

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Abou Bekr Belkaid  
Tlemcen Algérie



جامعة أبي بكر بلقايد

تلمسان الجزائر

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique  
Université Abou-bekr Belkaid Tlemcen  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



## MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de :  
**MAGISTER NANOPHYSIQUE ET NANOTECHNOLOGIE**

Intitulé :

**Contribution à technologie et propriétés de transport dans  
les couches épaisses de silicium poreux. Microsystème  
thermique pour la mesure de la Microcirculation sanguine**

Présenté par :

**BOUAYAD AGHA BOUCHRA**

Devant le Jury :

Madame. BENSOULA Amaria professeur à l'université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen. Encadreur.

Madame. AMRANI zoubida Maitre de conférences classe A à l'université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen. Président du jury.

Madame MEKKIOUI Zahera Professeurs à l'Université de Tlemcen .Examinatrice.

Mr AMARA Sofiane Maitre de conférences classe A l'université de Ain Temochent. Examineur.

Melle. BOUCHAOUR Mama Maitre de conférences classe A à l'université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen. Invitée

## Remerciements

Je remercie ALLAH le Tout-Puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens à exprimer d'abord toute ma gratitude à mon encadreur pour sa disponibilité et la qualité de l'encadrement, Madame Bensooula Amaria professeur à l'université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, ainsi que pour le temps et l'aide qu'elle m'a accordée tout au long de la réalisation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent à Madame Amrani zoubida Maître de conférence classe A et Professeur MEKKIOUI Zahera , Mr AMARA Sofiane et ainsi Melle. BOUCHAOUR Mama Maîtres de conférences classe A professeurs à l'université de Tlemcen à l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'être président du jury et examinateurs.

J'adresse également mes remerciements à tous les membres de Laboratoire de Simulation, Caractérisation et Développement des Micro systèmes (L.S.C.D.M) U.R.M.E.R.Université Abou-Bekr BELKAID Tlemcen.

---

# Dédicace

A ma chère mère

Pour son grand amour, ses sacrifices et toute l'affection qu'elle m'a  
toujours offerte.

A ma famille et mes chers amis.

Je dédie ce modeste travail.

Bouchra.

# Introduction

---

L'essor de la microtechnologie silicium et de sa filière CMOS ouvre de nouvelles voies pour la réalisation de microsystèmes intégrés de faibles dimensions. Il est désormais possible de concevoir des microsystèmes complexes intégrant plusieurs fonctions sur le même dispositif. De plus, les capteurs peuvent être associés à l'électronique de traitement du signal, à l'amplification, au conditionnement puis finalement à un ou plusieurs acteurs, le tout intégré sur une même puce.

D'abord exploités dans les domaines industriels tels que l'automobile ou l'électroménager, les microsystèmes offrent des débouchés pertinents dans le domaine biomédical.

Dans le cas des mesures thermiques, il est nécessaire de minimiser la conductance thermique entre les zones de mesure et de référence du micro-dispositif afin de pouvoir détecter la plus petite élévation de température.

Le silicium méso-poreux, obtenu par attaque électrochimique du silicium monocristallin, présente une conductivité thermique proche de celle de l'oxyde de silicium et environ 150 fois plus petite que celle du silicium monocristallin. C'est donc un excellent candidat pour assurer l'isolation thermique des sondes en silicium poreux tout en garantissant la stabilité mécanique de la micro-structure.

La mesure de la microcirculation sanguine est un paramètre essentiel pour l'étude et la compréhension de l'activité métabolique tissulaire. Localisée dans des volumes actifs de quelques  $\text{mm}^3$ , elle offre un large champ d'applications dans le domaine de la physiologie, de la neurologie et de la pharmacologie.

La mesure de la conductivité thermique des tissus est une technique exploratoire remarquablement adaptée à la quantification de ce paramètre.

Durant ce travail, on a mis au point une technologie de fabrication de sondes en Silicium poreux afin de mesurer la conductivité thermique tissulaire et les différentes voies de leur intégration fonctionnelle.

Dans Le premier chapitre, nous rappelons les différentes méthodes d'élaboration du silicium poreux. Ensuite, nous détaillons le procédé électrochimique employé pour la nanostructuration du silicium poreux afin d'établir l'action des différents paramètres expérimentaux sur la morphologie résultante. Une méthode d'anodisation pulsée, double face du silicium est mise au point afin d'obtenir des couches de silicium poreux épaisses et homogènes en profondeur permettant même d'anodiser toute l'épaisseur du substrat.

Le second chapitre est dédié à l'étude des propriétés de transport thermique dans le silicium poreux. Nous présentons un modèle analytique comportemental décrivant la conductivité thermique du matériau en fonction de la porosité et de la taille moyenne des nanocristaux.

---

L'influence des traitements d'oxydation sur la conductivité thermique est également étudiée.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation thermique du silicium poreux à l'aide d'une méthode directe de la conductivité thermique fondée sur la réponse micro-Raman du matériau. Nous définirons aussi, du point de vue conductivité thermique les paramètres caractéristiques optimaux de la conductivité thermique de la couche de silicium poreux pour garantir une isolation thermique fiable.

Dans le quatrième chapitre l'anatomie du réseau vasculaire est rappelée et les mécanismes d'échanges thermiques tissulaires au niveau des capillaires sont décrits. Le principe de quantification de la microcirculation sanguine par la méthode de clairance thermique est présenté ainsi que la notion de conductivité thermique efficace des tissus qui l'accompagne. L'architecture, les modes de fonctionnement et un modèle analytique des sondes de mesure de conductivité thermique sont analysés. Finalement un exemple de réalisation en technologie hybride et une mesure *in vivo* sont présentés.

Le cinquième chapitre reprend en détail l'architecture type d'une sonde de mesure de conductivité thermique tissulaire ainsi que ses éléments constitutifs. Les deux principales voies d'intégration fonctionnelle hybride et silicium monolithique sont analysées et comparées. Une alternative au silicium monolithique doté d'une conductivité thermique excessive est envisagée grâce à l'introduction du silicium poreux, matériau compatible avec les technologies CMOS standards qui présente une conductivité thermique environ 150 fois plus faible que celle du silicium monocristallin.

# Chapitre I

## LE SILICIUM POREUX

---

## I 1 Introduction

L'intérêt grandissant pour le silicium poreux (Sip) est porté par l'essor de l'électronique moderne sur le silicium. Depuis sa découverte par Arthur et Ingeborg Uhlir en 1956, son champ d'application s'est fortement élargi. Ce matériau a la morphologie spongieuse et nanostructurée, issu de la gravure du silicium monocristallin, suscite d'abord l'intérêt comme isolant diélectrique. En effet, son énorme surface interne, appelée surface spécifique, lui confère une forte réactivité chimique et par conséquent une grande facilité à s'oxyder.

Le silicium poreux est une forme microstructurée du silicium élaborée à la fin des années 50.

Sa structure poreuse offre des propriétés originales qui ont tout d'abord été étudiées pour ses Caractéristiques liées à l'isolation électrique et à la photoluminescence [1].

La porosité induite dans le silicium par attaque électrochimique influe largement sur ses propriétés thermiques, faisant chuter la conductivité thermique du matériau d'un facteur 100 et plus après divers traitements thermiques oxydants. Cette faible valeur de conductivité thermique récemment mise en évidence [2], autorise alors l'emploi du silicium poreux comme isolant thermique [3, 4].

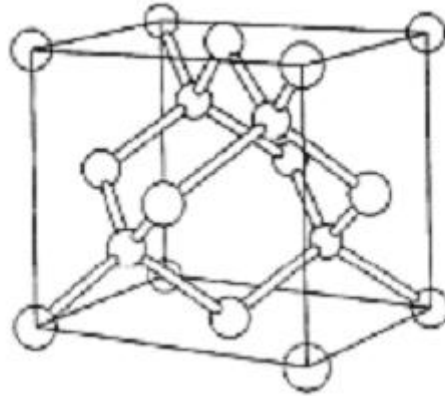
Dans ce chapitre, les méthodes de réalisation du silicium poreux ainsi que les moyens de caractérisation thermique et topologique sont étudiés.

Un modèle analytique de sa microstructure permettant de comprendre et de prédire le comportement thermique des différents types de silicium poreux (principalement nano et meso – poreux) est présenté.

Finalement, un type de silicium poreux associé à un mode de fabrication est choisi pour la réalisation d'une sonde de mesure de la conductivité thermique tissulaire.

## I 2 Léger aperçu sur le silicium

Le silicium est un élément du groupe IV du système périodique, inséré entre le Carbone et le Germanium. Le silicium monocristallin a une structure cubique à faces centrées (c.a.d deux réseaux CFC intercalés, dite structure diamant) Figure I.1, ou chaque atome est positionné au centre d'un tétraèdre et est attaché à ses quatre atomes voisins par des liaisons covalentes.



*Figure I. 1. Maille élémentaire du réseau cristallin du silicium*

Le silicium est un semi-conducteur. Les semi-conducteurs sont des matériaux qui conduisent le courant électrique moins bien que les métaux, mais mieux que les isolants dont la résistivité varie de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  à  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , alors pour un métal elle est de l'ordre de  $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ .

Contrairement aux métaux, leur résistivité diminue quand la température augmente ou quand on les éclaire. Ses propriétés électriques sont facilement modifiables en introduisant dans la matrice cristalline des atomes (des impuretés constituant le dopage du matériau) tels que le Bore, dopage de type p ou le Phosphore, dopage de type n. Le silicium est un semi-conducteur à gap indirect ce qui signifie que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne coïncide pas dans l'espace k du vecteur d'onde. La probabilité de recombinaison radiative pour le silicium est très faible. 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. 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.

Les perspectives autour du Si comme source lumineuse ont drastiquement changé en 1990 après la découverte qu'une émission photo-luminescente (PL) intense dans la gamme du visible se produisait après avoir attaqué chimiquement un substrat de silicium: le silicium poreux.



### I 3 Historique du silicium poreux

C'est en 1956 qu'Uhlirs [5] à Bell Labs aux USA découvre une forme microstructurée du silicium. Au cours d'une étude sur l'électropolissage du silicium par une solution d'acide fluorhydrique (HF), il observe que la surface des wafers est entièrement recouverte d'un dépôt noir assimilé alors à une forme particulière d'oxyde.

En 1957, Fuller et Ditzemberg [6] font la même observation mais dans une solution de HF-HNO<sub>3</sub> soumise à un courant électrique. Après analyses, ils observent l'aspect poreux du matériau: Le silicium poreux est né.

Watanabe et al. [7] en 1975 réalisent un film épais de SiO<sub>2</sub> depuis un film de silicium poreux qu'ils oxydent.

La première utilisation concrète des caractéristiques du silicium poreux a été faite par Imai 1 au NTT labs à Tokyo en 1981 qui réalise une structure isolée électriquement grâce au silicium.

C'est cette utilisation comme isolant électrique de type SOI (Silicon On Insulator) du silicium poreux qui prédomine jusqu'au début des années 90 [ 8, 9, 10, 11]. En 1990, seuls 200 papiers environ ont été publiés sur le silicium poreux durant les 35 années écoulées depuis sa découverte (Figure I.2).

Dès 1990, Canham et al. [12] et Lehman et Gösele [13] s'intéressent aux propriétés de photoluminescence du silicium poreux. Ils rapportent que le silicium poreux présente une bande de gap améliorée par rapport au silicium monolithique qui influe sur les effets quantiques liés aux dimensions.

La photoluminescence est alors explorée dans toute la gamme du spectre visible.

L'origine de cette photoluminescence est un sujet assez controversé qui engendrera un nombre important de communications tentant d'expliquer le phénomène à travers les observations de la microstructure et les analyses spectroscopiques d'émission de lumière

Les propriétés physiques du silicium poreux ont été ensuite étudiées en détail par Vial et Derrien [14] et ont conduit à la réalisation de nombreuses applications comme matériau photoluminescent [15], couches sacrificielles pour la micro structuration des microsystèmes [16], couche sensible de capteur de gaz ou dispositifs photovoltaïques.

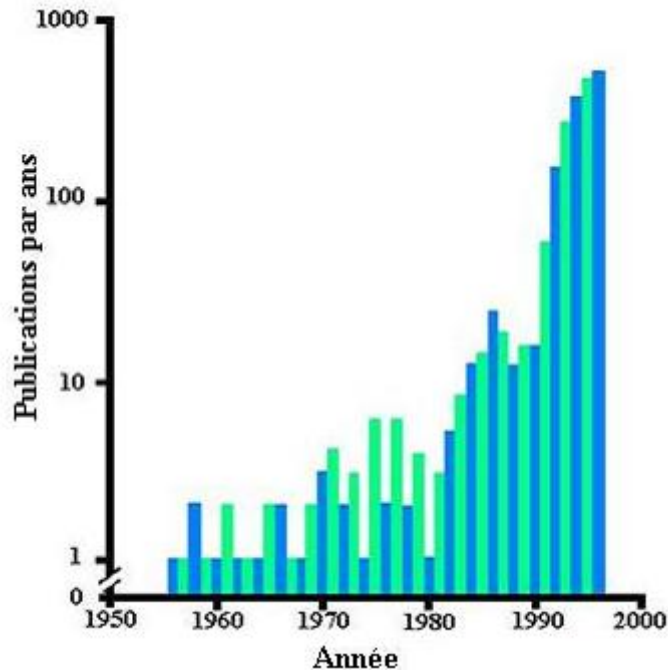


Figure I.2: nombres de publications sur le silicium poreux parus par an depuis 1956 jusqu'à 1996 ( Source Canham et al. [12])

#### I 4 Méthodes de fabrication du silicium poreux

Toutes les propriétés de la couche de silicium poreux, comme la porosité, l'épaisseur et le diamètre des pores, dépendent de façon critique des paramètres d'anodisation suivants :

- l'orientation cristallographique et le niveau de dopage du silicium monocristallin,
- la concentration d'acide fluorhydrique dans l'électrolyte et son pH,
- la densité de courant anodique de formation ( $j$ ) et le temps d'anodisation,
- l'éclairement éventuel du substrat,
- la température d'anodisation.

La maîtrise du processus de formation et la reproductibilité des résultats sont possibles, si et seulement si, tous les paramètres de formation qu'on vient de citer sont attentivement contrôlés.

Trois méthodes de fabrication du silicium poreux sont répertoriées : la dissolution chimique ou « stain etching » [17] , la structuration de surface par gravure plasma ou « spark etching »

[18] et l'anodisation électrochimique [19, 20] , aussi il y a la gravure par laser « laser grooved» [21].

Les deux premières méthodes sont limitées à la réalisation de fines couches de l'ordre de quelques micromètres. La principale méthode est l'anodisation électrochimique qui permet l'obtention de couches épaisses de silicium poreux et l'accès à un large éventail de morphologies

### I 5 Méthode d'élaboration sèche par « Spark processing »

L'érosion par plasma appelée « Spark process » du silicium permet d'obtenir des couches de silicium poreux photoluminescentes. Cette méthode ne nécessite ni solution aqueuse ni anodique.

Le silicium poreux résulte d'une décharge haute-tension (quelques dizaines de KV) entre une électrode (anode) et le substrat de silicium (cathode), (figure I.3). La tension contraint le silicium à émettre des électrons qui accélérés vers la cathode, leur impact à la surface du silicium libère suffisamment de chaleur pour faire fondre et évaporer les atomes de silicium.

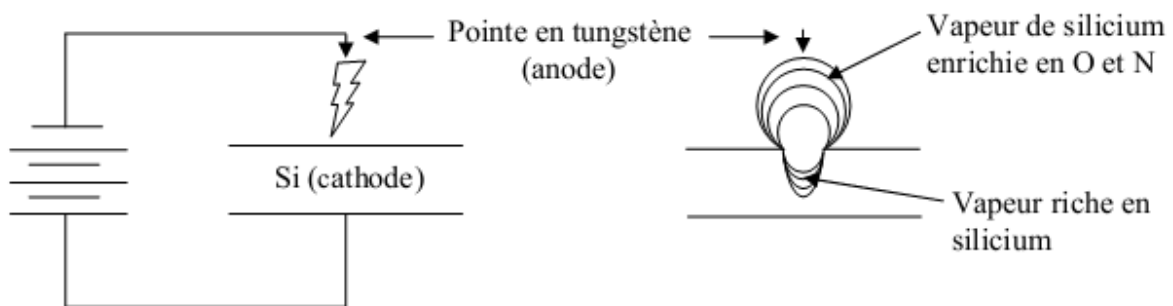


Figure I.3 : Schéma de la technique de préparation « spark-processing ».

La contre-électrode (anode) peut être en tungstène [22] ou en silicium afin de ne pas contaminer la couche en formation [23]. L'érosion est en général réalisée sous air à température ambiante ou sous atmosphère contrôlée d'azote afin d'éliminer la présence d'atomes d'hydrogène.

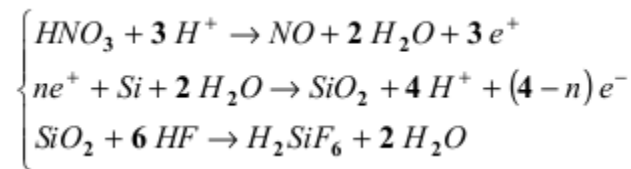
Les substrats de silicium de type p ou n peuvent ainsi être traités. Rüter et al [24] ont noté que l'érosion était favorisée pour des substrats de faible résistivité et que la surface de silicium gravé dépendait de la pression dans le bâti (1 à 10 cm<sup>2</sup> pour de faibles pressions (30

mbar) et seulement  $0.1\text{cm}^2$  sous des pressions normales (1bar)). Des couches de quelques dizaines de microns peuvent être obtenues.

## I 6 Méthodes d'élaboration humide

### I 6 1 Dissolution chimique ou « stain etching »

De très fines couches de silicium poreux ( $e < 100\text{ nm}$ ) peuvent être obtenues par dissolution chimique du silicium dans une solution composée de HF, HNO<sub>3</sub> [25]. Cette méthode ne nécessite aucun appareillage spécifique et produit des couches présentant les mêmes propriétés de photoluminescence que celles obtenues par anodisation (figure I.4 a). Le processus chimique est le suivant :



La structure de la couche poreuse obtenue est fonction de la composition de l'électrolyte, de la nature du dopage et de la résistivité du substrat initial. Un temps d'incubation est également observé avant le début de la gravure du silicium. Il peut varier d'une minute à plus de 800 s. Steckl et al [26] ont montré que ce temps augmentait avec la résistivité des substrats de type p, alors qu'il diminuait pour des substrats de type n.

D'autres matériaux tels que le poly-silicium, le silicium oxydé ou le quartz [26] et Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> [13] peuvent être rendus poreux par dissolution chimique dans une solution à base de HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O.

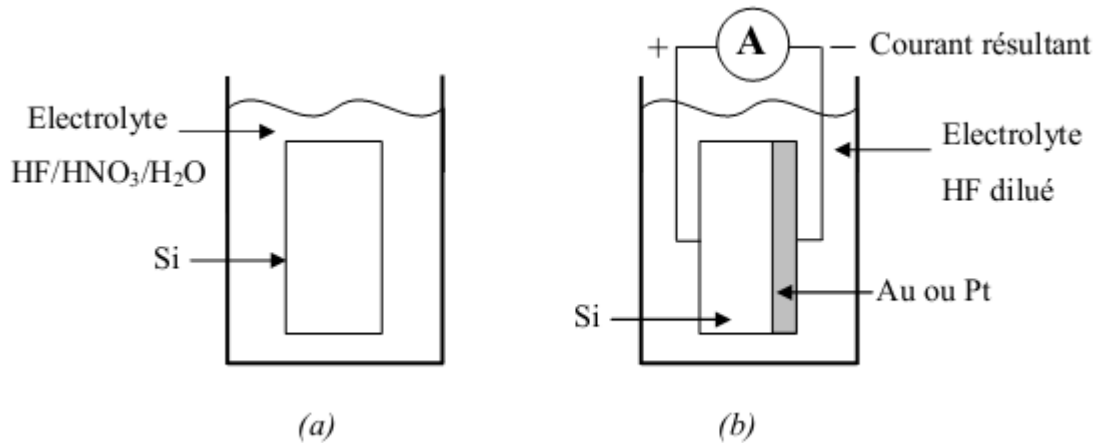


Figure I.4 : (a) dissolution chimique, (b) anodisation sans contact

### **I 6 2 Anodisation sans contact**

Le silicium poreux est souvent formé sous polarisation anodique du silicium dans une cellule électrochimique. L'anodisation sans contact [27] permet de former du silicium poreux sans utiliser une source de courant ou de tension extérieure. Une électrode métallique est fixée sur une des deux faces du substrat de silicium qui est immergé dans un bain d'acide fluorhydrique (figure I.4 b). On forme alors une cellule galvanique. La réduction de l'oxygène au niveau de l'électrode métallique conduit à la gravure du silicium à l'interface silicium/électrolyte. La vitesse de gravure du silicium poreux dépend du courant dans la cellule. Ce dernier peut être augmenté en ajoutant des agents oxydants dans la solution. Cette méthode de gravure offre une alternative prometteuse à la méthode de dissolution chimique précédemment présentée car les couches obtenues sont plus homogènes et ont une meilleure reproductibilité.

### **I 6 3 Anodisation électrochimique :**

Dans les conditions de dissolution chimique que nous avons détaillées précédemment, il est possible que l'attaque commence à un endroit donné plutôt qu'à un autre, à cause d'une activité chimique différente des différents points de la surface du substrat de silicium due, par exemple, aux défauts du réseau cristallin. Ces défauts qui sont présents même dans le silicium de très bonne qualité, deviennent des endroits énergétiquement privilégiés.

L'électrochimie de la dissolution du silicium reste sujette à interprétations et plusieurs théories ont été avancées [20]. Lehmann et Gösele proposent le mécanisme détaillé sur la Figure I.5 [19] : La réaction électrochimique de dissolution du silicium monocristallin est contrôlée par les énergies des liaisons en jeu, la plus forte étant celle de la liaison Si-F. La dissolution est initiée par la polarisation qui induit l'arrivée d'une charge positive polarisant la liaison Si-H. La présence d'un ion fluor provoque la rupture de cette liaison Si-H et la formation d'une liaison Si-F (figure I.5, A).

La polarisation induite par cette première liaison entraîne une deuxième substitution d'un atome d'hydrogène par un ion fluore avec la production d'une molécule de dihydrogène et l'injection d'un électron dans l'électrode (figure I.5, B et C). Les liaisons Si-F étant plus fortement polarisées, les liaisons Si-Si sont fragilisées et attaquées par l'acide fluorhydrique ou l'eau entraînant la libération d'une molécule de  $\text{SiF}_4$  et la passivation de la surface par des atomes d'hydrogène (figure I.5, D et E). La surface est à nouveau passivée par des liaisons Si-H. La surface est donc alternativement recouverte d'atomes d'hydrogène et de fluor.

