (1999).
- [Gui2012] G.Guillonneau, *Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles : très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température*, thèse de doctorat, Université de Lyon, Décembre (2012).
- [Her1882] H. Hertz, Überdie Berührung fester elastische Körper. *J. Reine and angewandte Mathematik*, 92, (1882), 156-171.

- [Jon1985] K. L. Johnson, contact mechanics, Cambridge University Press (1985).
- [Kin1987] R. B. King, Elastic analysis of some punch problems for layered medium. *Int. J. Solids struct.*, 23(12), (1987), 1657-1664.
- [Mey1908] E. Meyer, *Z. ver. dent. Ind.*, vol 52, (1908), 645.
- [Oli1992] W.C. Oliver and G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7(6), (1992), 1564-1583.
- [Rah2007] Khadidja Rahmoun, Propriétés mécaniques du silicium poreux, thèse de l'Université de Tlemcen, (2007).
- [Rah2009] K.Rahmoun, A. Iost, V. Keryvin, G. Guillemot, N. E. Chabane Sari, A multilayer model for describing hardness variations of aged porous silicon low-dielectric-constant thin films, *Thin Solid Films*, 518,(2009) , 213-221.
- [Rah2014] K.Rahmoun, A. Iost, V. Keryvin, G. Guillemot, J.C. Sangleboeut, M. Guendouz, L. Haji, Vickers microhardness of oxidized and nonoxidized porous silicon, IEEE conference publication, IEEExplore, DOI: 10.1109/NAWDMPV.2014.6997620, (2014),1-6.
- [Tab1951] D. Tabor, The hardness of metals, Clarendon Press, Oxford, 1951.
- [Uhl2005] A. Uhlir, I. W. Uhlir, Historical perspective on the discovery of porous silicon. *Physica Status Solidi (c)*, 2(9), (2005), 3185- 3187.
- [Woi1997] J. Woigard and J. C. Daegenton, An alternative method for penetration depth determination in nano-indentation measurement, *J. Mater. Res.*, 12(9), (1997), 2455-2458.
- [Wol2006] A. Wolf, R. Brendel, Thermal conductivity of sintered porous silicon films, *Thin Solid Films*, 513, (2006), 385-390.
- [Zha1989] X. G. Zhang, S. D. Collins et R. L. Smith, Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polarization in HF Solution, *J. Electrochem. Soc.* volume 136, issue 5, (1989), 1561-1565.
- [Zio2010] K. Ziouche, P. Godts, Z. Bougrioua, C. Sion, T. Lasri and D. Leclercq, "Quasi-monolithic heat flux microsensor based on porous silicon boxes", *Sens. Actuator A-Phys.*, 164, pp. 35-40, (2010).

## *Conclusion Générale*

---

La nano-micro-structuration du silicium poreux lui confère des propriétés morphologiques et physicochimiques qui élargissent les domaines d'utilisation et d'application du silicium. Le développement récent des micro-technologies a été un des principaux moteurs de l'essor de ce matériau poreux dans des secteurs aussi variés que l'optique, l'électronique et l'analyse biochimique.

Ce travail de thèse a porté sur la mise en place sur la caractérisation du silicium poreux oxydé et non oxydé. Nous avons réalisé des modélisations pour différentes caractérisations (permittivité, indice de réfraction, thermique et mécanique) de différentes phases de silicium poreux (non oxydé, oxydé et totalement oxydé). Nous appliquons les modèles trouvés dans la littérature au silicium poreux, nous développons le modèle série parallèle et nous élaborons un modèle basé sur celui de Menger Eponge pour plusieurs phases du silicium poreux pour la détermination des différentes propriétés du silicium poreux. Ces résultats ont montré que les propriétés du silicium poreux diminuent avec l'augmentation de la porosité et le degré d'oxydation jusqu'à atteindre la valeur la plus minimale. Ainsi nous avons montré que l'oxydation du silicium poreux augmente leurs propriétés. Une comparaison nous a permis de spécifier l'utilisation des modèles analytiques que nous proposons en fonction de la porosité et du degré d'oxydation du matériau et de déterminer le modèle donnant la meilleure prédiction. Des résultats expérimentaux sont introduits pour valider nos modèles.