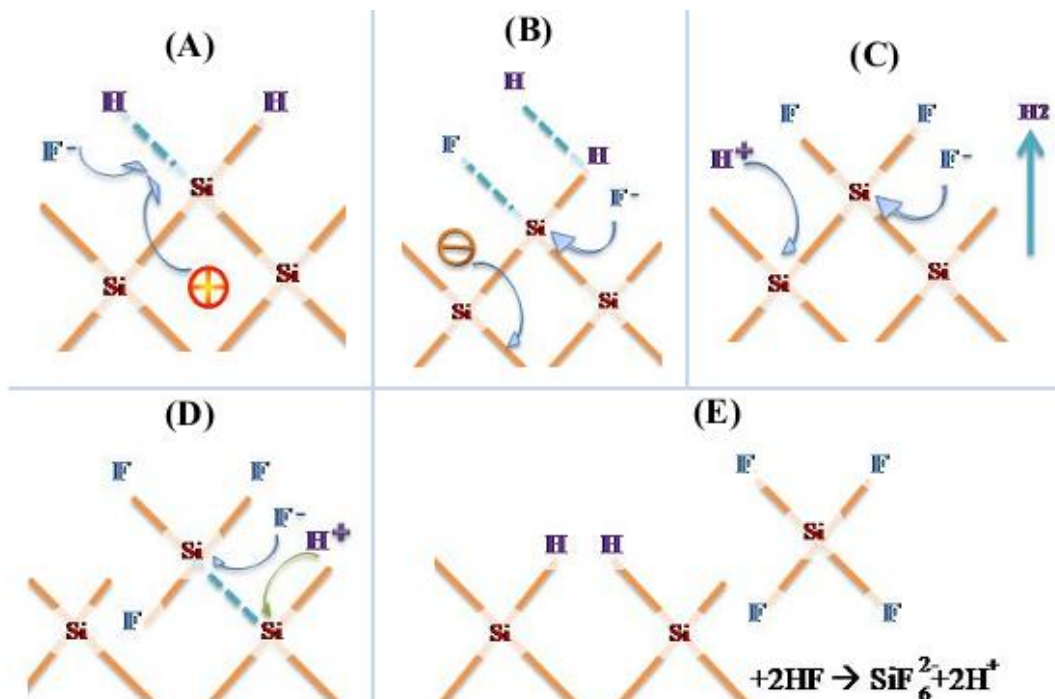


Figure I.5: Mécanisme de dissolution du silicium poreux dans l'acide fluorhydrique, selon [19]

Ce mécanisme entraîne la production de la molécule  $\text{SiF}_4$  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.6). 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, sur les flans des pores passivés. L'épaisseur de cette zone de déplétion dépend du dopage du silicium.

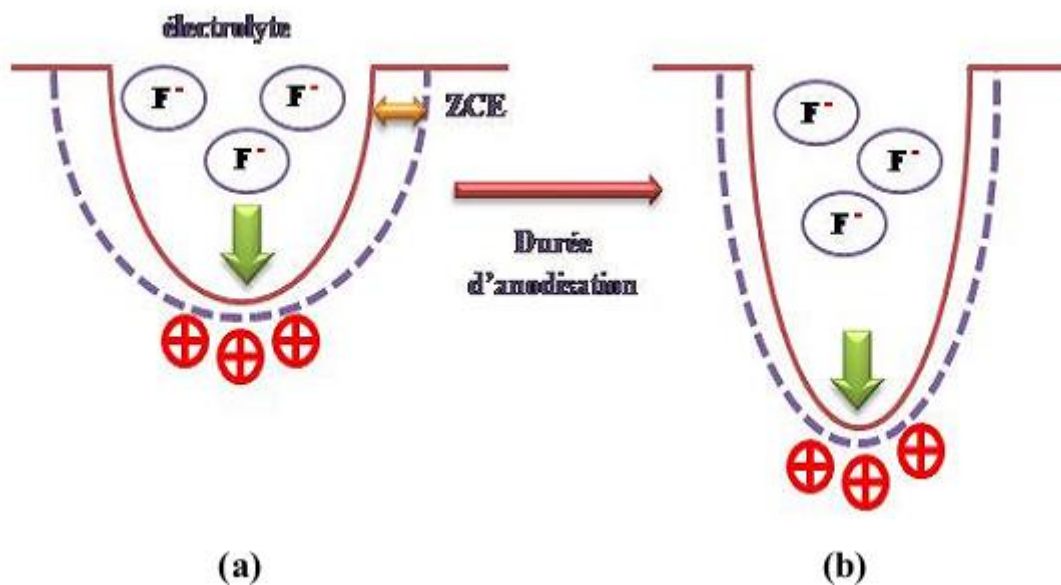


Figure I.6: Propagation d'un pore lors de l'anodisation électrochimique : a) Amorçage d'un pore au niveau d'une inhomogénéité, b) Propagation du pore.

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.

## I 7 Les cellules d'anodisation

Deux types de cellules d'anodisation ont été réalisés pour la fabrication du silicium poreux:

### I 7 1 Cellule d'anodisation simple

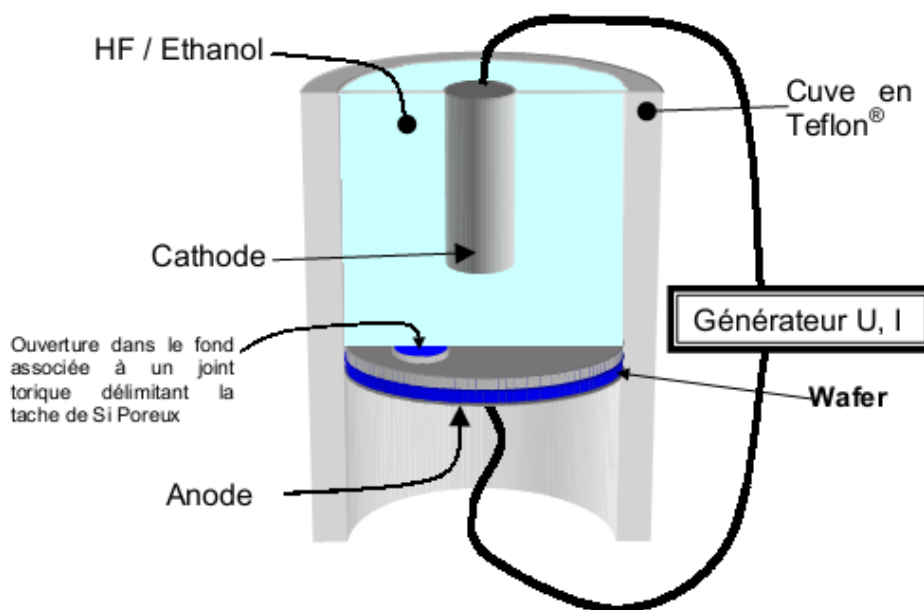
Cette cellule d'anodisation en Teflon utilise un contact électrique métallique sur la face arrière du wafer de silicium. Cette même face arrière est isolée de la solution HF/Ethanol par un joint torique. Ainsi, seule la face avant est exposée à l'attaque par les électrolytes. Le

diamètre du joint torique commande le diamètre de la tâche de silicium poreux obtenue (Figure I 7).

Dans cette configuration, des tâches uniformes et homogènes sont obtenues pour les wafers de très faible résistivité (typiquement  $\rho < 0,02 \Omega \cdot cm$ ) qui autorise un contact ohmique de bonne qualité sur la face arrière.

Néanmoins, pour des wafers plus faiblement dopés présentant des résistivités accrues (typiquement  $\rho > 1 \Omega \cdot cm$ ), il est nécessaire de recourir à une étape d'implantation d'une forte dose de dopant sur la face arrière (typiquement: dose= $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  à 80KeV de bore pour le type p ou de phosphore pour le type n) suivie d'un recuit d'implantation à 1000°C pendant 30 minutes.

Ce surdopage de la face arrière pallie efficacement une résistivité trop faible de l'ensemble du wafer et assure un bon contact ohmique.



*Figure I 7 : Vue schématique en coupe d'une cellule d'anodisation simple pour la réalisation de tâches de silicium poreux*

Cette cellule présente l'intérêt d'une rapidité de mise en œuvre et permet l'obtention de couches de silicium poreux uniformes et homogènes. Elle permet également une bonne maîtrise de l'épaisseur et de la porosité des couches par un contrôle du courant d'anodisation et du temps d'exposition.



## I 7 2 Cellule d'anodisation à double réservoir

L'anodisation pulsée double-face du silicium monocristallin se fait dans une cellule à double réservoir ce qui permet d'obtenir des couches de silicium poreux sur toute l'épaisseur du substrat en inversant périodiquement la polarisation du courant.

Le silicium est placé dans une cellule d'anodisation à double réservoir (figure I.8). Deux masques en téflon définissent de part et d'autre la surface de silicium à anodiser. Deux électrodes en or permettent de faire circuler le courant d'anodisation à travers l'électrolyte / le substrat / l'électrolyte.

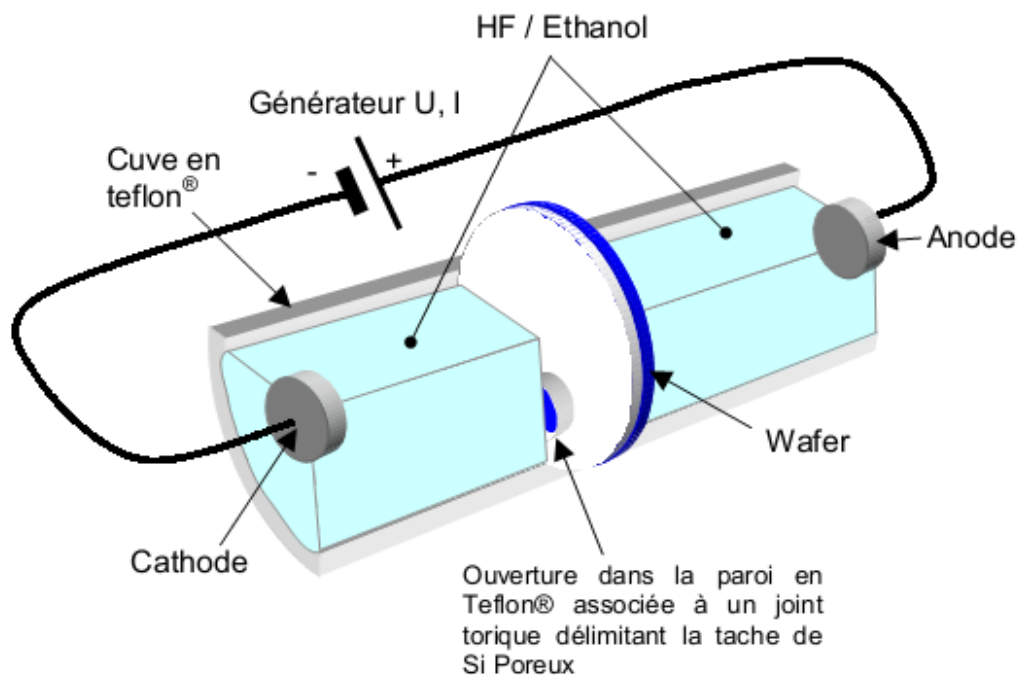


Figure I.8 : Schéma de la cellule d'anodisation à double bain.

L'introduction d'un temps de repos au cours de la gravure, permettant la régénération de la concentration en HF au fond des poires, améliore l'homogénéité des couches en profondeur [28,29].

La couche présentée par la figure I.9, a été obtenue après une heure d'anodisation double face, avec une fréquence de pulse : 1s/0.5s/1s/0.s (temps d'attaque face 1/temps de repos/temps d'attaque face 2/temps de repos). La couche est pratiquement traversante.

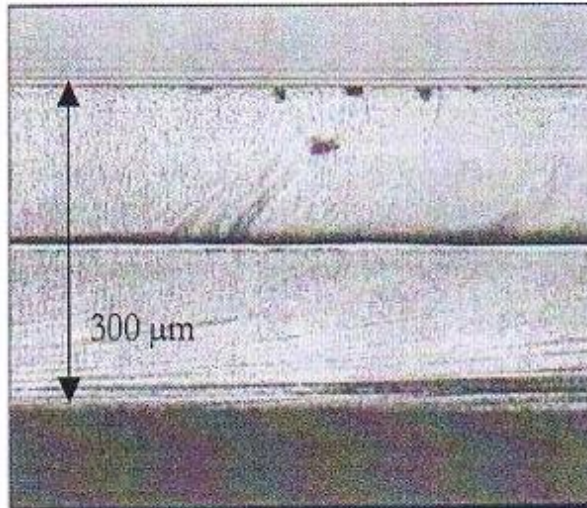
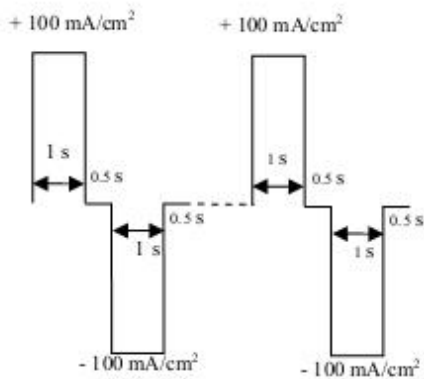


Figure I.9 : Diagramme de courant d'anodisation et vue en coupe au microscope électronique de la couche épaisse de silicium poreux d'épaisseur 300  $\mu\text{m}$ .

L'anodisation pulsée double face est aussi étudiée sans temps de repos, c'est-à-dire lorsqu'un courant circule en permanence dans la cellule, seule sa polarisation est alternée.

Deux fréquences sont choisies : 2s/2s et 0.2s/0.2s.

Les échantillons ont été préparés à partir de substrats identiques de silicium monocristallin dopé p+, 0.02  $\Omega\cdot\text{cm}$ , <100> dans une solution HF : éthanol (1 :1). La densité de courant est choisie à 75  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . La taille des cristallites de silicium en profondeur est présentée sur la figure I.10.

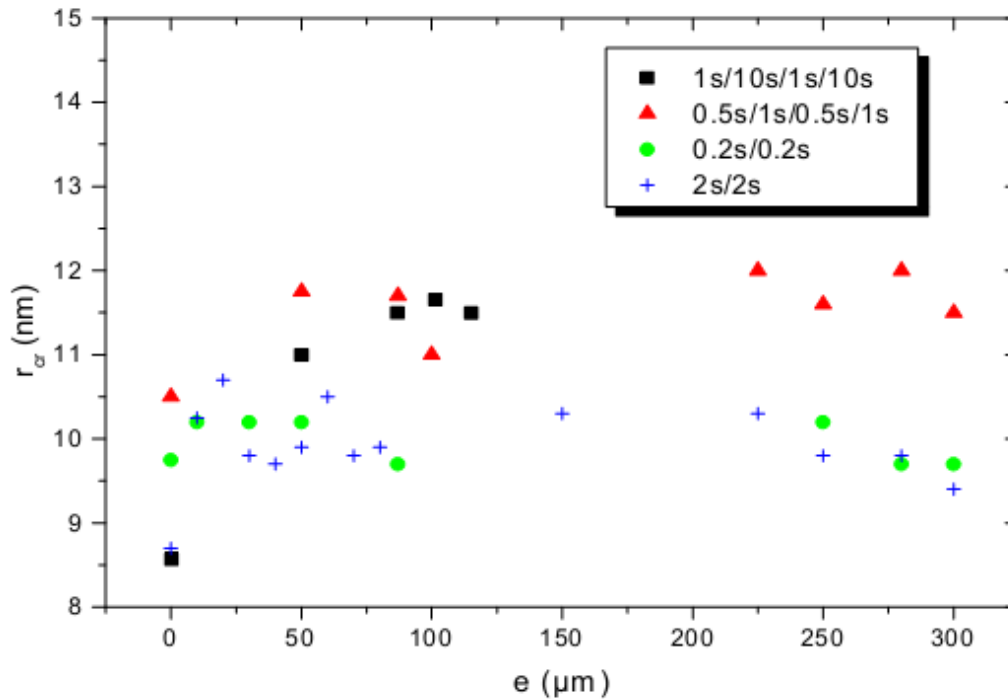


Figure I.10 : La distribution en profondeur de la taille des cristallites, obtenue par spectroscopie micro-Raman pour quatre fréquences de pulse.

Au vue de valeurs présentées (figure I.10), le choix de la fréquence de pulse ne modifie pas de manière significative la morphologie de la couche poreuse en profondeur.

La taille moyenne des cristallites pour les quatre couches réalisées par courant pulsé est d'environ 10.5 nm :

- Pour 1s/10s/1s/10s,  $r_{cr} = 10.5$  nm.
- Pour 0.5s/1s/0.5s/1s,  $r_{cr} = 11.5$  nm.
- Pour 0.2s/0.2s,  $r_{cr} = 10$  nm.
- Pour 2s/2s,  $r_{cr} = 10$  nm

L'homogénéité de la couche obtenue est principalement liée au temps d'attaque, le temps de repos devant être suffisant pour que la concentration en HF soit régénérée.

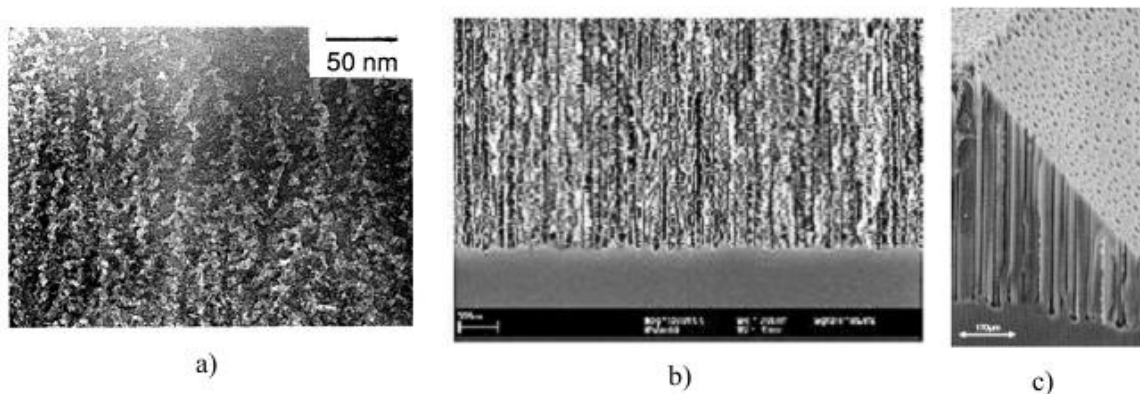
Afin d'optimiser le temps de gravure et d'atteindre plus rapidement l'épaisseur complète du substrat de silicium, l'utilisation d'une anodisation pulsée sans temps de repos est le bon choix. Le silicium est donc anodisé alternativement une face puis l'autre, sans passage par zéro du courant d'anodisation. La période de repos de la première face gravée correspond au temps de gravure de la seconde face.

La fréquence d'anodisation est alors limitée par le temps de diffusion des ions dans la solution et les pores. Deux fréquences sont retenues : 0.2s/0.2s et 2s/2s.

## I.8 Paramètres d'anodisation :

### I.8.1 Nature du substrat :

La formation du silicium poreux est un phénomène complexe en raison du nombre élevé de paramètres entrant en jeu. Il existe en fait une grande variété de morphologies de la structure poreuse. Par morphologie nous entendons principalement deux types de caractéristiques qui sont la taille et la forme des pores. Le silicium poreux se divise en trois familles dépendant du diamètre moyen des trous: le macroporeux ( $d > 50$  nm), le mésoporeux ( $2 < d < 50$  nm) et le nanoporeux ( $d < 2$ nm). Précisons que cette classification porte sur la taille maximale des pores. Il est tout à fait possible d'obtenir plusieurs types de pores dans une même structure poreuse. (FigureI.11).



*Figure.I 11: Clichés de microscopie électronique à balayage de différentes morphologies de couches poreuses : a) Silicium nano-poreux (type n+)[44], b) Silicium méso-poreux (type p+)[45],c) Silicium macro-poreux (type n, éclairé en face arrière)[46].*

L'anodisation du silicium dopé n<sup>+</sup>, dont la résistivité est supérieure ou égale à 1 Ω.cm, génère un réseau de nanocristallites interconnectées de manière aléatoire dont le diamètre est compris entre 1 et 5 nm Les pores sont de taille comparable à celle des nanocristallites. On obtient ainsi du silicium nano-poreux représenté sur la FigureI 11. a.

Comme la taille des pores augmente avec le niveau de dopage, la microstructure du silicium poreux préparé à partir d'un substrat de type p+ (résistivité  $\rho \sim 10^{-3}-10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) est constituée par un réseau de cristallites de tailles nanométriques ayant un diamètre moyen compris entre 10 et 100nm, séparées par des pores de dimensions équivalentes. Les pores se propagent de manière anisotrope dans une direction privilégiée et présentent de multiples ramifications annexes. On obtient du silicium méso-poreux illustré par la Figure I 11.b.

En ce qui concerne le substrat de type n ( $\rho \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ ), la morphologie du silicium poreux dépend fortement de l'éclairement au cours de l'anodisation.

En absence d'éclairement, l'interface silicium / électrolyte est un contact Schottky polarisé en inverse. Un faible nombre de porteurs s'accumulent au fond des pores et une gravure fortement anisotrope perpendiculaire à la surface du silicium est amorcée. Un réseau de cristallites de dimensions comprises entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  est ainsi formé. Le matériau obtenu est le silicium macro-poreux, représenté sur Figure I 11.c.

Si on éclaire une des faces de la plaquette de silicium, des paires électron/trou sont générées dans le substrat et affectent le caractère anisotrope de la gravure. Une couche de faible épaisseur de silicium nano-poreux est formée en surface. Au-delà de quelques centaines de nanomètres, des macro-pores se forment.

## I 8 2 Densité de courant

La densité de courant d'anodisation du silicium est un paramètre essentiel pour le contrôle de la morphologie du silicium poreux. Pour une concentration d'acides fluorhydriques donnés, la porosité et la vitesse de gravure augmentent avec la densité de courant (Figure I. 12).

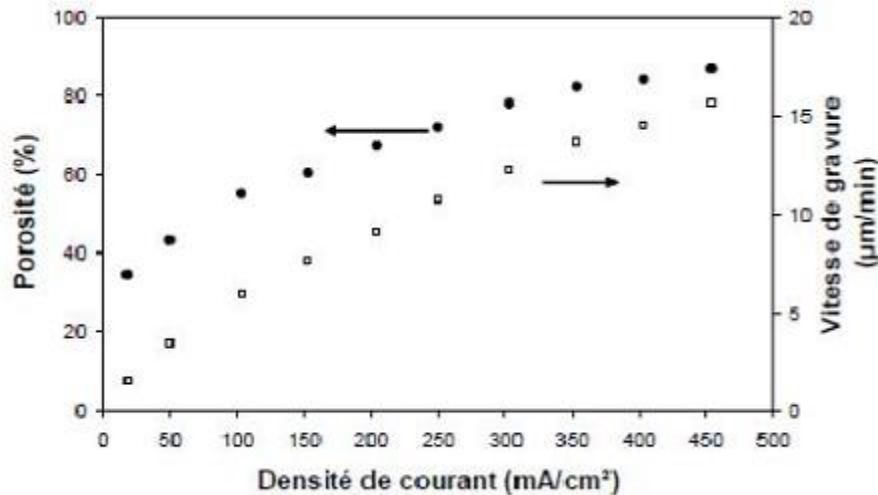


Figure I 12. Variation de la porosité et de la vitesse de gravure en fonction de la densité de courant d'anodisation (courant continu, silicium monocristallin (100), dopé p+, électrolyte (1:1) : HF (48%): éthanol).

L'interface silicium / électrolyte peut être représentée comme un contact Schottky en série avec la résistance de l'interface. Comme nous l'avons vu dans le modèle de Lehmann et Gösele, une zone de charge d'espace dont l'épaisseur dépend du dopage du substrat est présente tout le long de l'interface et son épaisseur est fonction du dopage du substrat.

Il existe deux principaux régimes de courant d'anodisation qui sont fonction de la valeur de la densité de courant :

**Le régime de nano-structuration :** Pour une faible densité de courant, le nombre d'ions fluor à la surface est supérieur à celui des trous. Les trous peu nombreux s'accroissent préférentiellement au fond des pores sous l'action du champ électrique local plus élevé. La gravure est alors prépondérante au fond des pores (Figure I 13.a).

Pour une densité de courant plus élevée, la résistance de l'interface diminue et une plus large surface des pores est polarisée en direct favorisant une gravure latérale plus importante et par conséquent un accroissement de la porosité (Figure I 13.b).

**Le régime d'électropolissage :** Au-delà d'un certain seuil de courant, la dissolution anodique est contrôlée par la densité de charges fournies par le substrat et non plus par la diffusion des espèces ioniques de l'électrolyte. Les trous migrent sur toute la surface du silicium et la dissolution est alors tétravalente et non plus divalente comme dans le régime de nano-structuration. Les ions fluors sont attirés préférentiellement au niveau des défauts de la

surface sous l'action d'effets de pointe du champ électrique, tendant à graver ces aspérités et ainsi à lisser la surface du substrat (Figure I 13.c).

Comme l'illustre la Figure I 14, la frontière en terme de densité de courant entre ces deux régimes d'anodisation dépend de la concentration en HF.

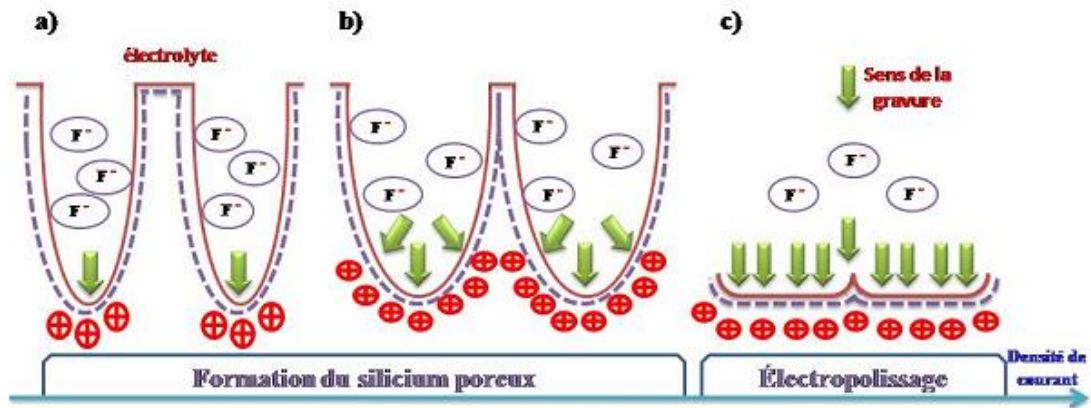


Figure I 13. Influence de la densité de courant sur les régimes d'anodisation : a) Faible densité de courant : gravure localisée au fond des pores, b) Moyenne densité de courant : élargissement des pores, c) Forte densité de courant : régime d'électropolissage.

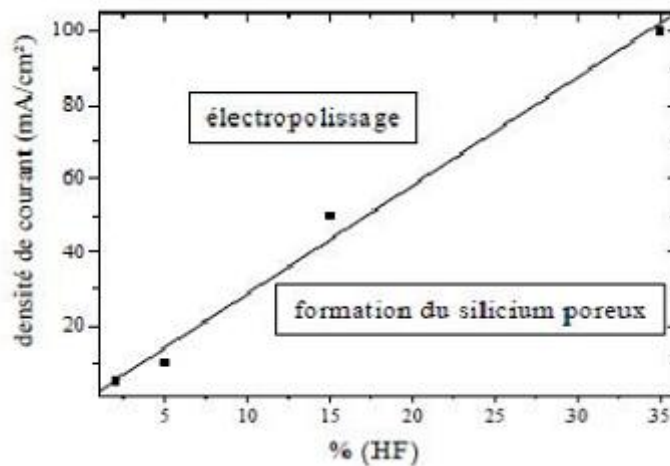


Figure II.14. Régimes de gravure : nano-structuration ou électropolissage du silicium poreux [47].

### I.8.3 Composition de l'électrolyte :

L'acide fluorhydrique composant l'électrolyte est initialement en dilution dans l'eau à hauteur de 48% maximum. Le silicium étant un matériau hydrophobe, le HF « pur » ne pénètre pas dans les pores initiés. Ainsi l'adjonction d'un agent mouillant est indispensable pour favoriser la pénétration de l'électrolyte dans le réseau de pores.

L'éthanol est le plus couramment utilisé car il mouille parfaitement la surface du silicium.

Pour une même densité de courant, la porosité décroît lorsque la proportion de HF augmente dans l'électrolyte. Pour une faible concentration en HF, la quantité d'ions fluor participant à la gravure est limitée et induit ainsi une gravure lente favorisant une propagation latérale plutôt isotrope des pores et donc leur élargissement (Figure I 15.a). Tandis que pour une concentration en HF forte, la gravure est rapide, ce qui favorise une croissance anisotrope des pores par une gravure au fond des pores. En terme de porosité, la couche constituée de pores filiformes est moins poreuse que celle ayant des pores « arrondis » (Figure I 15.b).

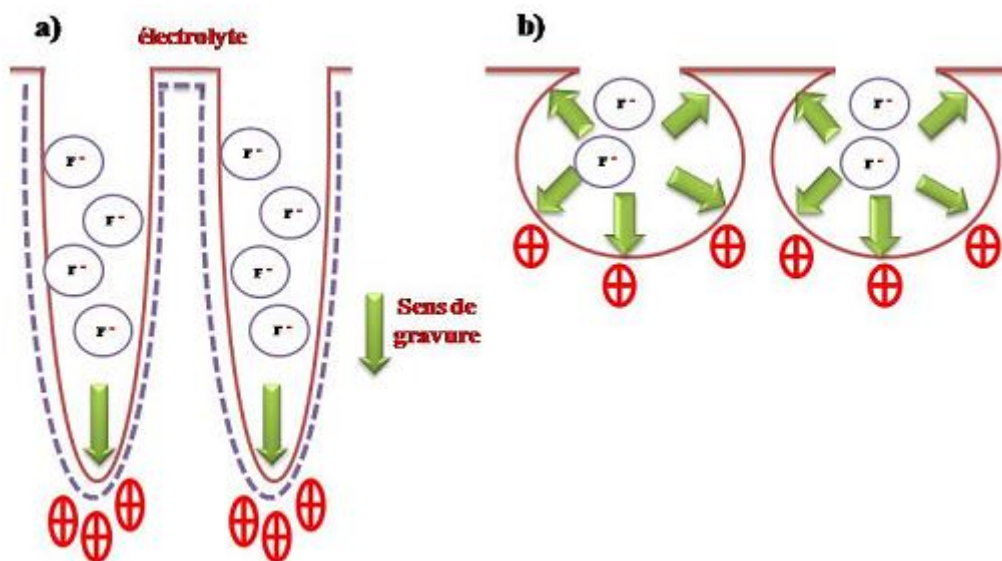


Figure I 15. Morphologie de la couche de silicium poreux pour une densité de courant constante : a) avec une forte [HF] : gravure anisotrope au fond des pores, b) avec une faible [HF] : gravure isotrope des pores.

### I.8.4 Caractéristique des couches poreuses

Nous allons maintenant parler des caractéristiques microscopiques et macroscopiques telles que l'épaisseur, la porosité, la morphologie et la taille des pores des couches poreuses



obtenues par voie électrochimique. En effet, nous pouvons regrouper ces caractéristiques en trois familles: une première famille qui comprend celles qui dépendent surtout de la densité de courant et de la concentration d'acide fluorhydrique comme la porosité et l'épaisseur des couches ; une deuxième famille qui dépend du dopage du substrat de silicium utilisé dans la réaction, comme la taille des pores et la surface spécifique, et une troisième (par exemple la cristallinité) qui est indépendante des conditions de formation de la couche poreuse.

#### I.8.4.1 L'épaisseur

L'épaisseur de la couche formée au cours d'une anodisation en mode galvanostatique (courant constant) est proportionnelle à la quantité de charge échangée et par conséquent à la durée du temps d'anodisation. Le contrôle de l'épaisseur est fait en contrôlant le temps d'anodisation et il est donc a priori simple et efficace. Comme on peut le voir à la figure I. 16, l'épaisseur de la couche augmente linéairement avec le temps d'anodisation dans le cas des couches réalisées avec des substrats de type p (figure I 16 a) et de type p+ (figure I. 16 b).

La détermination de l'épaisseur des échantillons est 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 la moitié a été dissoute dans la soude, ou indirectement grâce à la simulation des spectres de réflectivité.

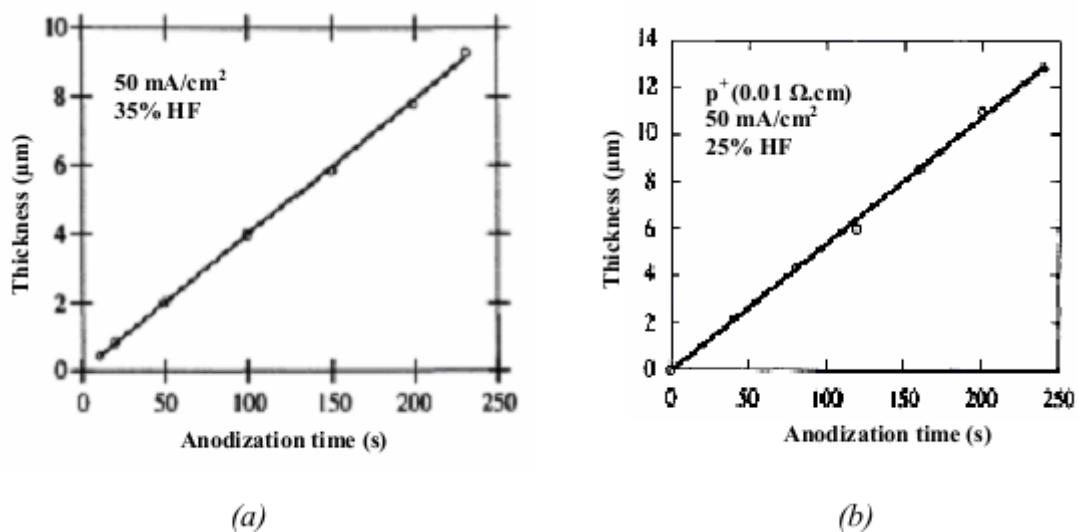


Figure I 16 : Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation, dans le cas du silicium de type p ( $1 \Omega \text{ cm}$ ) (a) et pour un substrat de type p+ (b). Les conditions d'anodisation sont indiquées dans les figures [19].

### I.8.4.2 La porosité

La porosité  $P$  est définie comme la fraction de volume inoccupé au sein d'une couche de silicium poreux:

$$P = \frac{\rho_{si} - \rho_{ps}}{\rho_{si}}$$

Où  $\rho_{si}$  et  $\rho_{ps}$  sont respectivement la densité de silicium et de silicium poreux.

La porosité est dépendante de [30]:

- la concentration d'acide Fluorhydrique,
- la densité de courant,
- le type et la résistivité du silicium

Le courant d'anodisation et la concentration de l'électrolyte jouent des rôles opposés dans la détermination de la porosité :

- pour une concentration d'acide donnée, plus le courant est grand et plus la porosité sera élevée,

- pour une densité de courant fixée, la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte. La figure I 17 montre la variation de porosité en fonction de la densité de courant et de la concentration électrolytique pour des échantillons de silicium poreux de type p ( $\sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ ) et de type p+ ( $\sim 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ ).

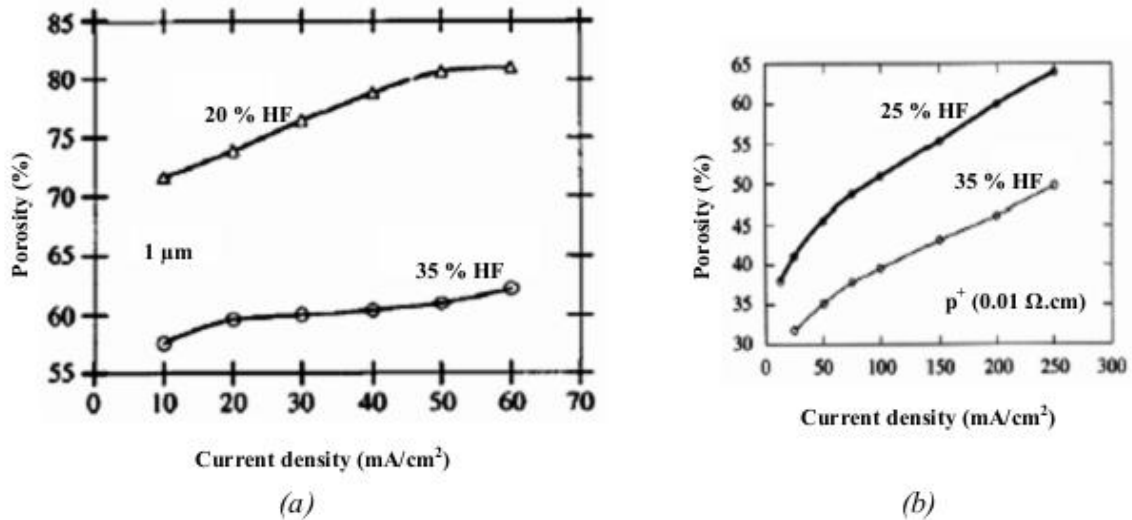


Figure I 17 : Variation de la porosité avec la densité de courant appliqué pour deux types différents de substrats : type p (a) et type p+ (b) [19].

Pour des conditions d'anodisation données (densité de courant, concentration en HF) la porosité mesurée est plus grande pour des couches plus épaisses. Cet effet est montré sur la figure I 18 : 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. En effet, la couche plus épaisse de silicium poreux séjourne dans l'acide plus longtemps que la couche plus fine.

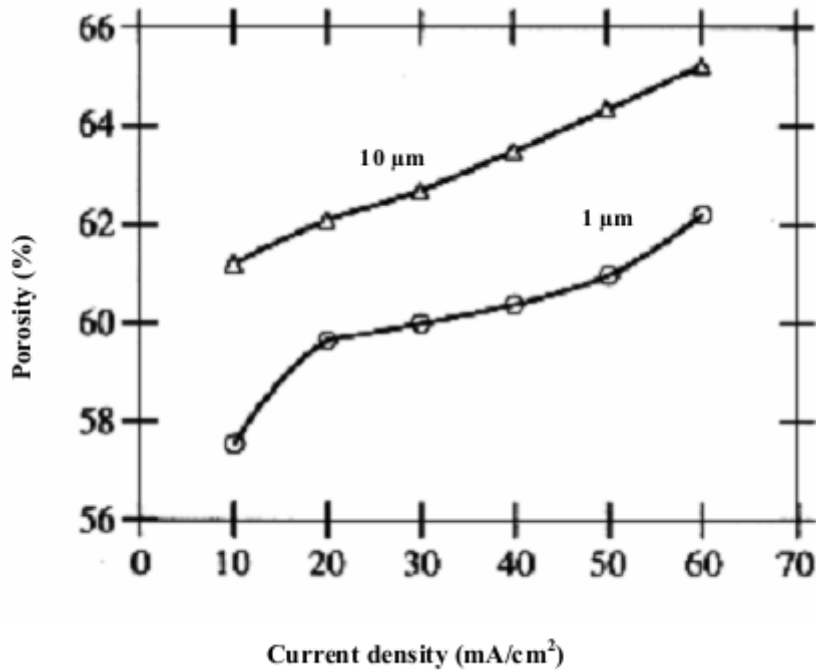


Figure I 18 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ ) de la couche. Concentration d'HF = 35 %. Substrat de type p (1 $\Omega\cdot\text{cm}$ ) [31].

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

#### I.8.4.3 La surface spécifique

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 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> pour des échantillons de type p<sup>+</sup> et de l'ordre de 600 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> pour ceux de type p. La surface spécifique diminue quand la porosité augmente et elle peut passer de 900 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> pour une porosité de 50% à environ 100 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> pour une porosité de 95% (voir figure I 19, où ils ont présenté les valeurs de la surface spécifique mesurée sur deux échantillons ayant la même épaisseur (1  $\mu\text{m}$ ) et une porosité de départ différente : 51% (■) et 65% (○)). Les valeurs indiquées avec un triangle sont des valeurs de la littérature [32, 33]. La variation de la porosité est obtenue avec un processus de dissolution chimique.

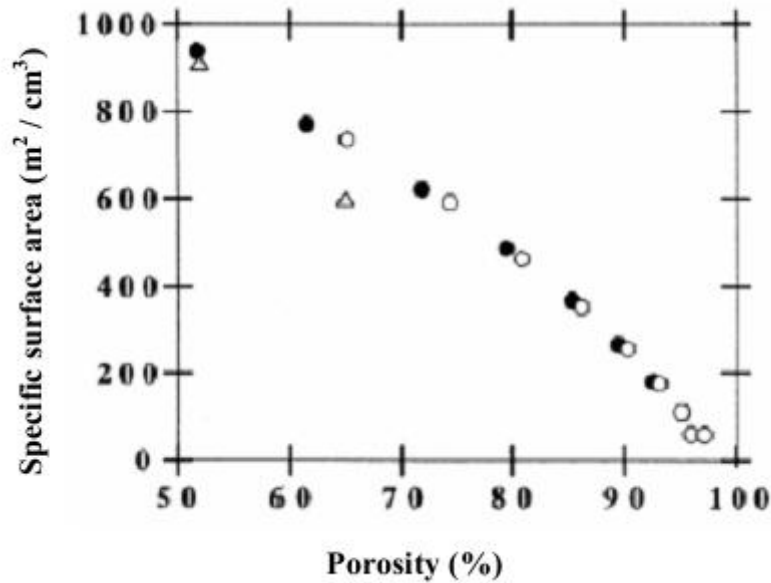


Figure I 19 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la porosité de l'échantillon [31].

#### I.8.4.4 La cristallinité

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, le silicium poreux garde après anodisation son caractère monocristallin. On peut voir à la figure I 20, un spectre typique de diffraction X réalisé sur un échantillon de silicium poreux de type p+.

Deux pics sont bien visibles dans ce spectre : le plus intense est dû au substrat de silicium cristallin et l'autre au silicium poreux. La largeur à mi-hauteur du pic du silicium poreux ( $7''$  d'arc) est très proche de celle du silicium cristallin ( $5''$ ) et témoigne de la bonne cristallinité du silicium poreux. Cette particularité est liée à la nature même du mécanisme de fabrication du silicium poreux : on enlève les atomes de silicium du réseau cristallin et on ne dépose rien en surface. L'écart entre les deux pics est dû à l'augmentation du paramètre de maille dans le silicium poreux, dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon ; il augmente avec la porosité [34, 35].

L'origine d'une telle variation a été attribuée aux liaisons Si-H qui se trouvent à la surface du silicium poreux [36]. Cette théorie a été confirmée en désorbant l'hydrogène en réchauffant l'échantillon à  $350^{\circ}\text{C}$ . On peut remarquer dans ce cas, un rétrécissement du paramètre réticulaire.

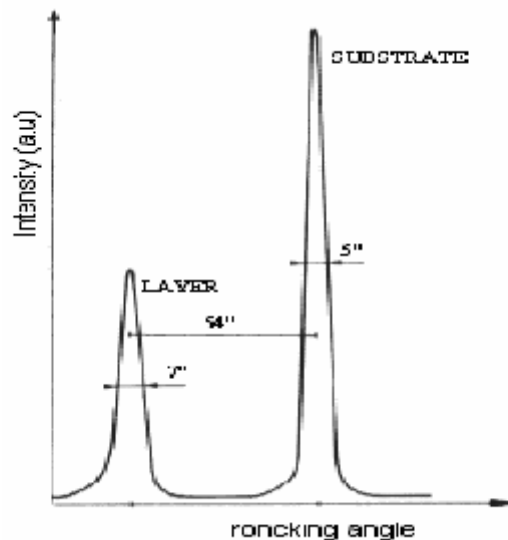


Figure I 20 : Spectre de diffraction X d'un échantillon de silicium poreux de type p+ [23].

#### I.8.4.5 La morphologie

Le silicium poreux est formé lors d'une attaque électrochimique du silicium dans une solution à base d'acide fluorhydrique et d'éthanol [37].

Cette attaque est contrôlée par la valeur de la densité de courant ou le potentiel traversant le wafer de silicium.

Différentes morphologies de porosité sont obtenues selon le type et le dopage du substrat de silicium [38] (Figure 24):

#### I.8.4.6 Le silicium macroporeux

Le silicium macroporeux est obtenu à partir de substrat de silicium de type n faiblement dopé placé dans l'obscurité.

Dans ce cas, lors de l'application de la tension d'anodisation, il se forme un contact de type Schottky polarisé en inverse à l'interface du silicium et de la solution de HF et la densité de courant est faible [39].

En ajustant la densité de courant, des pores se forment à partir de concavités et d'irrégularités de la surface en suivant les lignes de courant qui sont perpendiculaires à la surface. La taille des pores est comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ . La structure finale est de type colonnaire associée à des branches (Figure I 21).



Figure I 21: Représentation de la structure du silicium macroporeux ( $\emptyset$  des pores  $\sim 0,1$  à  $1 \mu m$ )

#### I.8.4.7 Le silicium nanoporeux

Le silicium nanoporeux est obtenu à partir de substrat de silicium de type p faiblement dopé. Il peut également être obtenu à partir de type n faiblement dopé et éclairé [40] pour favoriser la création de paires électron-trou dont les trous activeront la gravure.

Dans ce cas l'interface entre la face avant du silicium et la solution électrolytique est du type contact Schottky polarisé en direct.

La gravure à lieu sans difficultés et la taille des pores obtenus devient de plus en plus petite au cours de la gravure jusqu'à atteindre 1 à 3 nm [13].

Les couches de nanoporeux peuvent être assimilées à un arrangement aléatoire de nano cristallites de silicium quasi-sphériques de rayon 1 à 3 nm séparées par des pores de même taille (Figure I 22).

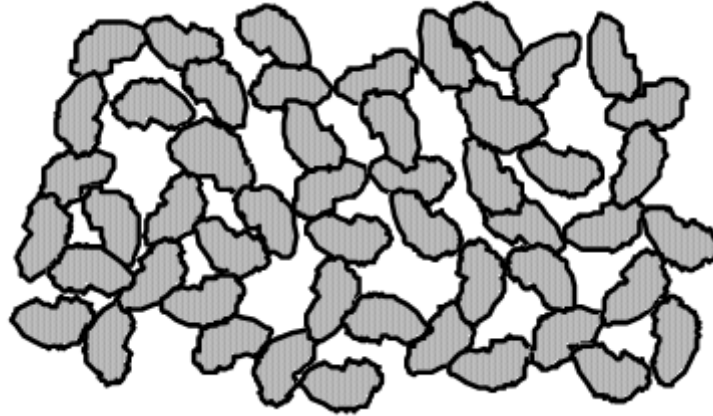


Figure I 22 : Représentation de la structure du silicium nanoporeux ( $\varnothing$  des cristallites et des pores  $\sim 1$  à  $3$  nm)

#### I.8.4.8 Le silicium mesoporeux

Il est obtenu à partir de silicium de type p+ ou n+ fortement dopé.

La gravure s'effectue sans problèmes du fait de la forte concentration de porteurs dans le matériau. Les couches de silicium mesoporeux sont constituées de longs pores parcourant perpendiculairement la surface du wafer associés à des branches. Le diamètre type de ces pores est compris entre 10 et 100 nm (Figure I 23).