La deuxième partie est basée sur l'élaboration et caractérisation du silicium poreux. Les échantillons de silicium poreux ont été élaborés en utilisant un équipement disponible au laboratoire d'IEMN. Le silicium poreux choisi pour notre étude est le silicium méso-poreux pour différentes porosité, d'épaisseur et de morphologie. Il est généralement obtenu par anodisation d'un wafer de silicium fortement dopé  $P^{++}$  dans un bain à base d'acide fluorhydrique. Les caractérisations non destructives sont effectuées telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et (AFM) permettant de déterminer la taille et la distribution des pores, d'observer la morphologie, de mesurer l'épaisseur des couches et d'estimer la

rugosité de l'interface. Ainsi la gravimétrie pour déterminer l'épaisseur et la masse de la couche poreuse qui nous permet de calculer la porosité. Ce dernier est le paramètre principal, liée directement à la nanostructure du matériau. Ce faisant, nous avons montré que la variation des paramètres de fabrication (temps d'anodisation, la densité de courant) de silicium poreux, permet d'obtenir un silicium poreux de caractéristiques morphologiques différentes. Ces caractéristiques sont étroitement liées à celles des pores qui sont : le type (ou forme), la taille(ou diamètre), le volume(ou porosité). Par la suite pour garantir une bonne tenue mécanique et améliorer les propriétés de nos couches, une oxydation thermique est effectuée dans un environnement sec. Cependant pour éviter la rupture de nos couches une étape de préoxydation est nécessaire.

La dernière étape de notre travail après la réalisation et les différentes caractérisations morphologiques des échantillons réalisés de différentes porosités. Nous nous sommes intéressés à étudier l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques telles que la dureté et le module de Young du silicium méso-poreux, par la technique de nano-indentation à l'aide d'un pénétrateur Berkovich en diamant disponible au laboratoire de MSMP (ENSAM Lille). Les résultats montrent une très forte corrélation de ces grandeurs avec le taux de porosité. Les modules d'Young évoluent avec la profondeur de pénétration, principalement pour les matériaux oxydés. L'oxydation du silicium poreux à haute température augmente sensiblement la stabilité des couches réalisées et permet de garantir une meilleure tenue mécanique essentielle pour la réalisation de dispositifs dédiés pour de nombreuses applications notamment dans le domaine des microsystèmes.

Plusieurs perspectives s'offrent à nous pour continuer ce travail. Du point de vue des matériaux à étudier, par exemple, nous avons réalisé et caractérisé seulement un type de poreux (méso-poreux) du silicium. Il sera donc intéressant de réaliser et d'étudier les deux autres types de poreux tel que le macro et nano-poreux.

Par ailleurs, il serait intéressant de caractériser expérimentalement les propriétés thermiques et mécaniques du silicium poreux et de voir l'influence de la porosité sur les propriétés à l'aide de la simulation et des modélisations sur d'autres modèles et de faire varier les dimensions des pores par rapport à la porosité et le degré d'oxydation du silicium et étudier avec détail l'effet de la morphologie sur les différents modèles.

# Table Des Matières

<i>Introduction Générale</i> .....	2
<i>Chapitre I Etude Bibliographique</i>	
Introduction.....	4
I. LE SILICIUM POREUX.....	5
II. METHODES D'ELABORATION DU SILICIUM POREUX.....	5
II.1. ANODISATION	
ELECTROCHIMIQUE.....	6
II.2. PARAMETRES D'ANODISATION .....	8
a) <i>Influence de la nature du substrat</i> .....	8
b) <i>Influence de la densité de courant</i> .....	9
c) <i>Influence de la concentration de la solution de HF</i> .....	10
d) <i>Influence de la température</i> .....	11
III. CARACTERISTIQUE DES COUCHES POREUSES .....	11
III.1. L'ÉPAISSEUR.....	11
III.2. LA POROSITE.....	12
III.3. LA SURFACE SPECIFIQUE.....	15
III.4. LA MORPHOLOGIE.....	15
IV. PROPRIETES CHIMIQUES.....	17
V. PROPRIETES OPTIQUES.....	18
VI. L'OXYDATION DU SILICIUM POREUX.....	19
Conclusion.....	21
Références	
Bibliographies.....	22
<i>Chapitre II Modélisation, Résultats et Discussions</i>	
Introduction.....	26
I. LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE.....	28
I.1. MODELE A DEUX PHASES CAS DU SILICIUM POREUX NON OXYDE (SILICIUM +AIR) .....	29
I.2. MODELE A DEUX PHASES CAS DU SILICIUM POREUX TOTALEMENT OXYDE (SiO <sub>2</sub> +AIR)...	32