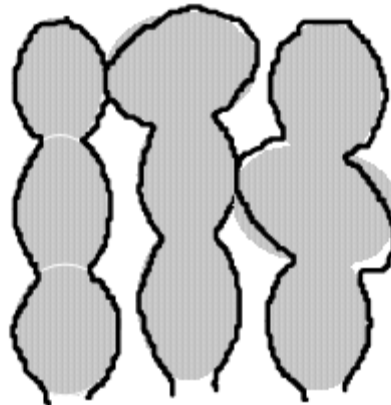


Figure I 23 : Représentation de la structure du silicium mesoporeux ( $\varnothing$  des pores  $\sim 10$  à  $100$  nm)



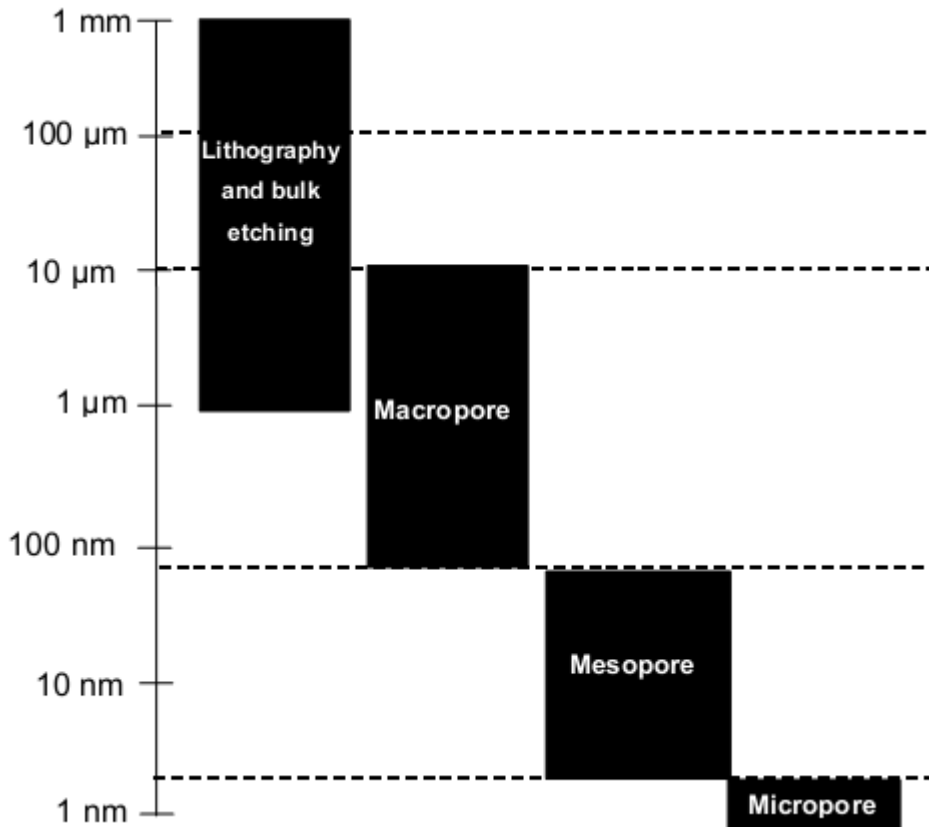


Figure I 24: Echelle des tailles des réalisations par gravure électrochimique du silicium.

D'après Canham et al.[12].

### I.9 La distribution de la taille des pores

Il y a principalement deux techniques qui permettent d'accéder à la fois à la taille moyenne des cristallites (colonnes nanométriques de silicium) et à la taille des pores: la diffusion inélastique de la lumière spectroscopie Raman et l'étude des isothermes d'adsorption des gaz à basse température (BET). Dans les deux cas, les valeurs de distribution de taille [41] et des pores [42] sont obtenues grâce à la simulation des spectres expérimentaux. La figure I.14 à montre l'intensité Raman en fonction de la taille des particules pour différents niveaux de dopage de substrats de type p. Pour la simulation des spectres, un modèle de cristallite sphérique a été utilisé.

Dans chaque structure on retrouve des cristallites de dimensions comprises entre 12,5 et 30 Å. Pour le silicium poreux réalisé à partir de substrat de type p+, la distribution de taille correspond à des cristallites de 60 Å de diamètre. Ces valeurs correspondent à celles obtenues à partir des observations faites au microscope électronique à balayage. Sur la figure I.25 b, on montre la distribution de la taille de pores pour deux échantillons de

silicium poreux réalisés sur des substrats de type p, l'un faiblement dopé ( $1 \Omega \text{ cm}$ ), noté B dans la figure, et l'autre fortement dopé ( $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ ), noté A. On peut constater qu'à porosité égale, la taille des pores est plus élevée dans le cas du silicium poreux de type p+.

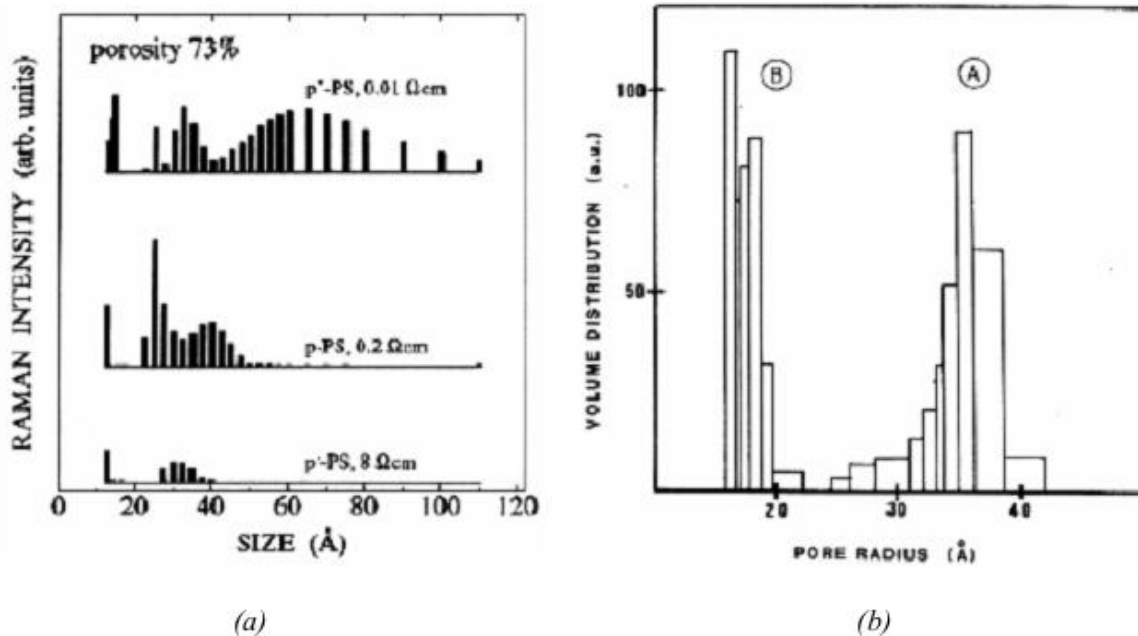


Figure I.25 : (a) Spectres Raman d'échantillons de silicium poreux réalisés sur des substrats de résistivités différentes et de même porosité [41]. (b) Spectres BET d'échantillons formés sur substrats p faiblement (B) et fortement (A) dopés [42].

### I.10 Oxydation du silicium poreux

Plusieurs méthodes d'oxydation du silicium poreux existent pour stabiliser ces propriétés: l'oxydation anodique, thermique et thermique rapide.

L'oxydation anodique se fait à l'aide du montage électrochimique servant à la formation du silicium poreux. La solution d'acide fluorhydrique est ici remplacée par une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  assurant la conductivité [43]. L'oxydation est contrôlée par la quantité de charge échangée  $Q$ . Concernant des échantillons de type p, une rupture des contacts électriques entre la couche poreuse et le silicium massif est observée pour une charge  $Q_0$ . Une caractéristique principale de ce processus est de conserver en partie la passivation initiale en hydrogène. L'analyse par spectroscopie infrarouge a révélé la présence de liaisons O-Si-H [44, 45].

L'oxydation thermique se fait à des températures voisines de 450°C sous atmosphère contrôlée [46]. Les premières études ont montré que l'oxyde formé est alors de mauvaise qualité. Il a alors été proposé de procéder à une préoxydation à une température de 300°C sous oxygène sec pendant une heure permettant la stabilisation de la structure de la couche [47].

La croissance d'une fine couche d'oxyde de silicium poreux d'un nanomètre environ d'épaisseur, prévient tout phénomène de recristallisation et de redistribution morphologique lors de recuits ultérieurs sous atmosphère oxydante ou neutre pour des températures allant jusqu'à 800°C. De plus, cette gaine d'oxyde constitue une couche de passivation autour du squelette de silicium.

Les échantillons sont ensuite oxydés de nouveau à des températures comprises entre 400°C et 700°C. L'oxydation du silicium poreux est évaluée à partir de sa fraction oxydée  $\xi$ , définie comme étant le rapport entre le pourcentage atomique d'oxygène et celui du silicium (équation I-5).

$$\xi = \frac{\% O}{\% Si \cdot 2} \cdot 100$$

avec :

% O : le pourcentage atomique d'oxygène,

% Si : le pourcentage atomique de silicium.

L'évaluation de la fraction oxydée en fonction de la température d'oxydation est présentée sur la figure I.17 pour des porosités initiales de 65 et 75%.

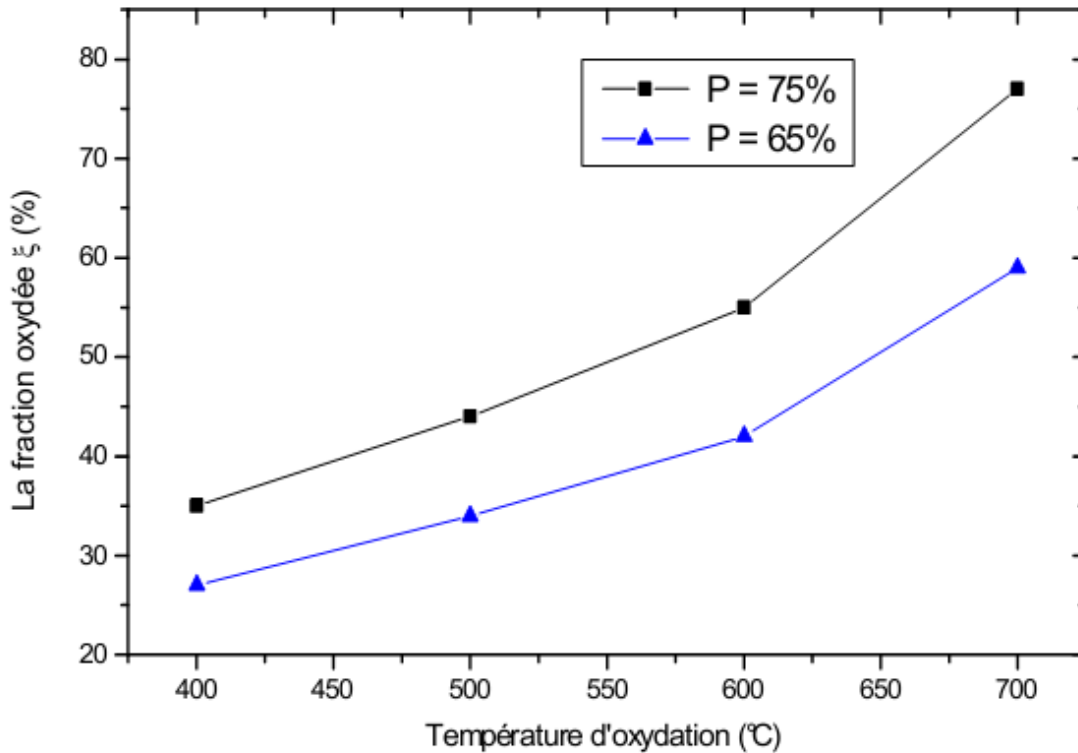


Figure I.26 : Evaluation de la fraction oxydée en fonction de la température d'oxydation.

A température constante, la croissance d'une couche d'oxyde de même épaisseur le long des parois de la nanostructure conduit à la détection d'une fraction oxydée supérieure pour des fortes porosités caractérisées par une taille moyenne des cristallites inférieure.

Pour des températures croissantes allant jusqu'à 700°C, la fraction oxydée croît de manière monotone quelle que soit la porosité.

La taille des cristallites de silicium monocristallin et l'épaisseur de la gaine d'oxyde correspondante au silicium consommé sont présentées en fonction de la température d'oxydation en figure I 27.

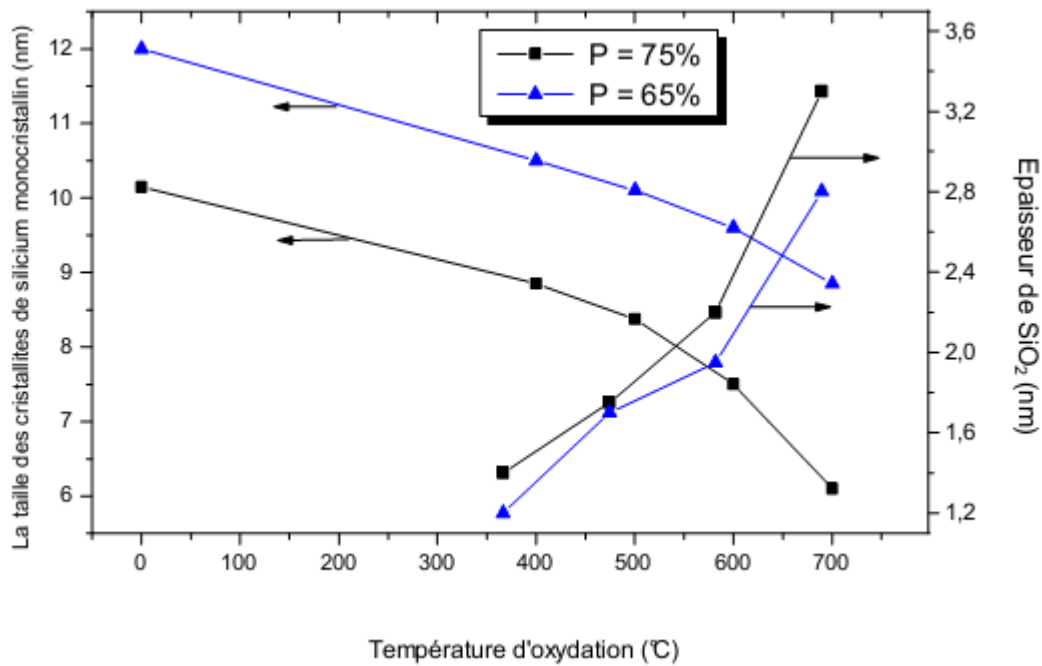


Figure I.27 : Variation de la taille des cristallites de silicium monocristallin et de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> en fonction de la température d'oxydation.

L'oxydation à des faibles températures de la nanostructure pour des porosités de 65 et 75%, s'accompagne d'une diminution de la taille des cristallites de silicium avec la croissance d'une couche d'oxyde.

L'oxydation thermique rapide (RTO), consiste à faire passer l'échantillon de la température ambiante à 700°C en quelques secondes. L'oxyde formé est de très bonne qualité [48]. Au cours de cette phase d'oxydation la structure poreuse du matériau est conservée. Pour des oxydations à des températures supérieures à 1000°C, l'échantillon devient totalement transparent.

### I.10.1 Oxydation du nanoporeux

Deux échantillons de nanoporeux ont été réalisés:

- 1 couche de 180  $\mu\text{m}$  obtenue par la méthode de gravure anodique simple (densité de courant 50 mA/cm<sup>2</sup> ; 80 min).
- 1 couche de 135  $\mu\text{m}$  obtenue par la méthode complexe (voir § III.3.4.2) (20 mA/cm<sup>2</sup>, 10 min .; 50 mA/cm<sup>2</sup>, 60 min).

Les deux échantillons ont subi l'étape de pré-oxydation et le taux d'oxydation est calculé d'après les mesures de l'EDXRFS (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy) sur trois niveaux de la couche de silicium poreux.

Méthode de gravure Anodique	Taux d'oxydation en %		
	Surface	Milieu	Profond
Simple	40	75	61
Complexe	52	64	54

*Tableau I.3 : Taux d'oxydation le long d'une couche de silicium nanoporeux pour deux méthodes de fabrication.*

Les résultats donnés Tableau 3 nous montrent un taux d'oxydation généralement supérieur à 50%. Le nanoporeux s'oxyde donc assez aisément à basse température (300°C). Cela est due à sa grande surface développée (~200 à 800 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>) [62] et au faible espace qui existe entre deux pores (1 à 3 nm).

La bonne perméabilité à l'oxygène du nanoporeux permet au gaz de diffuser à travers la couche et de l'oxyder préférentiellement au centre.

Le taux d'oxydation de la couche complexe est globalement plus faible. En effet, la faible porosité à la surface créée par la densité de courant plus faible (20 mA/cm<sup>2</sup>) diminue la diffusion du gaz dans les couches plus profondes. La surface est alors légèrement plus oxydée que pour une couche simple.

Des tentatives ont été réalisées pour oxyder le nanoporeux à des températures plus importantes, mais des contraintes mécaniques dues à la croissance de l'oxyde dans la couche ont provoquées la destruction des échantillons.

Le nanoporeux doit être oxydé à basse température (< 300 °C).

### **I.10.2 Oxydation du mesoporeux**

Des couches de mesoporeux d'épaisseur 175µm ont été réalisées par méthode complexe puis oxydées sous atmosphère sèche d'oxygène à différente température comprise entre 300°C et 700°C.

La distribution du taux d'oxydation le long des couches a été calculée d'après les mesures issues de l'EDXRFS.

Les résultats sont donnés Figure I 28

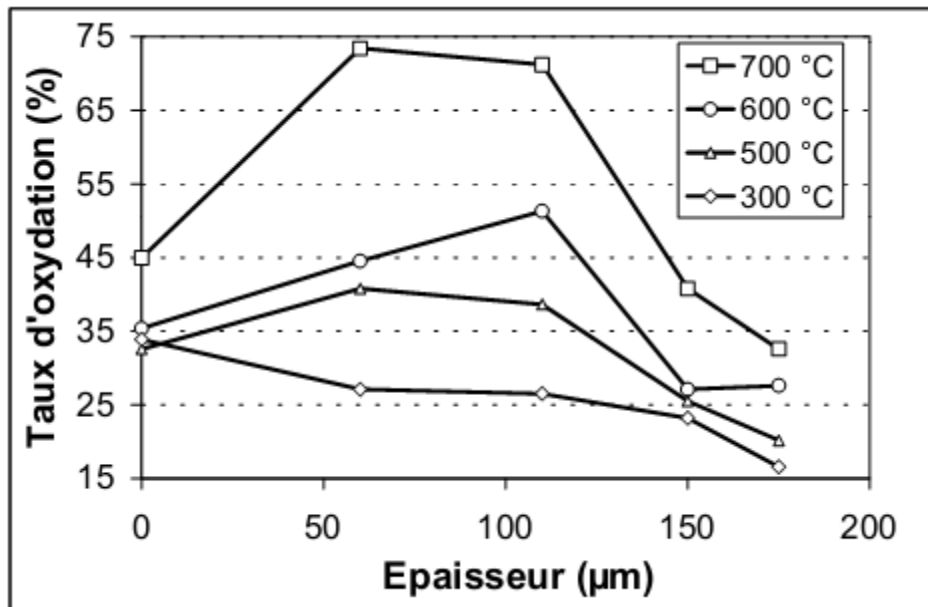


Figure I 28 : Distribution du taux d'oxydation le long d'une couche complexe de mesoporeux oxydée à différentes températures.

La bonne perméabilité de la couche de mesoporeux à l'O<sub>2</sub> permet au gaz de diffuser jusqu'au fond de la couche mais oxyde préférentiellement le centre de la couche. Ce phénomène est d'autant plus significatif que la température d'oxydation est importante (Taux d'oxydation de plus de 70% à 700°C).

Les valeurs plus faibles du taux d'oxydation au fond de la couche peuvent être expliquées par la densité de courant plus faible qui a contribué à l'obtention d'une porosité moins importante.

Cette porosité réduite peut empêcher la diffusion de l'oxygène dans les couches les plus profondes.

Cette distribution non homogène du taux d'oxydation le long de la couche de mesoporeux engendre des contraintes mécaniques importantes qui déforment fortement les échantillons lorsque la température d'oxydation dépasse les 600°C.

Le mesoporeux peut être oxydé sans problème de tenue mécanique jusqu'à 550°C.

La procédure idéale est une pré-oxydation à 300°C pendant 1 heure suivie d'une montée lente (100°C/heure) jusqu'à 550°C et le maintien de cette température pendant 1 heure.

Ces échantillons de mesoporeux ainsi préparés ont subi par la suite des traitements thermiques typiques de la microélectronique comme des recuits rapides RTA à 1000°C sans aucune rupture par contrainte mécanique destructive.

## **I.11 Caractérisation morphologique du silicium poreux**

La morphologie du silicium poreux est un paramètre crucial pour l'exploitation, à posteriori, dans des processus technologiques des couches réalisées.

La morphologie des couches détermine les propriétés physiques et thermiques du matériau. Des méthodes standards de caractérisation sont listées et décrites et une étude de la topologie des surfaces d'échantillons de mesoporeux par microscopie à force atomique (AFM) est présentée.

### **I 11.1 Les méthodes de caractérisation morphologique**

#### **I 11 .1.1 Le microscope électronique à transmission (TEM)**

Cette technique, nécessitant une préparation minutieuse des échantillons, permet d'observer individuellement la forme de chaque pore des couches de silicium poreux et d'en quantifier la taille [12, 49, 50, 51].

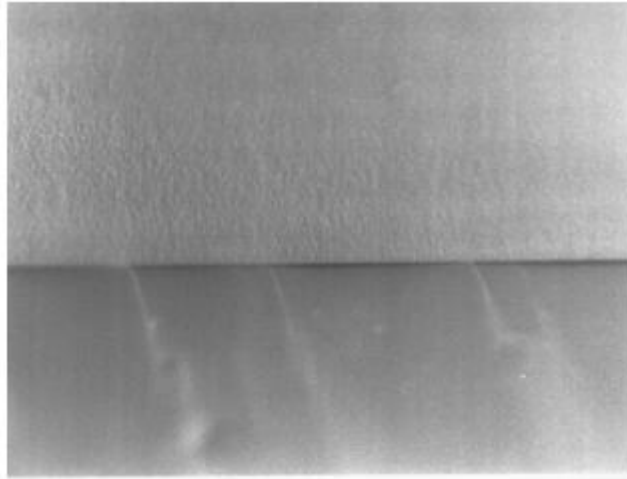
Les principaux principes et résultats concernant la nano caractérisation du silicium poreux par TEM ont été collectés et décrit par Berbezier [52].

#### **I 11.1.2 Le microscope électronique à balayage (SEM)**

Cette technique est utilisée principalement pour observer la morphologie du macroporeux qui présente un relief compatible avec la résolution spatiale du SEM (pores de 0,1 à 1µm) [13, 39].

Il est également utilisé pour l'évaluation de l'épaisseur des couches de silicium poreux (Figure I 27, Figure I 29).





*Figure I 29 : Vue en coupe au microscope électronique à balayage du détail d'une couche de silicium mesoporeux (partie supérieure) réalisée sur un wafer d'épaisseur totale 350 $\mu$ m dans la cellule d'anodisation à double réservoir. On appréciera la netteté de la frontière SiP/Si.*

### **I 11.1.3 Le microscope en champ proche à effet tunnel (STM)**

Le type de microscopie en champ proche est un complément intéressant de la microscopie électronique classique. Les premiers travaux prospectifs de l'utilisation du STM pour la caractérisation morphologique du silicium poreux ont été menés par Gymez-Rodriguez et al.[53] Il a prouvé que le STM non seulement permet la visualisation de la morphologie de la surface, mais également offre la possibilité de quantifier la taille des pores et leur densité.

#### *L'adsorption et la désorption de gaz à basse température*

C'est une méthode non destructive qui permet de mesurer la surface effective dans la couche de silicium poreux et ainsi de retrouver la dimension des pores en s'appuyant sur un modèle mathématique de l'adsorption de gaz à basse température.

La méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) [54] est basée sur le volume de gaz absorbé par l'échantillon en fonction de la pression du gaz.

La méthode BJH (Barret-Joynet-Halendra) [55] utilise la dépendance qui existe entre la cinétique de changement de gaz et le rayon des pores.

#### *La diffusion Raman*

C'est également une méthode non destructive qui permet de caractériser la taille des nanostructures du silicium poreux [56].

La mesure simultanée de la luminescence et de la diffusion Raman permet d'obtenir une corrélation quantitative entre le décalage du pic d'émission et la taille des nanocristaux. Les principaux résultats de l'investigation de la diffusion Raman sur le silicium poreux ont été décrits par Feng et Wee [57].

#### La spectroscopie Infrarouge

Cette méthode de caractérisation fournit des informations sur les impuretés, les porteurs de charges libres, la porosité, l'épaisseur des couches et la qualité des interfaces [58].

#### La spectroscopie par Ellipsométrie

Pickering et al. [59] a effectué plusieurs analyses de la porosité des couches de silicium poreux par ellipsométrie. Il a observé un gradient de porosité dans les substrats p+ qu'il n'a pas retrouvé dans les substrats p-. Cette technique permet également de mesurer la rugosité de surface des échantillons après l'attaque anodique.

#### La mesure des petits angles de diffusion des rayons X (SAXS)

C'est une technique utile pour la connaissance et l'analyse de la structure du matériau depuis une échelle nanométrique jusqu'au micromètre ce qui couvre toute la gamme des dimensions des microstructures apparaissant dans le silicium poreux.

Ces analyses permettent de déterminer la taille des pores et donne une information précise sur les frontières entre chaque pore ainsi que sur les paramètres géométriques du matériau [60, 61].

Une meilleure connaissance de la structure réelle requière un équipement complet pour la mesure de la diffusion et de la diffraction des rayons X: La diffusion autour de l'angle d'origine permet d'obtenir des renseignements sur la taille, la morphologie tandis que la mesure des grands angles de diffusion donne accès aux distances interatomiques et aux contraintes dans le matériau.

#### La spectroscopie par photoémission des rayons X (XPS)

C'est une technique d'analyse de la composition de la surface donnant accès à une information sur les 10 premiers nanomètres.

En étudiant le silicium poreux par cette méthode, les résultats indiquent un élargissement du gap du aux effets de tailles quantiques [62] ainsi que la formation de sous-oxydes sur des échantillons récemment préparés. La vitesse d'oxydation est également mesurable par XPS [63].

#### Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique (AFM)

La topologie de la surface des échantillons de silicium poreux est un paramètre pertinent qui influe sur les possibilités offertes d'engager ou non un process de type CMOS sur les couches réalisées.

L'état de surface obtenu après anodisation et oxydation du silicium poreux doit présenter des caractéristiques proches de celui du silicium monolithique pour pouvoir supporter les dépôts, les gravures et les recuits haute température d'un process standard en microélectronique.

L'AFM donne la possibilité d'étudier ces caractéristiques jusqu'à une résolution nanométrique.

#### Principe de la mesure AFM

Un cantilever de très petite dimension (quelque dizaine de  $\mu\text{m}$ ) en silicium muni en son extrémité d'une pointe robuste en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) de forme pyramidale ou tétraédrique se terminant par un empilement quasi monoatomique, parcourt la surface de l'échantillon.

La pointe est soumise au changement de topologie de la surface et fait varier la flexion des bras du cantilever selon le relief rencontré (Figure I 30).

L'extrémité de cantilever réfléchit un faisceau laser et le renvoi sur des photodétecteurs. Ainsi, les mouvements du cantilever deviennent le trajet du faisceau réfléchi selon la topologie du relief.

Ces mouvements sont donc captés par le photodétecteur et analysés dans le but de reconstruire graphiquement par ordinateur la topologie du relief.

Le dispositif scanne la surface d'analyse choisie ligne par ligne pour reconstituer une image.

Deux modes de mesure sont disponibles:

- ✓ Le mode contact: La pointe est en contact physique avec l'échantillon et parcourt sa surface.

- ✓ Le mode contact intermittent ou "tapping": La pointe vibre au dessus de la surface et ne rentre en contact avec l'échantillon que de manière intermittente à une fréquence élevée (plusieurs kHz).

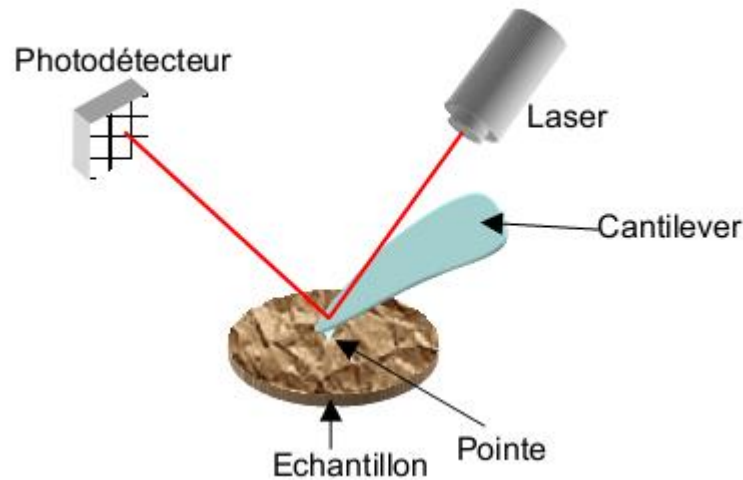


Figure I 30: Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM)

Deux types d'échantillon ont été analysés:

- Du silicium mesoporeux 100 $\mu\text{m}$  non réoxydé.
- Du silicium mesoporeux 100 $\mu\text{m}$  réoxydé à 500°C sous atmosphère O<sub>2</sub> sèche pendant 1heure.

Les échantillons ont été produits depuis un wafer de silicium (100) de type p+ ( $\rho=0,02 \Omega \cdot \text{cm}$ ), d'épaisseur 300 $\mu\text{m}$  dans la cellule d'anodisation à double réservoirs.

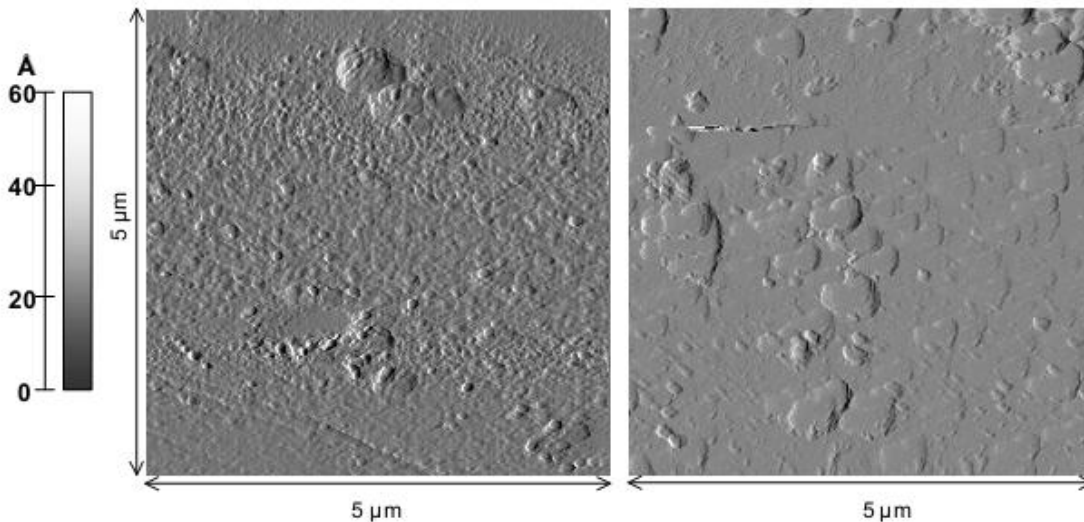
Des aires de 5 $\mu\text{m}$  x 5 $\mu\text{m}$  sont analysées sur la surface du silicium poreux. Plusieurs aires ont été scannées pour vérifier la reproductibilité de la mesure.

Les résultats sont illustrés sur la Figure I.31

La surface du mesoporeux non réoxydé présente une topologie lisse avec très peu de défauts. L'amplitude maximale du relief atteint 60Å pour une rugosité moyenne de 6,7Å

La surface du mesoporeux réoxydé présente une topologie qualitativement différente du fait de l'apparition "d'îlots" de matière mais néanmoins lisse et uniforme avec une rugosité légèrement supérieure (7,0Å) et une amplitude du relief comparable.

Le procédé de réoxydation sous atmosphère sec ne change pas radicalement l'état de surface du silicium poreux. Compte tenue de la faible rugosité mesurée, ces couches de silicium poreux réoxydées sont susceptibles de subir un dépôt de couche mince avec une bonne adhésion et une tenue mécanique sur le substrat satisfaisante.



*Figure I 31 : Images topologiques par AFM de la surface de silicium mesoporeux non réoxydé (à gauche) et réoxydé (à droite).*

L'analyse d'une aire  $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$  sur la tranche de wafer préalablement clivé nous permet d'apprécier la frontière nette qu'il existe entre la partie poreuse et la partie non-poreuse.

Le silicium poreux présente une granularité particulière et une direction privilégiée des motifs apparaît dans le sens vertical, c'est-à-dire dans le sens de la gravure de la surface vers le fond (Figure I .32).

La fréquence spatiale de la partie poreuse a été analysée par le logiciel de traitement d'image

Pro Scan Image (PSI) et la distance typique qui sépare deux motifs verticaux est d'environ 50 nm. Il semble donc que ces motifs verticaux représentent les pores créés lors de l'anodisation. La distance entre chaque pore est caractéristique des dimensions admises pour du silicium mesoporeux.

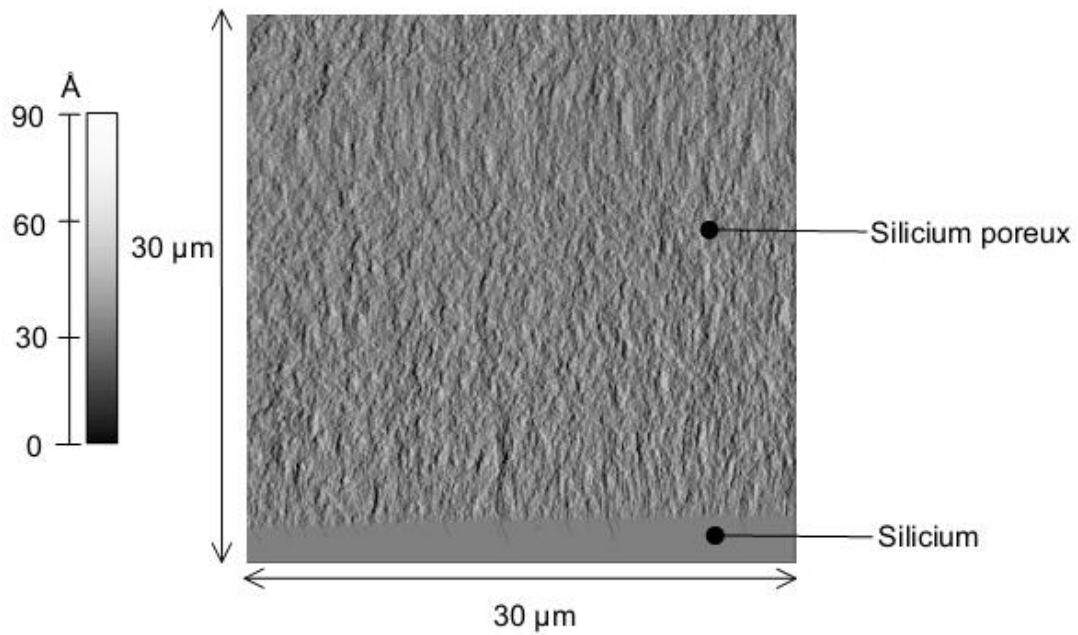


Figure I 32 : Image topologique par AFM de la tranche obtenue par clivage du silicium meso-poreux réoxydé. Détail de la frontière Si poreux / Si.

### I.12 Conclusion

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.

La maîtrise et la compréhension de la physico-chimie relative à l'élaboration de ce matériau constituent un point essentiel pour son essor. En particulier, la réalisation de substrats épais et traversant, requiert le parfait contrôle des conditions d'anodisation tout au long du processus. A cet effet, une méthode d'anodisation double face optimisée a permis la réalisation de couches très épaisse et homogène.

## Chapitre II

# Le transport thermique dans le silicium poreux oxydé et non oxydé

---

## II.1 Introduction

Le silicium poreux a largement été étudié pour ses propriétés optoélectroniques et morphologiques. Puis un intérêt croissant pour ses propriétés thermiques s'est développé.

La principale caractéristique thermique que nous étudions dans cette partie, est la conductivité thermique du silicium poreux avec comme perspective de réaliser une sonde de mesure de la conductivité thermique tissulaire.

Deux modèles analytiques de la conductivité thermique sont présentés : cas du silicium poreux oxydé et non oxydé.

## II.2 Transfert de chaleur par conduction dans le silicium poreux

Un cristal est un arrangement d'atomes selon un réseau périodique tridimensionnel.

En régime harmonique, les liaisons inter-atomiques peuvent être modélisées par des ressorts de constante de raideur distincte. Sous l'effet de l'agitation thermique, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre comme un jeu d'oscillateurs harmoniques. La température du milieu est une mesure statistique de l'énergie cinétique moyenne des atomes du réseau. Les vibrations élémentaires du réseau se nomment phonons, elles sont à l'origine de la chaleur spécifique du matériau et de la conductivité thermique en régime anharmonique [64].

La conductivité thermique  $K$  d'un solide non métallique est définie selon l'expression :

$$K = \frac{1}{3} \cdot \rho \cdot c_p \cdot V_p \cdot \Lambda_p \quad (\text{II-1})$$

Avec :

$V_p$  : la vitesse du phonon,

$\rho \cdot c_p$  : la capacité thermique,

$\Lambda_p$  : le libre parcours moyen du phonon.

Pour des températures élevées ( $T > 625\text{K}$  pour le silicium [65]), la conductivité thermique dépend essentiellement de  $\Lambda_p$ ,  $c_p$  étant constante. Pour des températures



plus faibles,  $\Lambda_p$  augmente jusqu'à ce qu'il soit limité par les dimensions géométriques du matériau et reste constante. Pour le silicium, à température ambiante, on a  $\Lambda_p = 40\text{nm}$  [66].

Les phénomènes thermiques qui se déroulent dans les milieux poreux dépendent essentiellement de la géométrie de la matrice, c'est à dire du squelette de silicium monocristallin pour le silicium poreux. Celle-ci est caractérisée par des grandeurs moyennes, géométriques et statistiques :

- La porosité et la surface spécifique
- La distribution des dimensions des cristallites et des pores
- La comparaison physico-chimique des cristallites.

La faible conductivité thermique effective du silicium poreux est essentiellement due à l'arrangement aléatoire des pores dans la couche et à la diffusion des phonons dans la microstructure.

La nature même du matériau poreux limite les échanges thermiques par conduction. Les pores sont remplis d'air, un isolant thermique. Le chemin de conduction dans le silicium est très chaotique : le blocage du transfert thermique est principalement dû à la réflexion des phonons à l'interface silicium/ pore et s'accroît avec la diminution de la taille des cristallites.

A l'échelle macroscopique, le transfert de la chaleur par conduction est précisément décrit par la loi de Fourier (équation II.2) :

$$q = -K \cdot \nabla T \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$q$  : le flux de chaleur en  $\text{W/m}$ ,

$K$  : la conductivité thermique du matériau  $\text{W/m}^\circ\text{C}$ ,

$\nabla T$  : le gradient de température local.

Dans le cas d'un matériau faiblement poreux, une conductivité thermique effective peut être définie à partir de la loi de Fourier. Dans son expression la plus simple,

la conductivité effective  $K^*$  d'un matériau caractérisé par une porosité  $P$  est définie par l'expression suivante :

$$K^* = (1 - P) K_{col} \quad \text{II. 3}$$

Où  $K_{col}$  est la conductivité thermique des colonnes de silicium.

Le silicium macro-poreux constitué d'un ensemble de colonnes de dimensions micrométriques dans le plan satisfait à cette approximation. Le flux thermique s'écoule le long des colonnes de silicium de conductivité thermique  $K_{col}$  de même ordre de grandeur que celle du substrat massif.

### II.2.1 La conductivité thermique du silicium poreux non oxydé

La description des phénomènes de transport thermique d'un matériau poreux nanostructuré passe nécessairement par des considérations d'ordre morphologique. Le silicium méso-poreux formé à partir de l'anodisation d'un substrat dopé  $p^+$ , est constitué d'un réseau de nanocristallites organisé en une structure pseudo-colonnaire dotée de multiples ramifications latérales [67]. L'introduction d'un facteur de percolation proposé par Gesele et al [68], permet de rendre compte de la micro-topologie structurale et s'interprète comme la fraction de phase solide interconnectée contribuant au transport thermique.

$$K_{sip} = (1 - P).g.K_{cr} \quad \text{II.4}$$

Avec:

$P$ : la porosité,

$g = (1-P)^2$  : le facteur de percolation,

$K_{cr}$  : la conductivité thermique d'une cristallite.

La conductivité  $K_{cr}$  décrit la contribution élémentaire au transport thermique de chacune des cristallites quasi-sphérique formant le réseau pseudo-colonnaire. En raison de leur dimension nanométrique  $r_{cr} \approx 8-12$  nm inférieure à 7 fois le libre parcours moyen des phonons dans le silicium monocristallin à température ambiante [69], le transport de chaleur dans une cristallite n'est plus décrit par le modèle classique de

Fourier. Dans ce cas, les phonons ne sont pas diffusés dans les cristallites et ni gradient de température, ni conductivité thermique ne peuvent y être définies. Seule, la diffusion des phonons aux interfaces permet de restaurer localement l'équilibre thermique [70]. Le transport des phonons intervient suivant un phénomène balistique entre deux interfaces. Leur libre parcours moyen effectif  $\Lambda_{eff}$  est alors défini en fonction de leur longueur de diffusion dans le silicium monocristallin  $\Lambda_{Si}$  et de la taille des cristallites  $r_{cr}$  [71] :

$$\Lambda_{eff} = \frac{\Lambda_{Si}}{1 + \frac{4}{3} \cdot \frac{\Lambda_{Si}}{r_{cr}}} \quad (\text{II-5})$$

Compte tenu des équations II-1 et II-2, la conductivité thermique effective dans chaque cristallite s'écrit alors :

$$K_{cr}^* = \frac{1}{3} \cdot \rho \cdot c_p \cdot \gamma_p \cdot \Lambda_{eff} = \frac{K_{Si}}{1 + \frac{4}{3} \cdot \frac{\Lambda_{Si}}{r_{cr}}} \quad (\text{II-6})$$

La conductivité thermique effective de la couche de silicium poreux s'exprime donc [72] :

$$K_{SiP} = (1 - P)^3 \frac{K_{Si}}{1 + \frac{4}{3} \cdot \frac{\Lambda_{Si}}{r_{cr}}} \quad (\text{II-7})$$

Nous représentons dans la figure II.1, la variation de la conductivité thermique effective en fonction de la porosité pour des tailles de cristallites croissantes.

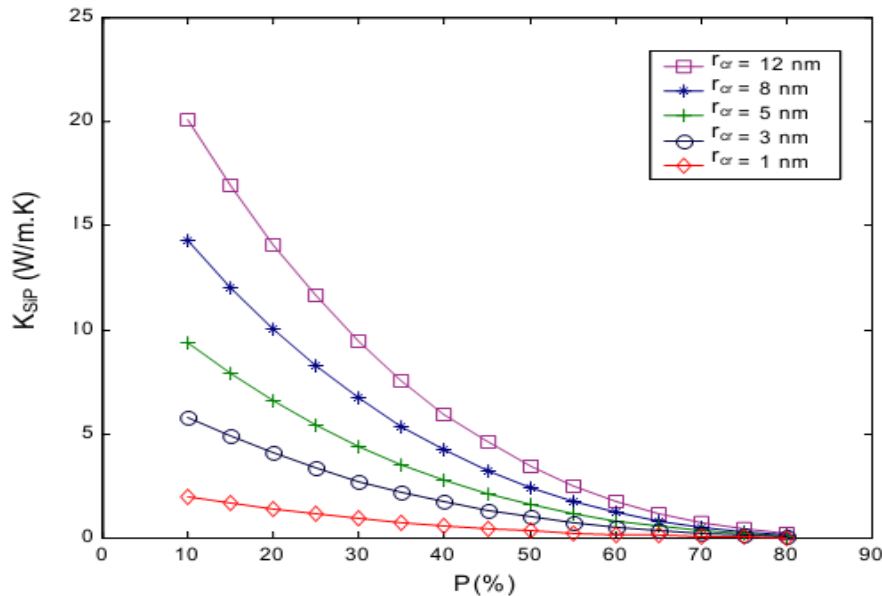


Figure II.1 : Variation de la conductivité thermique en fonction de la porosité et des dimensions des cristallites de silicium.

La figure II.1, montre que la conductivité thermique effective du silicium poreux peut donc être prédite en fonction de sa porosité et la taille moyenne de ses cristallites. Le libre parcours moyen effectif des phonons est limité par leur diffusion aux interconnexions entre cristallites ; la diminution de la conductivité thermique effective s'accroît avec la réduction de la taille des cristallites.

### II.2.2 La conductivité thermique du silicium poreux oxydé

L'importante surface spécifique du SiP lui confère une forte réactivité chimique.

L'introduction d'une nouvelle phase au sein de sa nanostructure par un traitement physico-chimique constitue un levier supplémentaire achevant le contrôle et la stabilisation de ses propriétés physiques et notamment thermiques.

Dans ce paragraphe, l'effet de l'oxydation sur les propriétés de transport thermique dans les couches de silicium méso-poreux est modélisé.

Au cours de l'oxydation thermique, l'interface Si/SiO<sub>2</sub> se déplace dans le silicium.

La croissance d'une épaisseur  $d$  d'oxyde consomme  $0.44d$  de silicium. De même, l'insertion d'atomes d'oxygène dans la maille de silicium conduit à une expansion volumique de 127% [73].

La réduction des dimensions du cœur de silicium de chaque nanocristallite au cours de l'oxydation induit une diminution de la conductivité thermique. Cependant, l'accroissement volumique total par la croissance d'une gaine d'oxyde autour de chaque nanocristallite s'accompagne d'une diminution de la porosité effective (figure II.2).