I.3. MODELE DE TROIS-COMPOSANTES.....	32
I.4. MODELE DE N ETAGE.....	37
I.4.1. Le premier modèle pour $n=2$ .....	37
I.4.2. Le deuxième modèle pour $n=3$ .....	40
II. LES PROPRIETES MECANIQUES.....	44
II.1. LES MODELES SERIES-PARALLELES.....	46
II.1.1. Modèles à deux composants.....	46
II.1.2. Modèle de trois-composantes.....	47
II.2. MODELE DE N ETAGE.....	48
II.2.1. Le premier modèle pour $n=2$ .....	48
II.2.2. Le deuxième modèle pour $n=3$ .....	50
III. PROPRIETES THERMIQUES.....	53
III.1. LES MODELES SERIES-PARALLELES.....	53
III.1.1. Modèles à deux composants.....	54
III.1.2. Modèle de trois-composantes.....	55
III.2. MODELE DE N ETAGE.....	57
III.2.1. Le premier modèle pour $n=2$ .....	57
III.2.2. Le deuxième modèle pour $n=3$ .....	59
Conclusion.....	87
Références	
Bibliographies.....	88
<b>Chapitre III Elaboration et caractérisation Mécanique du silicium poreux</b>	
Introduction.....	91
I. ELABORATION DU SILICIUM POREUX.....	94
I.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	94
I.2. CONDITIONS D'ANODISATION.....	96
I.2.1. choix du substrat.....	96
I.2.2. Nettoyage du substrat.....	96
II. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE.....	96
II.1. LA POROSITE DU SILICIUM POREUX.....	96
a) Influence de la densité de courant sur la porosité.....	97
II.2. L'ÉPAISSEUR DES COUCHES DE SILICIUM POREUX.....	99
a) Influence de la densité de courant sur l'épaisseur des couches de silicium poreux.....	10
0	

II.3. LA TAILLE DES PORES DU SILICIUM POREUX .....	102
III. OXYDATION DE LA COUCHE DE SiP.....	105
IV. ELABORATION DES BICOUCHES DU SILICIUM POREUX.....	107
V. CARACTERISATION MECANIQUE.....	108
V.1. PRINCIPE .....	109
V.2. EXPRESSIONS DE LA DURETE ET LE MODULE D'ELASTICITE MESURE PAR LA NANO- INDENTATION.....	112
V.3. ETUDE EXPERIMENTALE .....	113
V.4. RESULTATS ET DISCUSSION DE CARACTERISATION.....	114
<i>V.4.1. Caractérisation des monocouches du SiP .....</i>	<i>114</i>
<i>V.4.2. Caractérisation des monocouches du SiP Oxydé.....</i>	<i>128</i>
<i>V.4.3. Caractérisation des bicouches du SiP .....</i>	<i>135</i>
Conclusion.....	136
Références	
Bibliographies.....	137
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>140</b>

## **Liste Des Figures**

Figure I. 1. (a) Schéma d'une cellule d'anodisation « simple bain » avec contact métallique en face arrière. (b) Schéma d'une cellule d'anodisation « double bain » avec contact liquide sur les deux faces. ....	6
Figure I. 2. Mécanisme de dissolution du silicium poreux dans l'acide fluorhydrique.....	7
Figure I. 3 . Propagation d'un pore lors de l'anodisation électrochimique : (a) Amorçage d'un pore au niveau d'une inhomogénéité, (b) Propagation du pore. ....	8
Figure I. 4. Influence de la concentration de la solution d'HF sur la morphologie du Si poreux (a) et de la nature du substrat (b) [Har2008]. ....	9
Figure I. 5. Influence de la densité de courant sur la taille des pores.....	9
Figure I. 6. L'évolution de la porosité et vitesse d'attaque par rapport à la densité de courant. Le silicium de type p + est anodisée à température ambiante dans 25% HF électrolyte [Gui2007]. ....	10
Figure I. 7. L'évolution de la porosité et de la cinétique de gravure par rapport à la concentration d'HF dans l'électrolyte. La gravure électrochimique est effectuée sur un substrat de silicium de type p + à la température ambiante avec une densité de courant de 130mA/cm <sup>2</sup> [Nyc2006]. ....	10
Figure I. 8. Influence de la température sur la porosité et la vitesse de gravure de silicium méso poreux (type p+ sur plaque de silicium) [Set 1998]. ....	11
Figure I. 9. Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation pour substrats de type p (1Ωcm) (a) , et type p +(b). Les conditions d'anodisation sont indiquées dans les figures [Hal1994]. ....	12

Figure I. 10. Variation de la porosité avec la densité de courant appliqué pour deux types différents de substrats : type p (a) et type p <sup>+</sup> (b) [Hal1994].	13
Figure I. 11. La porosité en fonction de densités de courant de substrat en silicium de type n fortement dopé.	14
Figure I. 12. Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1 μm et 10 μm) de la couche. Concentration d'HF = 35%. Substrat de type p (1Ω·cm) [Hal1994].	14
Figure I. 13. Evolution de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux échantillons ayant la même épaisseur (1 μm) et une porosité initiale différente [Hal1994].	15
Figure I. 14. Images par microscopie électronique à transmission à haute résolution de quatre échantillons de silicium poreux : (a) type p, (b) type n, (c) type p <sup>+</sup> , (d) type n <sup>+</sup> [Smi1992].	17
Figure I. 15. Traitement thermique d'oxydation du silicium poreux.	19
Figure I. 16. Croissance de la couche de poreux oxydée	20
Figure I. 17 . Croissance de la couche de poreux oxydée en fonction du temps de recuit de pré-oxydation (à 550 °C).	20
Figure II. 1. (a) Modèles série et parallèle du SiP constitué de vide et de silicium et (b) modèle série-parallèle.	29
Figure II. 2. Vue de dessus de la structure cellulaire série-parallèle non passivé.	30
Figure II. 3. Vue de dessus de la structure cellulaire série-parallèle (SiO <sub>2</sub> +air).	32
Figure II. 4. Relation entre le degré d'oxydation et la porosité des films PS oxydés avec différents Pin de porosité initiale [Rah2007, Rah 2014].	33
Figure II. 5. Vue de dessus de la structure cellulaire série-parallèle de la surface de silicium poreux oxydé.	33
Figure II. 6. Permittivité diélectrique effective en fonction de la porosité pour différent degré d'oxydation (modèle pour n = 1), ■ type méso-poreux [Cho2004], ○ type méso-poreux [Ada1995], □ type nano-poreux [Si2001], Δ data [Hru2003], *silicium poreux oxydé [Yu2003].	36
Figure II. 7. Indice de réfraction en fonction de la porosité pour différent valeurs de F (modèle pour n=1), ○ data [Ast2000], ● data [Lab1998], □ type méso-poreux [Lon1996], ▽ type méso-poreux [Gal1998].	36
Figure II. 8. Modèle pour n=2 et les régions de la division de 2 étapes en 2D (Si + air).	37
Figure II. 9. Modèle pour n=2 du silicium poreux totalement oxydée (SiO <sub>2</sub> +air), division de 2 étapes en 2D.	38

Figure II. 10. Modèle pour $n=2$ du silicium poreux (Si+SiO <sub>2</sub> +air).....	39
Figure II. 11. (a) Permittivité diélectrique effective, (b) Indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (Modèle pour $n = 2$ ), □ type nano-poreux [Si2001], ■▲● type méso-poreux [Cho2004],*silicium poreux oxydé [Yu2003], ○ data [Ast2000], ▽ data [Gal1998].....	40
Figure II. 12. Modèle $n=3$ en 2D pour deux composantes (Si + air).....	40
Figure II. 13. Modèle $n=3$ en 2D pour deux composantes (SiO <sub>2</sub> +air).....	41
Figure II. 14 . Modèle $n=3$ pour 3 composantes (Si+SiO <sub>2</sub> +air).....	41
Figure II. 15 . (a)Permittivité diélectrique effective et (b) Indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (Modèle pour $n = 3$ ), □ type nano-poreux [Si2001], ○ data [Ast2000].....	42
Figure II. 16. Permittivité diélectrique (a) du silicium poreux non oxydée et (b) du silicium poreux totalement oxydée en fonction de la porosité pour les trois modèles.....	42
Figure II. 17 . Indice de réfraction (a) du silicium poreux non oxydée et (b) du silicium poreux totalement oxydé en fonction de la porosité pour les trois modèles.....	43
Figure II. 18. Vue de dessus de la structure cellulaire série-parallèle non passivée.....	46
Figure II. 19 . Module de Young effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle série-parallèle) et valeurs expérimentales obtenues par nanoindentation [Fak2018].....	48
Figure II. 20 . Module de Young effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle pour $n=2$ ).Les résultats expérimentaux sont obtenus par nanoindentation [Fak2018].....	49
Figure II. 21 . Module de Young effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle pour $n=3$ ) Les résultats expérimentaux sont obtenus par nanoindentation [Fak2018].....	51
Figure II. 22 . Module de Young du silicium poreux (a) non oxydée et (b) totalement oxydée en fonction de la porosité pour les trois modèles.....	52
Figure II. 23. Vue de dessus de la structure cellulaire série-parallèle non passivée.....	54
Figure II. 24 . Conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle série-parallèle). Comparer avec les valeurs expérimentales : ● data [Dro 1995, Ges1997, Obr1997], □ data [Ges1997, Ben1997, Per 1999], * data [Ben1997], ○ data [Wol 2006] et □ data [Dro 1995, Per 1999].....	57