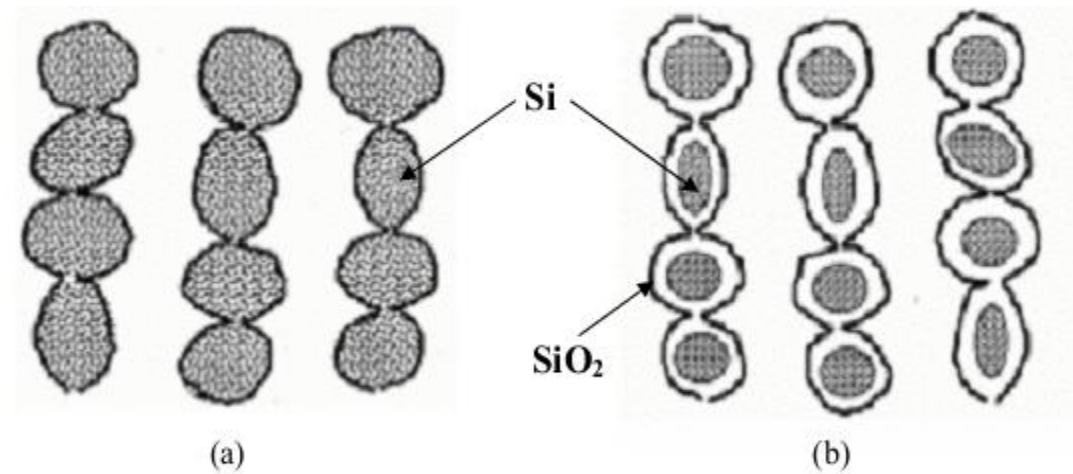


Figure II.2 : Représentation schématique du changement de la structure colonnaire de silicium méso-poreux : (a) non oxydée, (b) oxydée.

Dans ce cas, la conductivité thermique de la cristallite de silicium résiduel s'exprime :

$$K_{cr}^{ox} = \frac{K_{Si}}{1 + \frac{4}{3} \cdot \frac{\Lambda_{Si}}{r_{cr} \sqrt[3]{(1-\xi)}}} \quad (\text{II-8})$$

avec  $\xi$ , la fraction oxydée de silicium qui peut se définir suivant la formule :

$$\xi = \frac{V_0^* - V_{Si}^*}{2.27 V_0} \quad (\text{II-9})$$

avec :

$V_0$  : le volume initial de la cristallite non oxydée,

$V_0^*$  : le volume total de la cristallite oxydée,

$V_{Si}^*$  : le volume résiduel du silicium après oxydation,

2.27 : le coefficient tenant compte de l'expansion volumique après oxydation [55].

La conductivité thermique d'une colonne après oxydation s'écrit :

$$K_{col}^{ox} = \frac{1}{\frac{X^{1/3} - Y^{1/3}}{K_{SiO_2} X^{1/3}} + \frac{X^{1/3} Y^{1/3}}{K_{SiO_2} (X^{2/3} - Y^{2/3}) + \frac{K_{Si} Y^{2/3}}{\left[1 + \frac{4\Lambda_{Si}}{3r_{cr} Y^{1/3}}\right]^2}}}} \quad (II-10)$$

avec :

$$X = (1 + 1.27 \xi)$$

$$Y = (1 - \xi)$$

$K_{SiO_2}$ : la conductivité thermique du  $SiO_2$ .

Par analogie avec l'équation II-4, la conductivité thermique d'une couche de silicium méso-poreux après oxydation s'écrit donc :

$$K_{SiP}^{ox} = K_{SiP}^{ox} (1 - P^*) g_0^* \quad (II-11)$$

avec :

$P^*$  : la porosité du silicium méso-poreux après oxydation,

$g_0^*$  : le facteur de percolation après oxydation.

En négligeant l'expansion volumique macroscopique de la couche de silicium poreux après oxydation, la porosité effective  $P^*$ , s'exprime en fonction de la porosité initiale  $P$  et de la fraction oxydée  $\xi$  :

$$P^* = 1 - (1 - P)(1 + 1.27\xi) \quad (II-12)$$

La diminution de la porosité effective avec l'oxydation s'accompagne d'une augmentation du facteur de percolation  $g^*$  :

$$g^* = (1-P)^2 \quad (\text{II-13})$$

L'expression finale de la conductivité thermique du Silicium poreux oxydé s'exprime par l'équation suivante :

$$K_{SiP}^{ox} = \frac{(1-P)^3 X^3}{\frac{X^{1/3} - Y^{1/3}}{K_{SiO_2} X^{1/3}} + \frac{X^{1/3} Y^{1/3}}{K_{SiO_2} (X^{2/3} - Y^{2/3}) + \frac{K_{Si} Y^{2/3}}{\left[1 + \frac{4\Lambda_{Si}}{3r_{cr} Y^{1/3}}\right]^2}}} \quad (\text{II-14})$$

Nous représentons dans la figure II.3, la variation du modèle de la conductivité thermique en fonction de la fraction oxydée pour des porosités croissantes. Afin de se placer dans l'hypothèse de la morphologie méso-poreuse, la taille des cristallites est fixée à 10nm.

La taille des cristallites sera systématiquement déterminée par spectroscopie micro-Raman, dans le chapitre suivant.

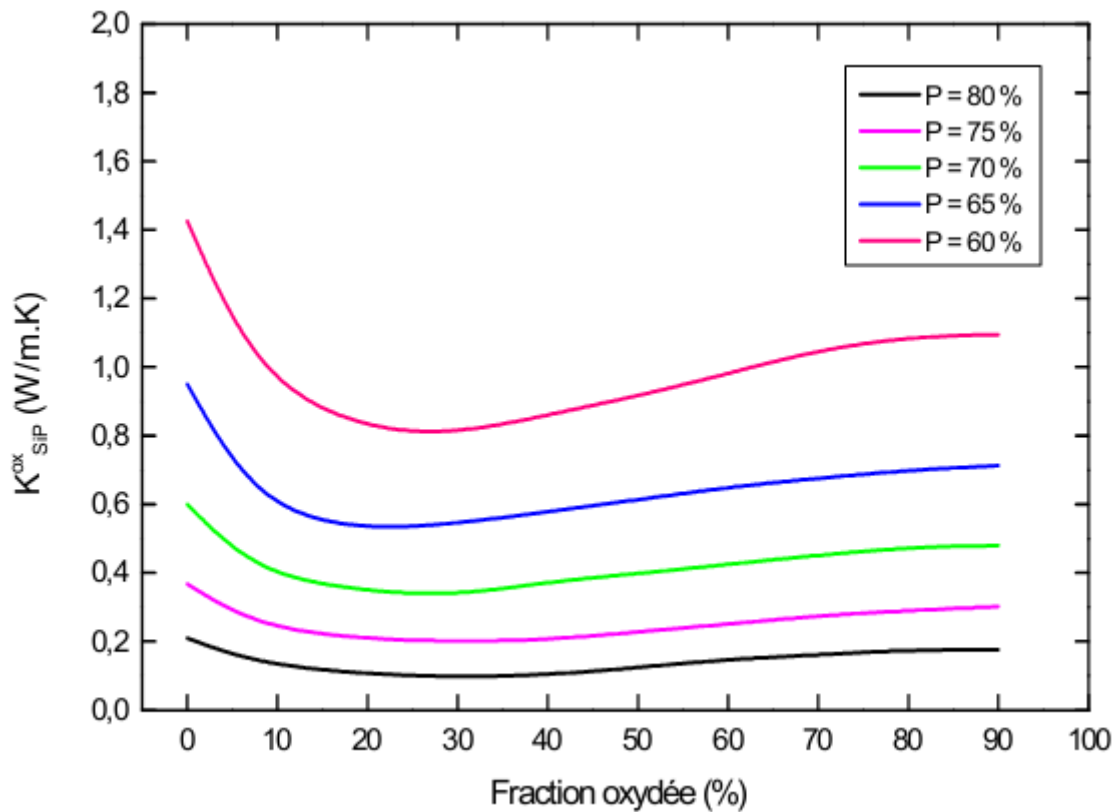


Figure II.3 : Variation de la conductivité thermique d'une couche de silicium méso-poreux en fonction de la fraction oxydée pour différentes porosités initiales.

Pour une taille de cristallite donnée, la conductivité thermique décroît avec la quantité de matière manquante induite par l'augmentation de la porosité.

Pour de faibles fractions oxydées, la conductivité thermique décroît avec  $\xi$ . Les dimensions de chaque cristallite élémentaire constituant le squelette nanostructuré sont réduites par la croissance d'une fine couche d'oxyde de silicium. Le phénomène de confinement thermique est accentué. Les effets liés à l'augmentation de la phase solide ne sont pas suffisants pour prévenir la baisse de la conductivité thermique.

Pour des fractions oxydées supérieures à 30%, la conductivité thermique augmente et tend vers celle de l'oxyde massif, pondérée par la porosité effective résiduelle. L'augmentation de la phase solide contrôle  $K$ .

Un minimum est détecté autour de  $\xi = 26\%$  où un compromis s'établit entre l'augmentation de phase solide et les effets de confinement thermique des nanocristallites de silicium monocristallin.



### II.2.3 Variation de la conductivité thermique du silicium poreux en température

Gesele et al [74] ont analysé l'évolution en température de la conductivité thermique du silicium poreux et l'ont comparée à celle du silicium monocristallin. Deux comportements différents sont constatés : alors que la conductivité thermique du silicium monocristallin augmente lorsque la température diminue, celle du silicium poreux diminue.

Le libre parcours moyen des phonons dans le silicium poreux est réduit à la taille des nanocristaux ce qui implique que la dépendance de la  $K_{SiP}$  avec la température est déterminée par sa capacité calorifique.

## II.3 Autres paramètres thermiques

### II.3.1 La capacité calorifique

La capacité calorifique du silicium monocristallin par unité de volume à température ambiante est  $\rho c_{Si} = 1,66 \cdot 10^6 \text{ Jm}^3 \text{ K}^{-1}$  [75]. Dans le cas du silicium poreux, sa valeur doit être pondérée par la quantité de matière enlevée au cours de l'anodisation.

On peut alors écrire :

$$\rho c_{SiP} \approx (1 - P) \cdot \rho c_{Si} \quad (\text{II-15})$$

### II.3.2 La diffusivité thermique

La diffusivité thermique du silicium poreux  $\chi$  est le rapport de sa conductivité thermique et de sa capacité calorifique. Sa conductivité thermique est au moins 100 fois plus faible que celle du silicium, et sa capacité calorifique est dans le rapport de sa porosité : sa diffusivité est donc bien plus faible que celle du silicium. Blonskij [76] et Cruz-Orea [77] ont évalué expérimentalement la diffusivité du silicium poreux obtenu à partir d'un substrat de type p, faiblement dopé et obtenu par « spark etching » respectivement :  $\chi = 0,02 - 0,06 \text{ cm}^2 / \text{s}$  et  $\chi = 0,047 \text{ cm}^2 / \text{s}$ , ce qui est au moins d'un ordre de grandeur plus faible que celle du silicium  $0,87 \text{ cm}^2 / \text{s}$ .

## II.4 Caractérisation thermique du silicium poreux

Différentes méthodes de caractérisation thermique ont été appliquées au silicium poreux: photo-acoustique, par micro-dispositifs thermique et par microsonde thermique

ont permis de mettre en évidence la faible conductivité thermique du silicium poreux. Une dernière méthode de mesure directe et non destructive de la conductivité thermique en surface et en profondeur a été retenue dans le cadre du chapitre suivant : la spectroscopie micro-Raman.

#### II.4.1 La méthode photo-acoustique

Une série de mesures photo-acoustiques [76] a été effectuée sur des échantillons de mésoporeux oxydés [78] dans le but de comparer la valeur de la conductivité thermique des couches de silicium poreux par rapport au silicium, Le dispositif utilisé est présenté par la figure II.4.

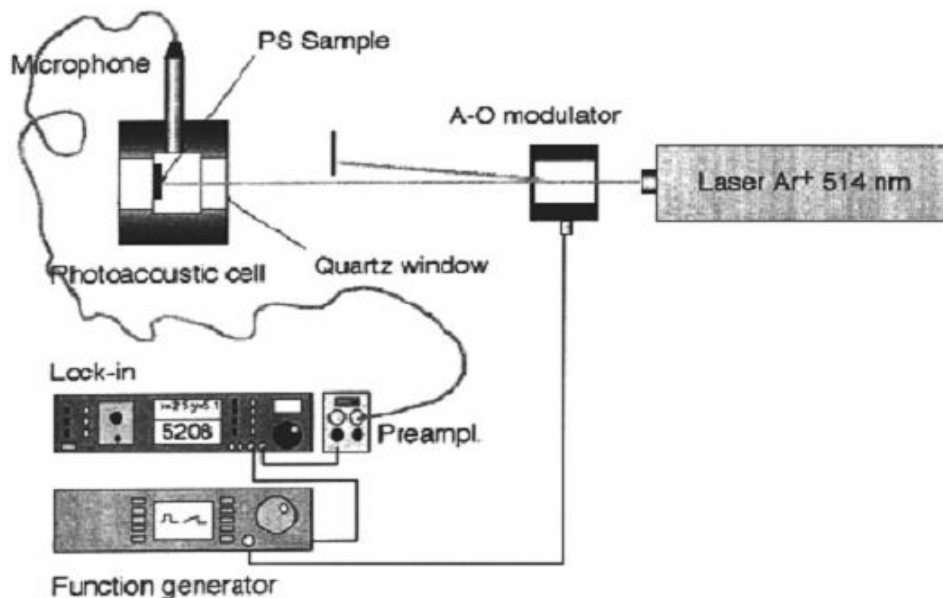


Figure II.4 : Vue schématique de l'instrumentation utilisée pour les mesures photo-acoustiques

Les mesures de conductivité thermique ont été réalisées dans une cellule de petite dimension ( $530 \text{ mm}^3$ ) constituée d'un cylindre d'aluminium délimité par deux hublots en quartz.

Les échantillons sont collés par la face arrière sur la surface d'un hublot. La surface avant de l'échantillon est soumise au faisceau laser de longueur d'onde 514 nm, modulé par une onde photo-acoustique de fréquence comprise entre 10Hz et 1KHz.

En augmentant la fréquence de modulation, c'est-à-dire en diminuant la longueur de diffusion thermique dans le matériau, le transport thermique sur la surface de la couche de silicium poreux devient de plus en plus important et la température s'élève.

La pression acoustique recueillie par le microphone est donc proportionnelle à la valeur de la conductivité thermique du matériau.

Une méthode de calcul présentée par Benedetto et al. [79] permet d'estimer la valeur de la conductivité thermique des échantillons mais elle nécessite une analyse numérique importante des résultats expérimentaux.

#### II.4.2 La mesure par micro-dispositifs thermiques

La caractérisation thermique par micro-dispositifs est une méthode dynamique, directe qui permet d'extraire les paramètres thermiques d'un matériau à partir d'une différence de phase entre deux ondes thermiques, lié à l'écoulement thermique dans le matériau. La surface de l'échantillon est soumise à une solution en température périodique.

En général, un élément chauffant métallique est déposé à la surface du matériau à analyser.

Des ondes thermiques sont générées et se propagent dans le matériau. La chaleur s'écoule par conduction : il apparaît alors une différence de phase entre le point de mesure et le point où l'onde a été générée, qui dépend des différentes propriétés thermiques du matériau. Drost et al. [80] et Gesele et al [74] ont appliqué cette méthode au silicium poreux (figure II.5).

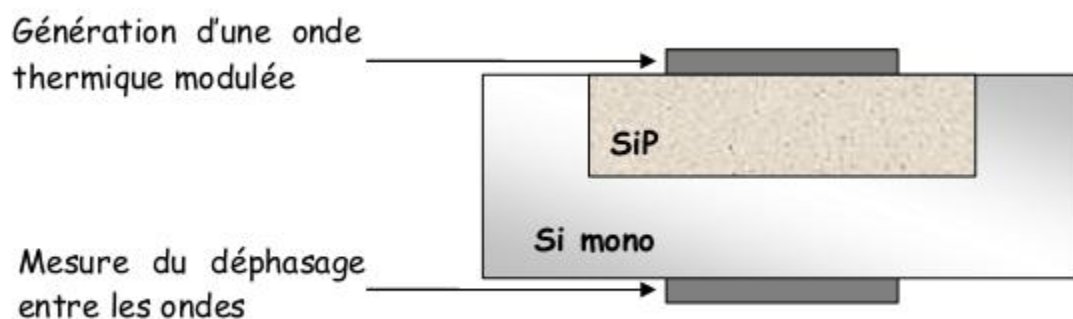


Figure II.5 : Schéma de la méthode de mesure par micro-dispositifs thermiques

Drost utilise des éléments chauffants et sensoriels en nickel déposés sur les deux faces d'une structure SiC/SiP/Si/SiC. La différence de phase entre l'onde thermique générée sur la face supérieure et celle sur la face inférieure augmente lorsque la conductivité thermique de la structure diminue. La conductivité thermique des différentes couches peut alors être déduite.

Gesel a déterminé la conductivité thermique du silicium poreux par la méthode

«  $3\omega$  » : un élément d'argent est déposé à la surface même du silicium poreux et joue à la fois le rôle d'élément chauffant et de thermomètre. Ce fil métallique est chauffé par un courant alternatif de pulsation  $\omega$ , ce qui génère une onde thermique. L'amplitude complexe des oscillations en température dépend directement de la conductivité thermique de la couche de silicium poreux qui peut être déduite grâce à un modèle analytique [74].

Cette méthode de caractérisation repose sur l'analyse directe de l'onde thermique se propageant dans la couche de silicium poreux ; cependant les micro-dispositifs thermiques sont en contact direct avec la couche poreuse qui souvent doit être recouvert d'un isolant électrique avant le dépôt du capteur. Ce dernier point est l'inconvénient majeur de cette méthode.

### II.4.3 La mesure par micro-sonde thermique

Lysenko et Volz [81] ont utilisé un microscope à force atomique équipé d'une micro-sonde thermique de platine (figure II.6) pour mesurer la conductivité thermique locale du silicium poreux. La puissance Joule générée par la sonde est contrôlée par son alimentation électrique telle que sa température interne soit maintenue à une valeur de consigne. La température de la sonde est proportionnelle à sa résistance. Lorsque la sonde est en contact avec la surface du silicium poreux, le changement induit de la puissance électrique dissipée par la sonde dépend directement du flux de chaleur qui se propage vers l'échantillon de silicium poreux et de sa conductivité thermique.

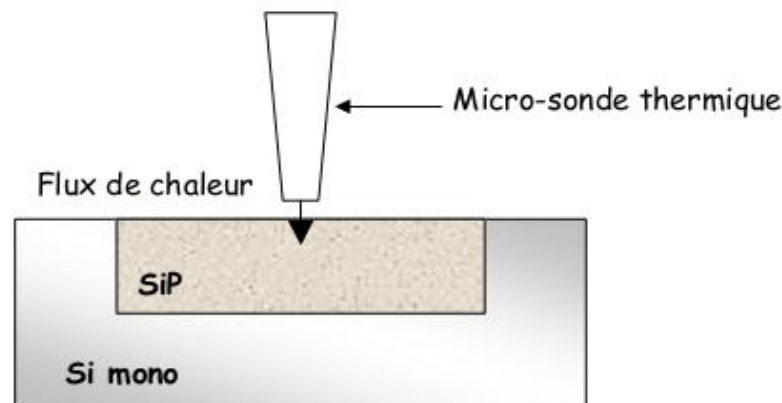


Figure II.6 : Schéma de la méthode de mesure par micro-sonde thermique

#### II.4.4 Données bibliographiques

De nombreuses équipes de recherche ont mesuré la conductivité thermique de couches de silicium poreux à l'aide des méthodes présentées ci-dessus. Une synthèse des principaux résultats est présentée dans le tableau II.1

Le silicium macroporeux possède une conductivité thermique élevée, incompatible avec la réalisation d'un dispositif nécessitant une isolation thermique efficace.

Globalement, le nanoporeux présente une conductivité thermique plus basse que le mesoporeux.

L'oxydation des couches de silicium mesoporeux est non seulement bénéfique à la stabilité mécanique des couches, mais participe activement à faire chuter la conductivité thermique du matériau en créant une gaine d'oxyde autour de chaque colonne de silicium.

L'ensemble de la structure bénéficie ainsi de la faible valeur de conductivité thermique de l'oxyde  $\text{SiO}_2$ :  $K \sim 1,4 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$ .

La porosité intervient également comme un paramètre essentiel dans la valeur de la conductivité thermique. C'est assez logiquement qu'une importante porosité permet de faire chuter la valeur de la conductivité thermique du silicium mesoporeux par rupture du chemin thermique.

Référence	Type de silicium poreux	Porosité	Méthode de mesure	K avant oxydation (W/m.°C)	K après oxydation (W/m.°C)
Drost et al.[84]	nano (p-Si)	40%	Propagation D'ondes thermiques	1.2	1.3
	meso (p <sup>+</sup> -Si)	45%		80	2.7
Gesele et al.[85]	meso (p <sup>+</sup> -Si)	64%	Propagation D'ondes thermiques	0.8	–
		64%		0.2	–
	nano (p-Si)	71%		0.14	–
		79%		0.05	
		89%		0.03	
Obraztsov et al.[86]	nano (p-Si)	80%	Spectroscopie Photoacoustique	0.025	–
Benedetto et al.[79]	Macro (n-Si)	40%	Spectroscopie Photoacoustique	31.2	–
	meso (p <sup>+</sup> -Si)	60%		2.5	–
Perichon et al.[80]	meso (p <sup>+</sup> -Si)	35%	Spectroscopie Raman	2.6	1.3
		50%		0.8	0.9
		70%		0.8	0.4

Tableau II.1 : Valeurs comparées de la conductivité thermique du silicium poreux relevées dans la littérature.

## II.5 Conclusion

D'après l'analyse analytique et les données bibliographiques présentées dans ce chapitre, nous constatons que la conductivité thermique du silicium poreux dépend de ses paramètres caractéristiques et des traitements de post-anodisation que supporte la couche de ce matériau. On retiendra les principales tendances suivantes:

- ❖ la conductivité thermique décroît fortement lorsque la porosité de la couche augmente,
- ❖ l'oxydation sous O<sub>2</sub> sec induit tout d'abord une forte décroissance de la conductivité pour atteindre un minimum, fonction de la porosité de la

couche, puis une légère augmentation de la conductivité pour des fractions oxydées importantes.

Nous avons ainsi présenté les différentes techniques de caractérisation du silicium poreux, les résultats obtenus sont fiables et reproductibles. Mais ces méthodes sont soit indirectes soit destructives. Il apparaît donc de mettre au point une méthode de caractérisation sans contact et directe, c'est la spectroscopie micro-Raman, présentée dans le chapitre suivant.

## Chapitre III

---

# La caractérisation thermique du silicium poreux par spectroscopie Micro-Raman

---



### III.1 Introduction

La spectroscopie Raman, du nom de physicien indien qui publia les premières expériences sur l'analyse de liquide dans les années 30 [82, 83], repose sur le phénomène d'absorption de la lumière et sa modulation par les vibrations atomiques et moléculaires.

Les applications de la spectroscopie Raman, sont basées sur quelques unes de ses caractéristiques importantes :

- le spectre caractéristique d'une espèce moléculaire peut, en général, être obtenu à partir de n'importe quel état de l'échantillon (gazeux, liquide, solide);
- c'est une technique optique non destructive, qui se satisfait d'échantillons de très petite taille et qui peut être utilisée à distance par l'intermédiaire de fibres optiques;
- la gamme d'excitation permet de s'affranchir du problème de fluorescence et il est souvent possible de travailler sans préparation particulière de l'échantillon.