Figure II. 25 . Conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différent valeur de F (modèle n=2). Comparer avec les valeurs expérimentales :.....	58
Figure II. 26 . Conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle de n=3).Comparer avec les valeurs expérimentales :.....	60
Figure II. 27 . Conductivité thermique du silicium poreux (a) non oxydé et (b) totalement oxydé en fonction de la porosité pour les trois modèles.....	61
Figure II. 28 . Une illustration de la construction itérative d'une éponge de Menger à $M_3$ , la troisième itération [2].....	63
Figure II. 29 . Menger éponge modèle et régions de division de 1 étage en 2D.....	63
Figure II. 30 . Schéma équivalent de Menger éponge modèle à n étages.....	64
Figure II. 31 . Structure équivalente de la première colonne du modèle Menger éponge n étages.....	64
Figure II. 32 . Structure équivalente de la seconde colonne du modèle Menger éponge n étages.....	65
Figure II. 33 . Menger éponge modèle et régions de division de 1 étage en 2D.....	66
Figure II. 34 . Menger éponge de 1 étage en 2D (Silicium poreux oxydé).....	67
Figure II. 35 . (a) Permittivité diélectrique effective et (b) Indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle Menger éponge pour n=1) * type $P^+$ [Yu2003], $\blacklozenge$ , $\blacktriangle$ [Cho2004], $\square$ type p (100) [Si2001], $\circ$ data [Ast2000].....	68
Figure II. 36 . Menger éponge modèle et régions de division de 1 étages en 2D (Silicium poreux non oxydé).....	68
Figure II. 37. Menger éponge modèle et régions de division de 2 étages en 2D.....	69
Figure II. 38 . Menger éponge de 2 étages en 2D (Silicium poreux oxydé).....	70
Figure II. 39 . (a) Permittivité diélectrique effective et (b) Indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle Menger éponge pour n=2), $\bullet$ , $\blacktriangle$ data [Cho2004], $\square$ type p (100) [Si2001], $\circ$ data [Ast2000].....	71
Figure II. 40 . Menger éponge modèle et régions de division de 3 étages en 2D.....	72
Figure II. 41 . Menger éponge modèle et régions de division de 3 étages en 2D.....	72
Figure II. 42 . Menger éponge de 3 étages en 2D (Silicium poreux oxydé).....	73
Figure II. 43 . (a) Permittivité diélectrique effective et (b) Indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle Menger éponge pour n=3),.....	74
Figure II. 44 . Permittivité diélectrique en fonction de porosité pour les trois modes du Menger éponge pour le silicium (a) non oxydé et (b) totalement oxydé.....	75

Figure II. 45 . Indice de réfraction en fonction de la porosité pour les trois modes du Menger éponge pour le silicium (a) non oxydé et (b) totalement oxydé.....	75
Figure II. 46 . Module de Young effective en fonction de la porosité pour différent valeur de F (modèle Menger éponge).....	78
Figure II. 47 .Module de Young effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle Menger éponge pour n=2).....	79
Figure II. 48 . Module de Young effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle Menger éponge pour n=3).....	81
Figure II. 49 . Module de Young en fonction de la porosité du silicium poreux (a) non oxydé et (b) totalement oxydé pour les trois modes de Menger éponge.....	82
Figure II. 50 . Conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle Menger éponge n=1). Comparer avec les valeurs expérimentales : ● data [Dro 1995, Ges1997, Obr1997], □ data [Ges1997, Ben1997, Per 1999], ○ data [Wol 2006] et □ data [Dro 1995, Per 1999].....	83
Figure II. 51 . Conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle Menger éponge pour n=2). Comparaison avec les valeurs expérimentales : ● data [Dro 1995, Ges1997, Obr1997], □ data [Ges1997, Ben1997, Per1999], ○ data [Wol 2006] et □ data [Dro 1995, Per 1999].....	85
Figure II. 52 . Conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle Menger éponge pour n=3). Comparaison avec les valeurs expérimentales : ● data [Dro 1995, Ges1997, Obr1997], □ data [Ges1997, Ben1997, Per 1999], ○ data [Wol 2006] et □ data [Dro 1995, Per 1999].....	86
Figure II. 53 . Conductivité thermique en fonction de la porosité du silicium poreux (a) non oxydé et (b) totalement oxydé pour les trois modes de Menger éponge.....	87
Figure III. 1. Photo de la cellule double réservoir AMMT.....	94
Figure III. 2. Porteurs d'échantillon utilisé pour les différentes réalisations.....	95
Figure III. 3. Photographies réalisées au Microscope Electronique à Balayage d'une couche de SiP à 68% ((a) de surface et (b), (c) et (d) de la tranche). ....	97
Figure III. 4. Porosité en fonction de la densité de courant pour un temps d'anodisation : (a) 30min et (b) 60min. ....	98
Figure III. 5. (a) Réalisation des couches poreuses de différente densité de courant de 120mA/cm <sup>2</sup> à 200mA/cm <sup>2</sup> (pas=20mA/cm <sup>2</sup> ). (b) photographies réalisé au microscope : (1)	

pour $J=160\text{mA/cm}^2$ , (2) pour $J=180\text{mA/cm}^2$ et (3) pour $J=200\text{mA/cm}^2$ .....	99
Figure III. 6. Mesure au MEB l'épaisseur du SiP réalisé sur du silicium type $P^{++}$ , 10 mn d'anodisation. ....	99
Figure III. 7. Epaisseur du silicium poreux en fonction de la densité de pour un temps d'anodisation : (a) 30min et (b) 60min. ....	100
Figure III. 8. Epaisseur du silicium poreux en fonction du temps d'anodisation pour trois densités de courant différentes dans l'électrolyte composé de 27% d'HF, 35% d'éthanol et 38% d'eau Di. ....	101
Figure III. 9. Image par AFM de la surface du silicium poreux. ....	102
Figure III. 10. Photographies de surface réalisées au MEB d'une couche de SiP à 58.17%. ....	103
Figure III. 11. Diamètres des pores en fonction de la densité de courant pour un temps d'anodisation 3600s. ....	103
Figure III. 12. Photographies de surface et de volume réalisées au MEB du SiP pour différente porosité (a, b) 44,45%, (c, d) 59,66% et (e, f) 68%.....	104
Figure III. 13: Diamètres des pores en fonction de la porosité. ....	105
Figure III. 14. Cycle d'oxydation du silicium poreux.....	106
Figure III. 15. Photographies réalisées au Microscope Electronique à Balayage d'une couche de SiP pour une densité de courant $80\text{mA/cm}^2$ : (a, c) surface et tranche du SiP et (b, d) surface et tranche du SiP Oxydé. ....	106
Figure III. 16 . Photographies réalisées au Microscope Electronique à Balayage d'une bi-couche de SiP: (a-c) surface et tranche du $\text{BPS}_{20/60}$ , (d-f) surface et tranche du $\text{BPS}_{60/20}$ et (g-i) surface et tranche du $\text{BPS}_{20/40}$ . ....	108
Figure III. 17. Schéma de différents types de pointe [Gui2012] .....	110
Figure III. 18. Représentation schématique d'un dispositif expérimental d'un nano-indentation [Gui2012] .....	110
Figure III. 19. Courbe force-pénétration ou Courbe d'indentation. ....	111
Figure III. 20. Module de Young en fonction de Profondeur du SiP pour une densité de courant $20\text{mA/cm}^2$ et une durée de 5400s. ....	115
Figure III. 21. Module de Young en fonction de Profondeur du SiP pour une densité de courant $40\text{mA/cm}^2$ et une durée de 5400s. ....	116
Figure III. 22. Module de Young en fonction de Profondeur du SiP pour une densité de courant $60\text{mA/cm}^2$ et une durée de 3600s.....	117