Cette technique utilise non seulement la mesure de l'intensité du spectre Raman mais également la mesure de l'échauffement local créé à la surface de l'échantillon par le faisceau laser et le décalage du pic Raman. La température à la surface de l'échantillon peut être aussi mesurée. L'ensemble du modèle thermique permet d'estimer la valeur de la conductivité thermique du matériau.

### III.2 description phénoménologique de l'effet Raman

Dans la spectroscopie Raman, le matériau à étudier est illuminé par un faisceau monochromatique intense de fréquence  $\nu_0$ . La lumière diffusée par l'échantillon est analysée à travers un spectromètre. Dans cette réponse, cohabitent à la fois la radiation incidente (sans changement de fréquence) dite rayonnement de Rayleigh et une lumière constituée de radiations dont la fréquence est légèrement différente de  $\nu_0$ , appelée diffusion Raman.

L'effet Raman produit un décalage en fréquence du signal diffusé par rapport à la radiation incidente, essentiellement dû à l'absorption d'énergie par les modes de vibration

et de rotation moléculaires. Cet effet peut être décrit en utilisant les diagrammes des énergies de vibration de la molécule présentés par la figure III.1.

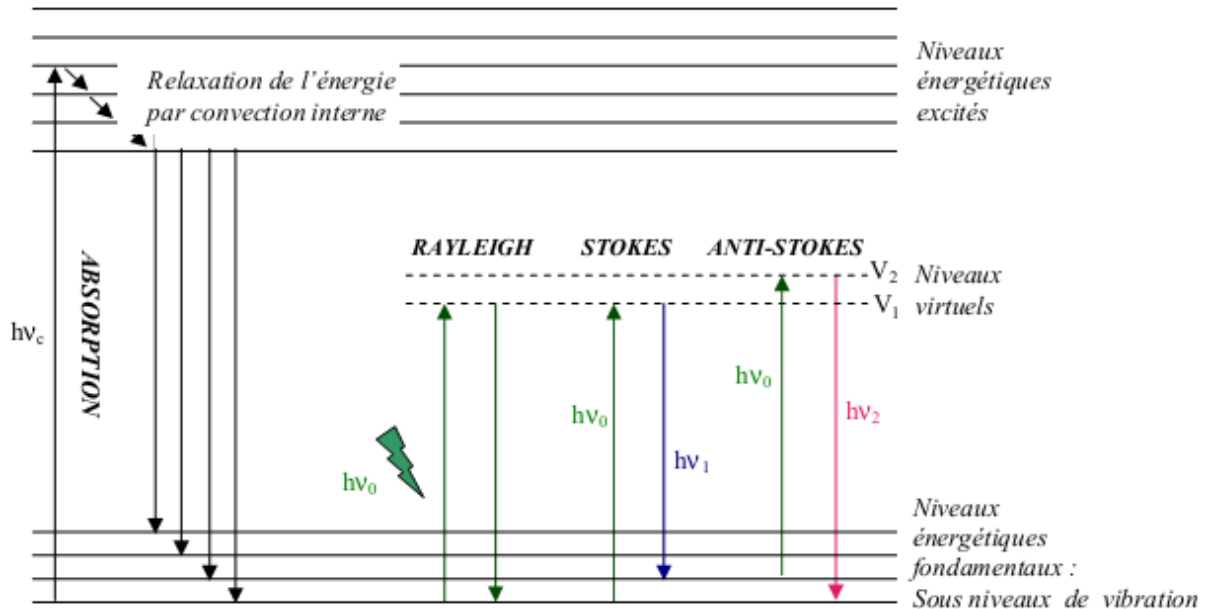


Figure III.1 : Relaxation de l'énergie photonique

L'énergie de vibration d'une molécule peut être représentée par l'équation III-1 :

$$E_{\text{vib}} = (k + 0.5) h\nu_{\text{vib}} \quad (\text{III-1})$$

Avec :

$$k = 0, 1, 2, \dots$$

$h$  : la constante de de Planck,

$\nu_{\text{vib}}$  : la fréquence de vibration.

Lorsqu'on éclaire la surface de l'échantillon avec un laser de fréquence  $\nu_0$  donnée, deux phénomènes simultanés se produisent :

- La molécule excitée quitte son niveau énergétique fondamental pour atteindre un niveau virtuel  $V_1$  (c'est à dire un état énergétique non stable au sens quantique) situé au-dessous du niveau légèrement supérieur à son niveau initial. Ce sont les raies Raman-Stokes où  $\nu_1 < \nu_0$ .

- Si inversement la molécule quitte un niveau fondamental légèrement supérieur au niveau précédent, donc déjà excité, pour monter au niveau virtuel  $V_2$ , elle redescend au niveau initial du premier cas avec une émission de photons dont la fréquence  $\nu_2$  est supérieure à la fréquence  $\nu_1$  ( $\nu_2 > \nu_1$ ). Ce sont les raies de diffusion Raman-anti-Stokes.

Les positions des raies Stokes et anti-Stokes sont indépendantes de la fréquence excitatrice et parfaitement symétrique de part et d'autre de  $\nu_0$  (figure III.2).

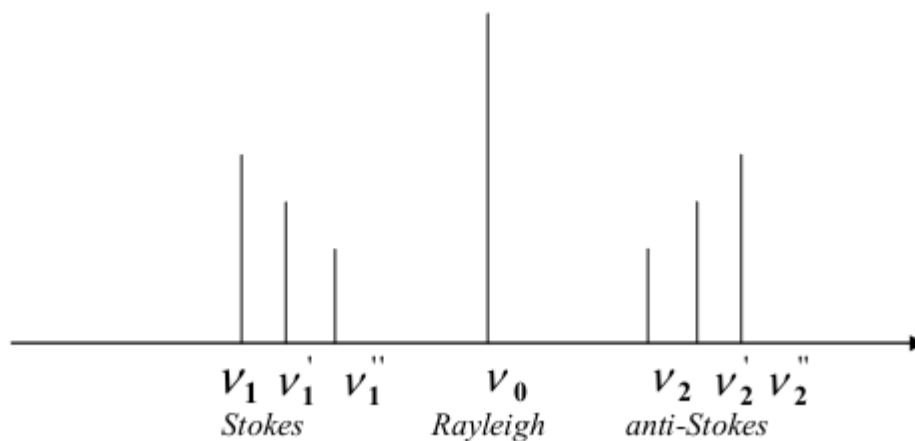


Figure III.2 : Symétrie de la diffusion Raman autour de l'excitatrice : raie Stokes et anti-Stokes.

La diffusion Raman apparaît indépendamment de l'onde lumineuse incidente. Elle n'a lieu que dans l'état électronique fondamental de la molécule. La quantité  $h\nu_{\text{vib}}$  représente le changement énergétique d'un état de vibration à un autre, au sein du niveau électronique fondamental de la molécule.

Les intensités des lumières Rayleigh et Raman sont proportionnelles au nombre de molécules illuminées. L'intensité lumineuse due à la diffusion est donc proportionnelle à la fraction de molécules au niveau énergétique le plus bas quand celle due à la diffusion anti-Stokes est proportionnelle à la fraction de molécules au niveau énergétique le plus haut.

A l'équilibre thermique, la fraction des molécules à un niveau énergétique de vibration donné relativement à un autre suit la loi de distribution de Boltzmann :

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{T_{k_B}}\right) \quad (\text{III-2})$$

Avec :

$N_1$  : le nombre de molécules au niveau de vibration supérieur,

$N_0$  : le nombre de molécules au niveau énergétique de vibration inférieur,

$g_1$  : la dégénérescence du niveau énergétique supérieur,

$g_0$  : la dégénérescence du niveau énergétique inférieur,

$\Delta E$  : l'écart d'énergie entre les deux niveaux,  $\Delta E = h\nu_{\text{vib}}$ ,

$k_B$  : la constante de Boltzmann,

$T$  : la température en K.

Statistiquement et thermodynamiquement, la population du niveau énergétique le plus bas est la plus grande. Ainsi, les raies Stokes sont le plus souvent utilisées dans la détection Raman puisque plus intenses et donc plus faciles à détecter.

Les possibilités de la diffusion Raman ont été considérées comme des curiosités de laboratoire tant son intensité était faible et donc difficile à mettre en évidence. La découverte des lasers, c'est à dire la mise au point de radiations rigoureusement monochromatiques intenses dans les années 60 a permis de relancer l'étude de ce phénomène. De plus, les modes de détection utilisant photodiodes ou des détecteurs CCD (Charge Coupled Detector) sont extrêmement sensibles et capables, grâce à l'informatique, d'enregistrer simultanément une partie plus ou moins grande des spectres Raman sur des volumes de l'ordre du microncube en quelques secondes.

### III.3 Principe de la spectroscopie micro-Raman

La spectroscopie micro-Raman, consiste à focaliser un faisceau laser de diamètre  $a$  et d'une puissance  $p$  fixe et contrôlée sur la surface de l'échantillon (figure III.3). Un échauffement local est créé sur la surface d'impact.

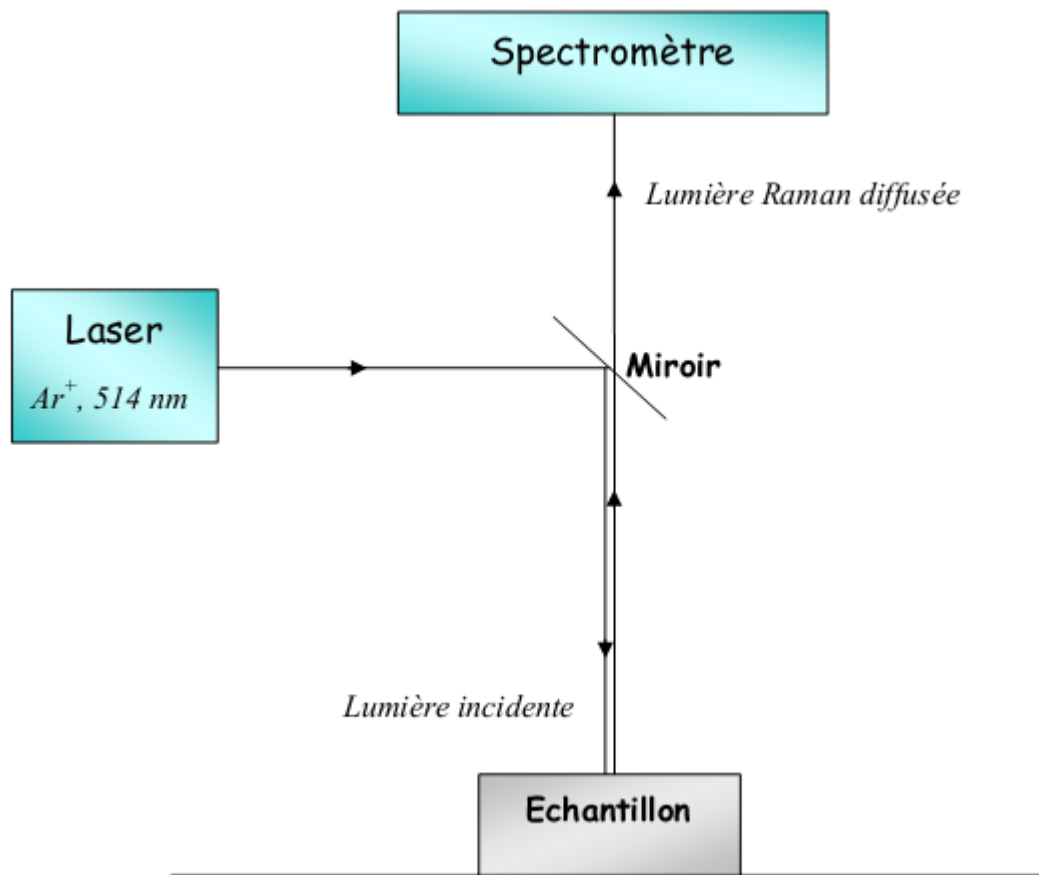


Figure III.3 : Schématisation de l'installation micro-Raman

Le faisceau laser initial, passe d'abord par le système optique (miroir) avant qu'il n'arrive à la surface de l'échantillon, le rapport entre les deux puissances laser avant et après le système optique est constant et est égale à 10.

La lumière Raman diffusée par l'échantillon est analysée au niveau du spectromètre.

#### III.3.1 Mesure de la température

La spectroscopie Raman est largement utilisée comme méthode de mesure de la température de surface [84, 85, 86]. Deux modes d'analyse des spectres Raman

sont employés : le calcul du rapport des intensités des pics anti-Stokes/Stokes, qui dépend de la température ou de la détermination de la position du pic Stokes, qui dépend également de la température de surface de l'échantillon.

L'intensité de la lumière diffusée par spectroscopie Raman dépend de la température [84]. La diffusion Raman met en jeu ou bien l'absorption (Stokes) ou bien l'émission (anti-Stokes) d'un phonon. La population de phonons dans un réseau, à l'équilibre thermique, est donnée par :

$$N_0(\omega_0, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} - 1\right)} \quad (\text{III-3})$$

Avec :

$\omega_0$  : la fréquence du phonon,

T : la température du réseau cristallin,

$k_B$ : la constante de Boltzmann.

Si les intensités Stokes et anti-Stokes ne dépendaient que de la population de phonons et si l'énergie du laser était strictement en dehors des transitions énergétiques du matériau, le rapport des intensités Stokes/anti-Stokes dépendrait uniquement de la température T et de  $\omega_0$  :

$$R = \frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{N_0 + 1}{N_0} = \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) \quad (\text{III-4})$$

Le rapport des intensités Stokes/anti-Stokes est le plus souvent utilisé pour déduire la température du matériau, pour des températures assez élevées, l'intensité du pic anti-Stokes étant trop faible pour des températures inférieures à 400 K [84]. De plus, pour les températures élevées, les résultats expérimentaux s'éloignent du modèle présenté (équation III-4). En effet, dans la pratique le rapport R dépend aussi de la longueur d'onde du laser, du matériau et de la température.

La température réduite notée  $T_j$  ou  $T(0)$  de la position du spectre Raman correspond à la température de surface au centre du spot laser.

Nous avons analysé dans un repère à coordonnées sphérique, l'évolution de la température en profondeur dans le matériau, en supposant les isothermes hémisphériques, dans le centre est celui du spot laser.

La puissance laser  $p$ , supposée homogène sur la surface d'impact du spot laser sur l'échantillon et un diamètre équivalent du faisceau laser noté  $a$ , est considéré. La face arrière du substrat est considérée à température constante  $T_s$ , Le spot laser, focalisé à la surface de l'échantillon, génère un échauffement superficiel, noté  $T_j - T_s$ .

La conductivité thermique  $K$  du matériau est supposée homogène dans les trois dimensions. Soit  $T(r)$  la température d'une isotherme située à une distance  $r$  du centre.

Deux distributions sont à considérer : les isothermes sous le spot laser et les isothermes en dehors (figure III.4 et III.5)

### III.3.1.1 Cas des isothermes situées sous le spot laser ( $r \leq a/2$ )

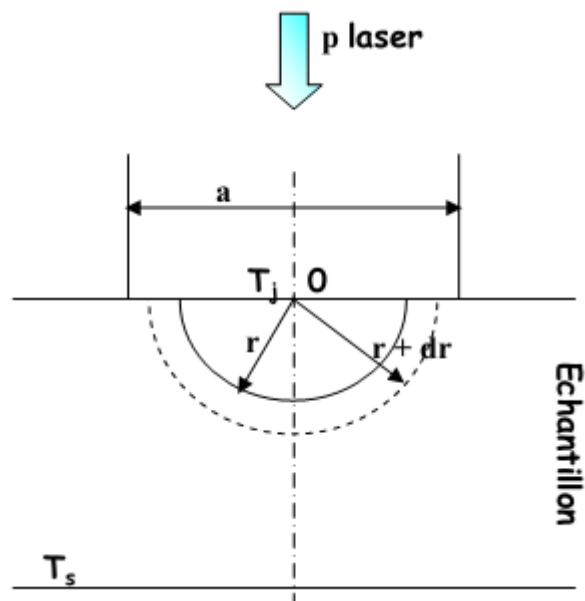


Figure III.4 : Représentation schématique des isothermes générée sous le spot laser

La surface de la zone d'impact est considérée comme isotherme. Au-delà de quelques microns en profondeur, les isothermes sont supposées hémisphériques. Au fur et à mesure que l'isotherme se propage en profondeur, sa puissance notée  $p(r)$ , diminue avec l'augmentation de sa surface effective qui varie selon sa position  $r$ . La calotte

sphérique d'épaisseur  $dr$  et de résistance thermique  $dR$ , est traversée par une puissance  $p$  qui gère un gradient de température  $dT$  tel que :

$$\begin{cases} p(r) = \frac{4 p r^2}{a^2} \\ dT = T(r + dr) - T(r) \\ dR = \frac{dr}{K 2 \pi r^2} \end{cases} \quad \text{(III-5)}$$

On peut alors exprimer  $T(r)$  en fonction de  $r$ ,  $p$ ,  $a$ , et  $T(0)$ :

$$\begin{cases} dT = -\frac{2 p dr}{K \pi a^2} \\ T(0) - T(r) = \int_r^0 dT \end{cases} \quad \text{(III-6)}$$

$$T(r) = T(0) - \frac{2 r p}{K \pi a^2} \quad \text{(III-7)}$$

### III.3.1.2 Cas des isothermes situées en dehors du spot laser

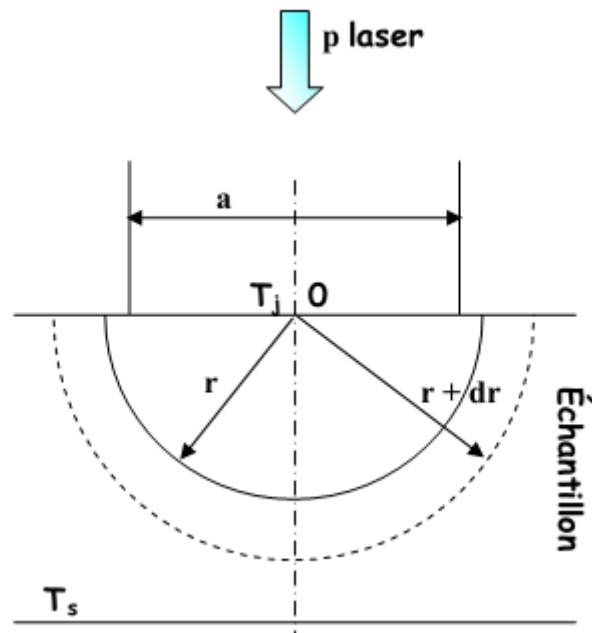


Figure III.5 : Représentation schématique des isothermes générée en dehors du spot laser

Dans ce cas la puissance est constante quelque soit  $r$ . On peut alors écrire:



$$\left\{ \begin{array}{l} dR = \frac{dr}{K 2 \pi r^2} \\ dT = -dR \times p = -\frac{p dr}{K 2 \pi r^2} \\ T\left(\frac{a}{2}\right) - T(r) = \int_{\frac{a}{2}}^r dT \end{array} \right. \quad (\text{III-8})$$

La température  $T(r)$  s'exprime :

$$T(r) = T\left(\frac{a}{2}\right) - \frac{p}{K \pi} \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{2r} \right) \quad (\text{III-9})$$

Nous avons représenté sur la figure III.6, l'évolution de la température en profondeur du matériau telle que sa conductivité thermique soit égale à 1 W/m.K, le diamètre du spot laser égal à 5  $\mu\text{m}$ , la puissance laser incidente à 1 mW et la température de référence à  $T_s = 25^\circ\text{C}$ .

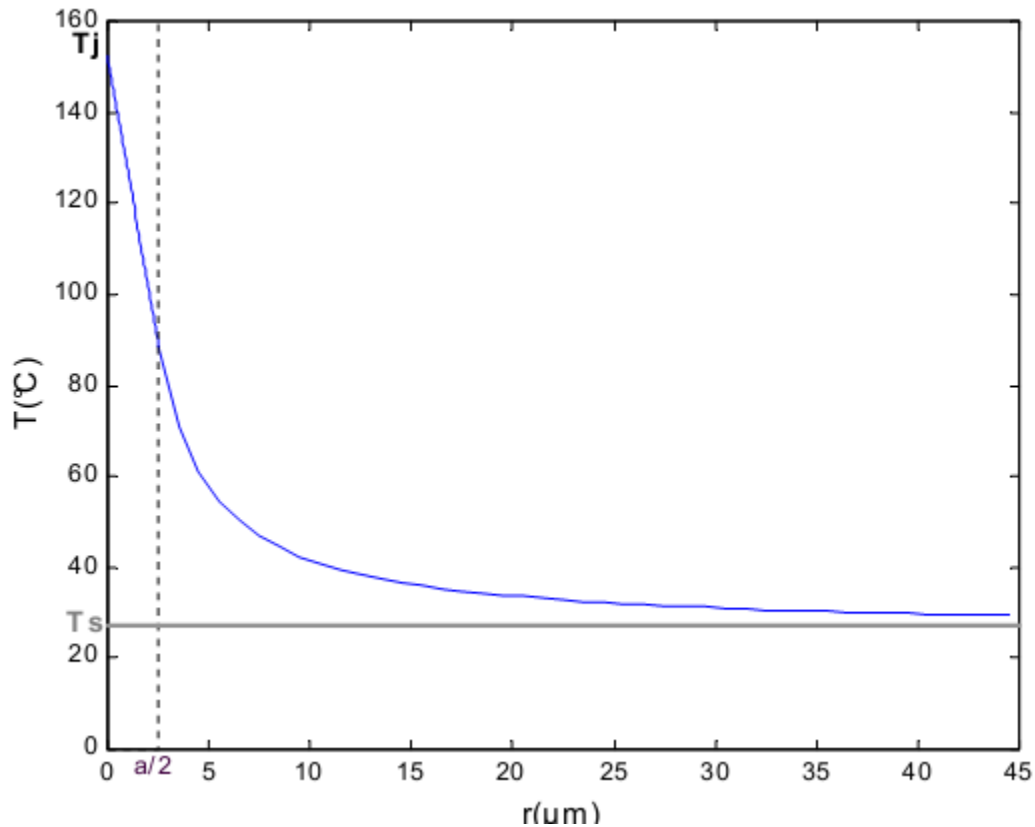


Figure III.6 : L'évolution de la température en profondeur pour une puissance laser de 1mW, un diamètre du spot laser de 5  $\mu\text{m}$ , une température de référence de 25°C et un matériau de conductivité thermique égale à 1 w/m.K

La température en surface est quasi-constante sous le spot laser de diamètre  $a$  et de puissance  $p$ , supposée homogène sur toute la surface d'impact. De plus, le faisceau laser est supposé être absorbé dans les premiers microns de la couche.

La moitié du gradient thermique linéaire induit dans le matériau se produit dans les premières isothermes dont le diamètre est inférieur à celui du spot laser. Au-delà, il s'établit un régime hyperbolique caractérisé par une asymptote horizontale correspondant à la température ambiante.

### III.3.2 La durée d'acquisition du spectre Raman

L'acquisition du spectre Raman s'effectue après que la température à la surface de l'échantillon éclairé soit constante.