Figure III. 23. Module de Young en fonction de Profondeur du SiP pour une densité de courant 80mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 3600s. ....	117
Figure III. 24. Module de Young en fonction de Profondeur du SiP pour une densité de courant 20mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 1800s. ....	117
Figure III. 25. Module de Young en fonction de Profondeur du SiP pour une densité de courant 20mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 3600s. ....	118
Figure III. 26. Module de Young en fonction de Profondeur du SiP pour une densité de courant 40mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 1800s. ....	118
Figure III. 27. Module de Young en fonction de Profondeur du SiP pour une densité de courant 40mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 3600s. ....	119
Figure III. 28. Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 20mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 5400s. ....	120
Figure III. 29. Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 40mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 5400s. ....	120
Figure III. 30. Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 60mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 3600s. ....	121
Figure III. 31. Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 80mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 3600s. ....	121
Figure III. 32. Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 20mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 1800s. ....	122
Figure III. 33. Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 20mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 3600s. ....	122
Figure III. 34. Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 40mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 1800s. ....	123
Figure III. 35: Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 40mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 3600s. ....	123
Figure III. 36: Variation du Module de Young et la Dureté en fonction de la porosité du SiP non oxydé. ....	124
Figure III. 37 . Courbes charge-décharge pour différente échantillon du SiP. ....	126
Figure III. 38 . Photographies FIB de l'échantillon PS <sub>3</sub> : (a) indentation, (b) coupe de la tranche de PS <sub>3</sub> , (c) fissure observée sur la crête supérieure de l'indentation et (d) fissure observée sur la crête de profondeur de l'indentation ....	127

Figure III. 39. Photographies au MEB de : (a) impression par indentation et (b) fissures sur la crête supérieure de l'échantillon PS <sub>4</sub> .....	127
Figure III. 40. Module de Young en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 20mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 5400s. ....	129
Figure III. 41. Module de Young en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 40mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 5400s. ....	129
Figure III. 42. Module de Young en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 60mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 3600s. ....	130
Figure III. 43: Module de Young en fonction de Profondeur du SiP oxydé pour une densité de courant 80mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 3600s. ....	130
Figure III. 44. Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 20mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 5400s. ....	131
Figure III. 45. Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 40mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 5400s. ....	131
Figure III. 46. Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 60mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 3600s. ....	132
Figure III. 47. Dureté en fonction de la Profondeur du SiP pour une densité de courant 80mA/cm <sup>2</sup> et une durée de 3600s. ....	132
Figure III. 48. Courbes charge-décharge pour différents échantillons du PSi oxydé. ....	133
Figure III. 49: Variation du module d'Young et de la dureté en fonction de la densité pour le silicium poreux. ● Nos résultats pour PSi, ▲ nos résultats pour PSi oxydé, ■ data Baillet et al. [Bel1996], ● ● data [Rah2014]. ....	134
Figure III. 50. Module de Young en fonction de la profondeur du bicouche de SiP pour une densité de courant de 20 et 60 mA/cm <sup>2</sup> . ....	135
Figure III. 51. Module de Young en fonction de la profondeur du bicouche de SiP pour une densité de courant de 60 et 20 mA/cm <sup>2</sup> . ....	135
Figure III. 52. Module de Young en fonction de la profondeur du bicouche de SiP pour une densité de courant de 20 et 40 mA/cm <sup>2</sup> . ....	136
Figure III. 53. Dureté en fonction de la profondeur du bicouche de SiP pour une densité de courant de 20 et 60 mA/cm <sup>2</sup> . ....	136
Figure III. 54. Dureté en fonction de la profondeur du bicouche de SiP pour une densité de courant de 60 et 20 mA/cm <sup>2</sup> . ....	137

Figure III. 55. Dureté en fonction de la profondeur du bicouche de SiP pour une densité de courant de 20 et 40 mA/cm<sup>2</sup> .....137

Figure III. 56. Courbes charge-décharge pour différents échantillons de la bicouche de SiP. ....138

### **Liste Des Tableaux**

Tableau I. 1. Classification des pores..... 16

Tableau III. 1 : Paramètres de réalisation des bicouches du silicium poreux.....107

Tableau III. 2: Paramètres de réalisation du silicium poreux..... 114

## ملخص

في هذا العمل، درسنا وصممنا مختلف الخصائص على غرار (السماحية عازلة، معامل الانكسار والحرارية والميكانيكية) لسيليكون المؤكسد و الغير مؤكسد لتعزيز أداء السيليكون. نقدم حلاً تحليلياً يتيح التنبؤ بخصائص مختلفة باستخدام بنية هيكل متسلسلة-متوازية اعتماداً على نموذج كران وفشن. هيكل كسورية من مواد مسامية قد تميز من خلال نظرية كسورية، التي سمحت باستخدام نموذج منجر الإسفنج التي سمحت لنا التنبؤ على نحو أفضل، والمقارنة بين الحالات المختلفة واختيار أفضل نموذج. النتائج التي توصلت إليها متفقة مع تلك التي تم التوصل إليها عن طريق التجربة.

في هذه الدراسة قمنا بإنجاز عينات من مسام مختلفة وسمك مع أحجام المسام مختلفة، من خلال التركيز على السيليكون المتوسط الذي يتم الحصول عليه عن طريق الحفر الكهروكيميائية من رقاقة مخدر للغاية. ثم قمنا بالتحقق من الخواص المورفولوجية. ثم اهتمنا بالخواص الميكانيكية لسيليكون المتوسط ذات بنية نانومترية وقد تم تحسينها بواسطة الأكسدة بسبب هشاشتها. و هذه العينات تم تمييزها بواسطة تقنية المسافة البادئة النانوية اعتماداً على إندنتر بركوفتش من الألماس. النتائج التي تم الحصول عليها تسمح لنا بربط بين الصلابة ومعامل يونغ لهذه الطبقات مع خصائصها البنيوية، ولا سيما إلى مسامها. تأثير الأكسدة على الخواص الميكانيكية لسيليكون و تقييمه.

**الكلمات المفتاحية:** السيليكون المسامي ، المسامية ، درجة الأكسدة ، النمذجة ، السماحية العازلة ، الموصلية الحرارية ، المسافة البادئة النانوية ، معامل يونغ ، الصلابة.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié et modélisé des différentes propriétés (permittivité diélectrique, indice de réfraction, thermique et mécanique) du silicium poreux oxydé et non oxydé pour améliorer les performances du silicium poreux. Nous présentons une solution analytique qui permet la prédiction des différentes propriétés à l'aide d'une structure série-parallèle en se basant sur le modèle Vachon et Cran. La structure fractale de matériaux poreux a été caractérisée par la théorie fractale, a permis l'utilisation du modèle Menger Sponge qui nous a permis une meilleure prédiction, la comparaison entre les différents cas et le choix du meilleur modèle. Les résultats trouvés sont en accord avec ceux avancés par l'expérience.

Dans cette étude nous avons fabriqué des échantillons de différentes porosités et épaisseurs avec différentes tailles des pores, en se focalisant sur le silicium méso-poreux obtenue par une gravure électrochimique d'un wafer fortement dopé P++. Ainsi leurs caractéristiques morphologies (MEB, FIB, AFM) sont étudiées. Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés mécaniques du silicium mésoporeux nanostructuré et à l'amélioration de celles-ci par oxydation à cause de sa fragilité. Ces échantillons ont été caractérisés par la technique de nano-indentation à l'aide d'un pénétrateur Berkovich en diamant. Les résultats obtenus ont permis de relier la dureté et le module de Young de ces couches à leurs caractéristiques structurales, notamment à leurs porosités. L'impact de l'oxydation sur les propriétés mécaniques du silicium poreux a ainsi pu être mis en évidence et évalué.

**Mots-clés :** Silicium poreux, porosité, degré d'oxydation, modélisation, permittivité diélectrique, conductivité thermique, nano-indentation, module de Young, dureté.

## Abstract

In this work, we have studied and modeled different properties (dielectric permittivity, refractive index, thermal and mechanical) of oxidized and unoxidized porous silicon to improve the performances of a porous silicon. We present an analytical solution that allows the prediction of different properties using a series-parallel structure based on the Vachon and Cran model. The fractal structure of porous materials was characterized by the fractal theory, allowed the use of the model Menger Sponge which allowed us a better prediction, the comparison between the different cases and the choice of the best model. The results found are in agreement with those advanced by experience.

In this study we made samples of different porosities and thicknesses with different pore sizes, focusing on meso-porous silicon obtained by electrochemical etching of a heavily doped P ++ wafer. Thus their morphological characteristics (SEM, FIB, AFM) are studied. We then investigated the mechanical properties of mesoporous nanostructured silicon and the improvement of these by oxidation because of its fragility. These samples were characterized by the technique of nano-indentation using a diamond Berkovich indenter. The results obtained made it possible to relate the hardness and the Young's modulus of these layers to their structural characteristics, in particular to their porosities. The impact of oxidation on the mechanical properties of porous silicon could thus be highlighted and evaluated.

**Keywords:** Porous silicon, porosity, degree of oxidation, modeling, Nano-indentation, dielectric permittivity, thermal conductivity, Young's modulus, hardness.