Nous illustrons par la figure III.7, l'influence du temps de mesure sur la position du pic Raman. Quatre spectres, réalisés pour une puissance incidente de 2 mW, sont collectés sur le même échantillon, pendant quatre temps d'accumulation : 30 s, 5 min, 10 min et 20min. Bien que le régime thermique d'équilibre s'établisse en quelques minutes, la position du spectre obtenu se déplace vers les basses fréquences quand le temps de mesure augmente :  $\nu_1 = 513.79 \text{ cm}^{-1}$  pour  $t = 5 \text{ min}$  et  $\nu_2 = 512.89 \text{ cm}^{-1}$  pour  $t = 20 \text{ min}$ . Ceci est dû au fait que le spectre final est une superposition de toutes les vibrations reçues par le détecteur. Il est alors nécessaire de focaliser préalablement le laser sur l'échantillon, sans collecter sa réponse Raman, pour que la température de surface se stabilise puis, une fois le régime statique atteint, l'acquisition s'effectue. Ainsi, on prendra toujours 150 s de chauffage pour obtenir le régime thermique permanent, la durée de l'acquisition sera ensuite fonction de la puissance laser.

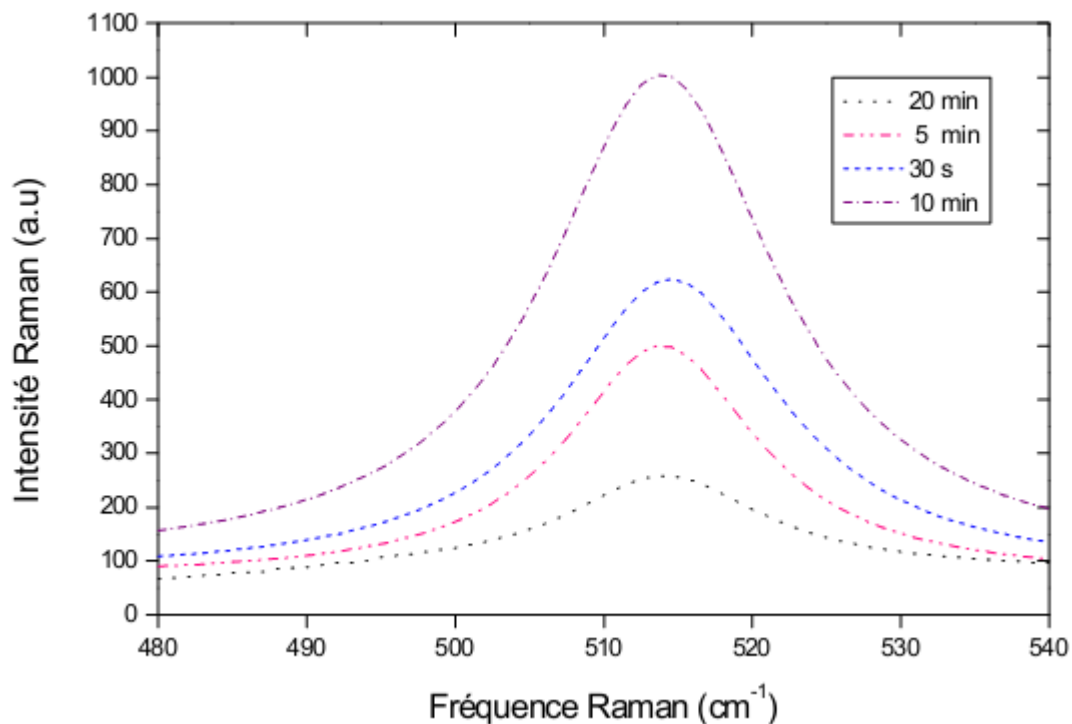


Figure III.7 : Spectres Raman d'un échantillon de silicium méso-poreux pour une puissance laser  $p = 2mW$  pour quatre temps d'acquisition.

#### III.4 Détermination de la taille des cristallites

Nous utilisons la méthode développée par Campbell et Fauchet [87], qui consiste à corréler la position et/ ou la largeur à mi-hauteur de la réponse Raman du semiconducteur

à la taille des cristallites du composant. Afin de contrôler la morphologie en surface et en profondeur des couches de silicium poreux, il est nécessaire de mesurer la taille des cristallites formant le matériau. De plus, les propriétés thermiques de la couche poreuse dépendent directement de leur valeur.

L'intensité du spectre Raman-Stokes, obtenue à faible puissance laser, est modélisée par l'intégrale suivante :

$$I(\omega) = \int \frac{|C(q_0, q)|^2 dq}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (\text{III-10})$$

Avec :

$C(q_0, q)$  : les coefficients de Fourier issus de la composition de la fonction d'onde dans le matériau en série de Fourier, qui sont fonction de la taille des cristallites,

$\omega(q)$  : la relation de dispersion de phonons,

$\Gamma_0$  : la largeur à mi-hauteur du pic Raman du matériau cristallin.

Dans le cas du silicium méso-poreux, nous avons choisi  $C(q_0, q)$  correspondant à une fonction de confinement des phonons dans les cristallites quasi-sphériques tels que :

$$C(0, q) = \frac{Ar_{cr}}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{q^2 r_{cr}^2}{4}\right) \quad (\text{III-11})$$

Avec :

$r_{cr}$ : la taille des cristallites,

$A$  : une constante,

$q$  : le vecteur d'onde.

Les résultats expérimentaux présentés dans ce manuscrit sur la taille des cristallites sont obtenus soit à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic Raman fonction du diamètre des cristallites (figure III.8), soit à l'issue du calcul de  $I(\omega)$ .

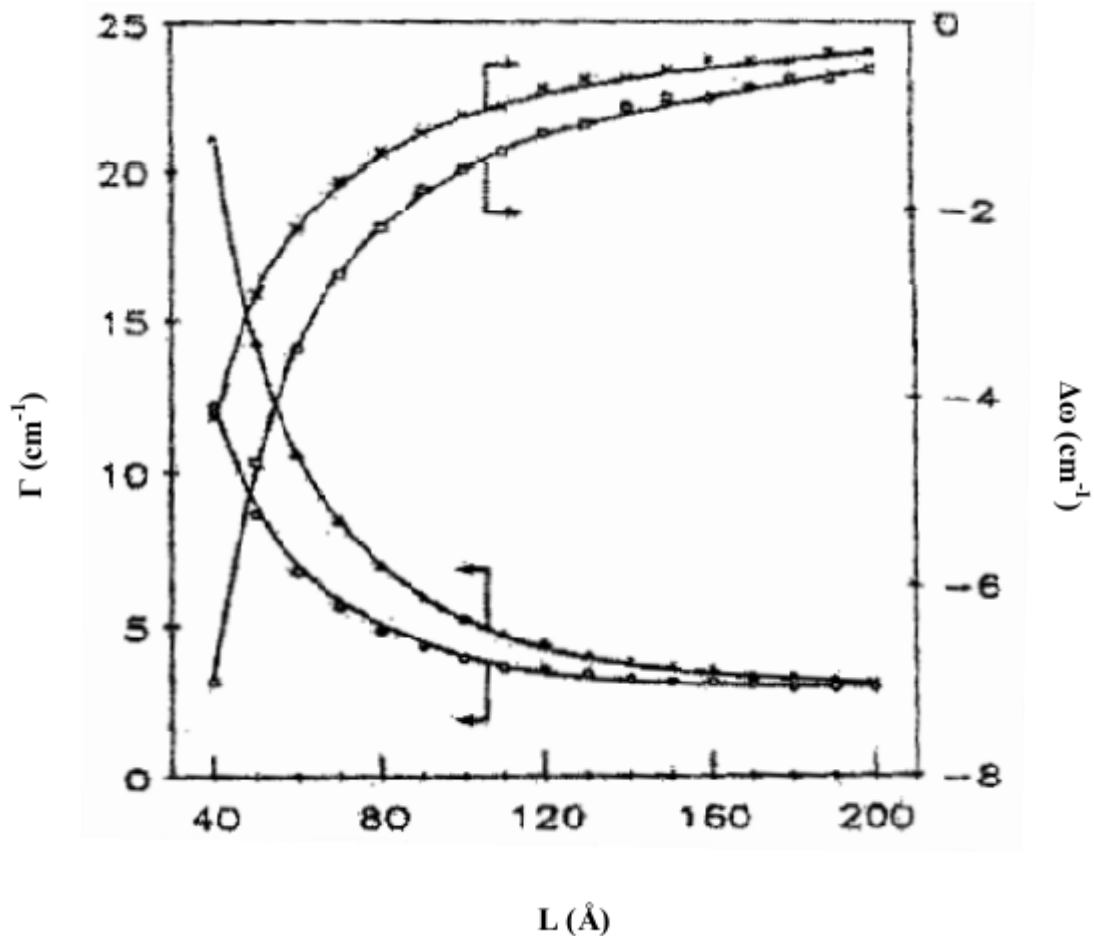


Figure III.8 : Abaque reliant la position et la largeur à mi-hauteur en fonction du diamètre des cristallites de silicium (courbes du bas) et du germanium (courbes du haut) d'après [87].

### III.5 Détermination de la conductivité thermique du silicium poreux oxydé ou non

La méthode de mesure que nous avons développée est fondée sur deux effets complémentaires de la spectroscopie micro-Raman (figure III.3).

Le premier est l'utilisation du faisceau laser localisé à la surface du matériau comme source locale de chauffage. L'élévation de la température résultante dépend principalement de la conductivité thermique de l'échantillon.

Le second effet est le déplacement du pic Raman avec la température de l'échantillon, ce qui permet de déduire l'élévation locale de la température du matériau.

En utilisant le modèle linéaire proposé par Nonnenmacher [88], la conductivité thermique d'un matériau en couche mince peut être écrite sous la forme :

$$K = \frac{2P}{\pi a(T_j - T_s)} \quad \text{(III-12)}$$

Avec :

$p$  : la puissance de chauffage,

$T_j$  : la température de surface,

$T_s$  : la température du substrat,

$a$  : le diamètre du spot laser.

La mesure de la variation de la température  $\Delta T$  induite par l'utilisation de deux puissances lasers différentes  $p_1$  et  $p_2$ , permet de s'affranchir de la mesure de la température de référence du substrat  $T_s$ . La conductivité thermique de l'échantillon analysé est donnée par l'équation suivante :

$$K = \frac{2\Delta p}{\pi a \Delta T} \quad \text{III-13}$$

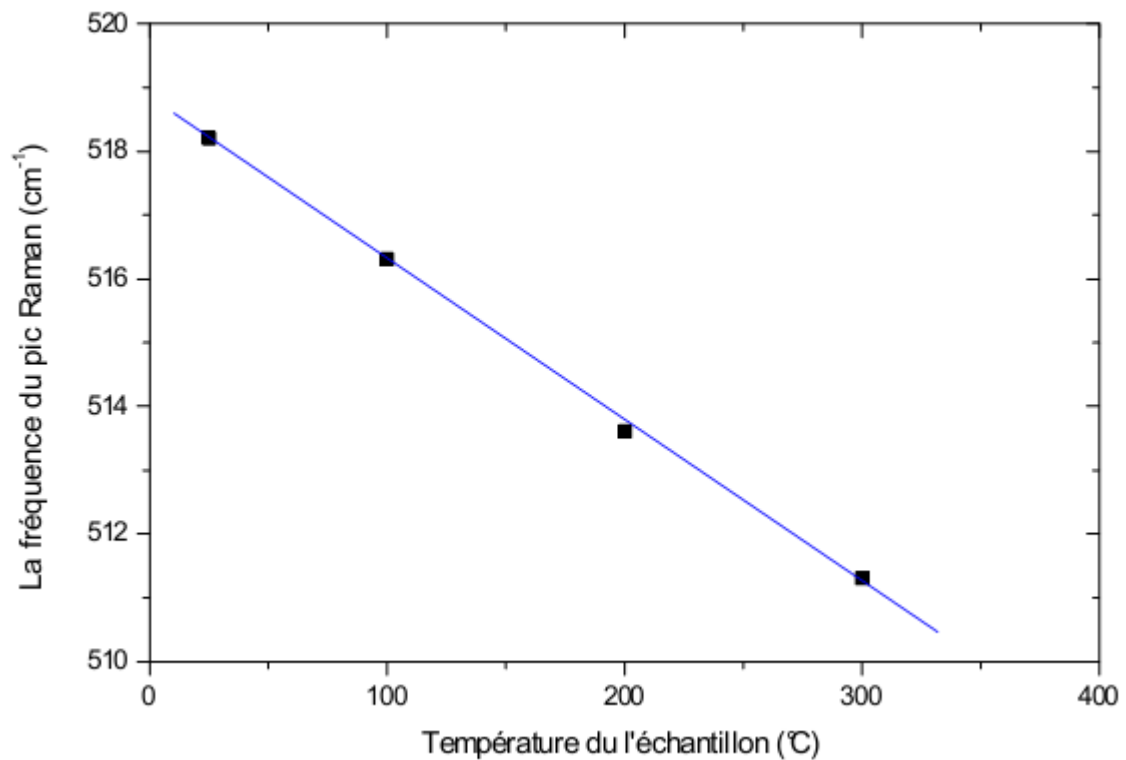
Avec :

$$\Delta p = p_2 - p_1$$

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

Les températures de surface  $T_1$  et  $T_2$  sont déterminées à l'aide d'un étalonnage reliant la position du pic Raman à sa température. La puissance du faisceau laser est abaissée de sorte à prévenir tout phénomène d'échauffement superficiel.

Nous avons représenté sur la figure III.9, le déplacement du pic Raman en fonction de la température du silicium poreux.



*Figure III.9 : Déplacement du pic Raman en fonction de la température du silicium poreux pour une puissance laser incidente  $p = 2 \text{ mW}$ .*

Une bonne corrélation linéaire entre la position du pic Raman et la température obtenue. La position du pic Raman est de  $518.2 \text{ cm}^{-1}$  à température ambiante et décroît jusqu'à  $511,3 \text{ cm}^{-1}$  à  $300^\circ\text{C}$ .

### III.5.1 Influence de la porosité

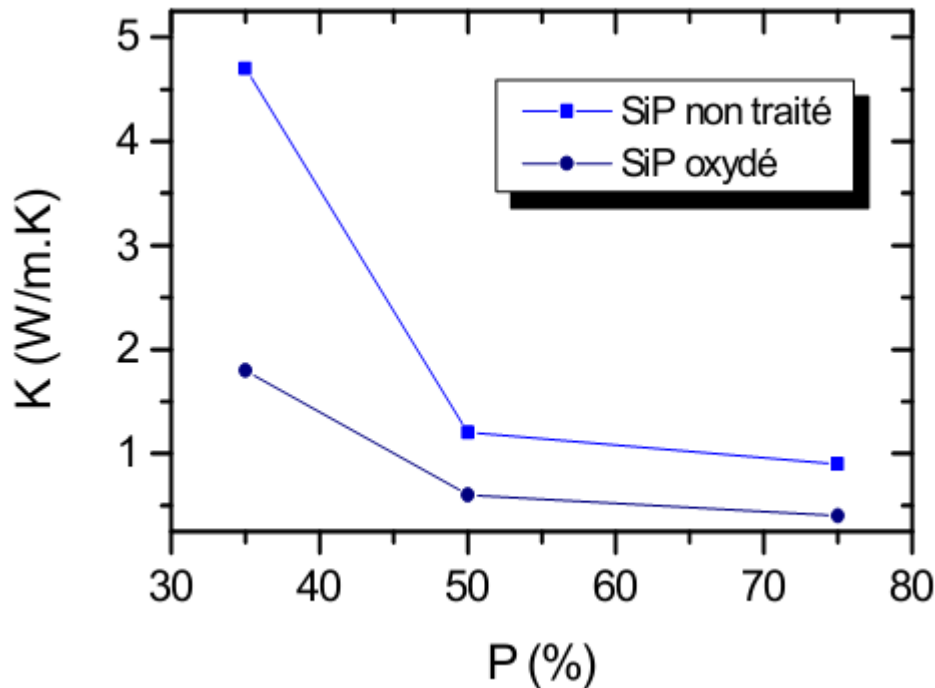


Figure III.10 : La variation de la conductivité thermique du silicium méso-poreux d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$ , en fonction de la porosité. Chaque échantillon est ensuite oxydé 1h sous  $\text{O}_2$  à 300°C.

La porosité de la couche de silicium poreux joue un rôle important dans son comportement thermique.

D'après la figure III.10, nous remarquons une augmentation de la porosité qui engendre une diminution de la conductivité thermique. Ceci s'explique par l'effet de diminution de la taille des cristallites ainsi que les surfaces d'interconnexions entre cristallites lorsque la porosité augmente, ce qui réduit davantage le chemin thermique par conduction dans le squelette de silicium. Ce comportement corrobore le modèle analytique présenté au chapitre précédent : la conductivité thermique diminue fortement jusqu'à la porosité 50 % puis tend vers une valeur limite au-delà de  $P = 60\%$ .

D'autre part, après oxydation, la variation de la conductivité thermique avec la porosité est conservée. On retiendra alors une porosité d'au moins 50 % pour garantir une conductivité thermique faible.



### III.5.2 Influence de l'oxydation

Nous représentons sur la figure suivante (figure III.11), les variations de la conductivité thermique avec la température d'oxydation du silicium méso-poreux, d'une épaisseur de 50 $\mu$ m, pour trois porosités. Chaque échantillon est oxydé 1h sous O<sub>2</sub> sec à 150°C, 300°C, 450°C.

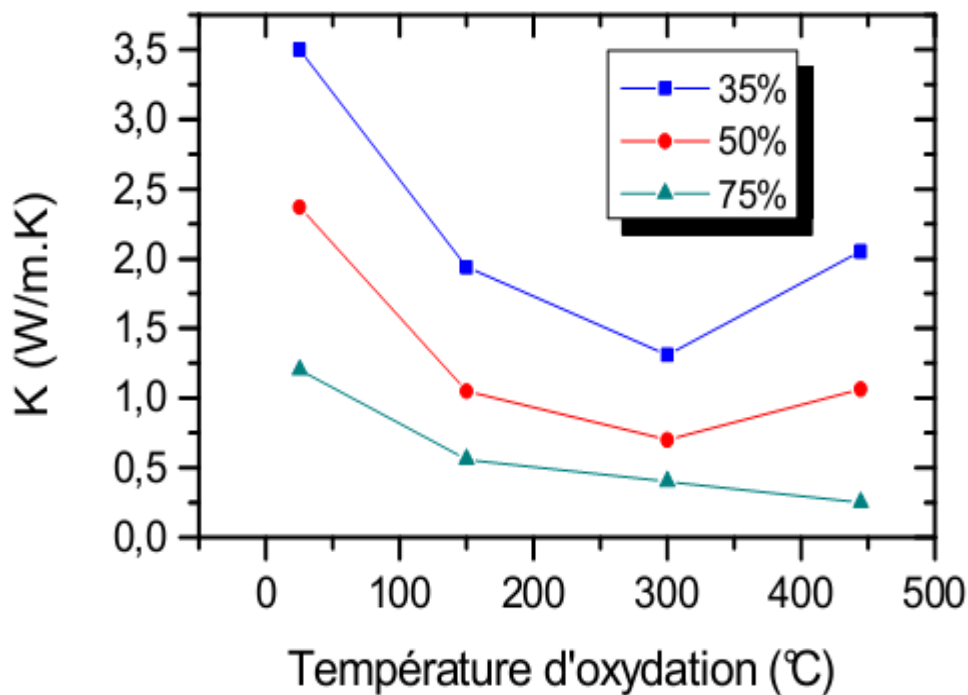


Figure III.11 : Variation de la conductivité thermique du silicium méso-poreux en fonction de la température d'oxydation.

Au cours du procédé d'oxydation, une partie du silicium monocristallin est consommé pour former la gaine d'oxyde de silicium, réduisant davantage le cœur de silicium. L'effet de confinement est alors accentué et la conductivité thermique diminuée. Lorsque la température d'oxydation augmente au-delà de 300°C, deux phénomènes se concurrencent : l'oxydation du silicium se poursuit réduisant encore le noyau de

silicium mais s'accompagne d'une augmentation du volume du squelette de Si/SiO<sub>2</sub> remplissant alors progressivement les pores jusque là emplis d'air

Pour les couches de faible porosités, le minimum de conductivité thermique est atteint après une oxydation à 300°C, ce qui correspond à une fraction oxydée d'environ 30%. Ensuite, la conductivité thermique augmente avec la température d'oxydation car le transport thermique se produit essentiellement à travers l'oxyde de silicium mélangé au silicium.

L'influence de l'oxydation sur la conductivité thermique est moins significative, pour les couches de forte porosité. Le modèle analytique prédit également un minimum en conductivité thermique mais qui est moins spectaculaire puisque même non oxydée, la conductivité thermique de telles couches est déjà très faible.

D'un point de vue uniquement thermique, l'oxydation de couches de silicium poreux est nécessaire pour abaisser sa conductivité thermique. Cependant, l'existence d'un minimum de conductivité thermique après oxydation n'impose pas de traitements oxydants à haute température, puisque ce minimum est atteint entre 200 et 400°C. On retiendra alors une valeur inférieure à 1 W/m.K pour des couches de 50 à 75% de porosité, oxydé entre 200 et 400°C et l'existence d'un optimum thermique, c'est-à-dire une conductivité thermique minimale pour les couches de silicium poreux oxydées entre 200 et 400°C sous O<sub>2</sub> pur pendant une heure, quelque soit leur porosité.

### III.5.3 Influence de la méthode pulsée

Les échantillons utilisés pour la caractérisation en conductivité thermique sont ceux utilisés au chapitre 1.

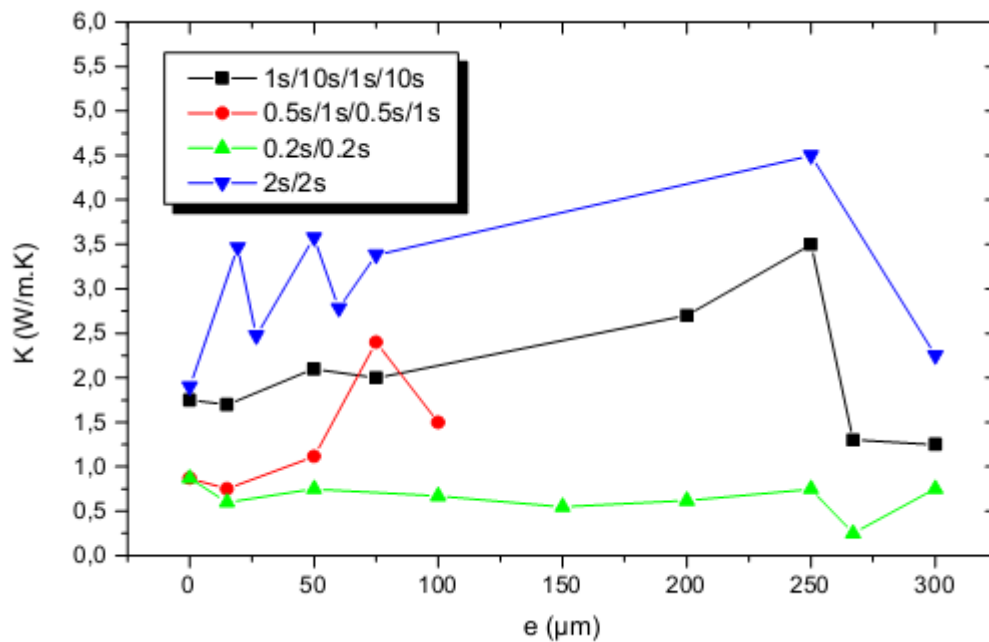


Figure III.12 : Variation en profondeur de la conductivité thermique de quatre échantillons de silicium méso-poreux, réalisés par anodisation pulsée double face.

D'après la figure III.12, nous constatons que :

- La conductivité thermique des échantillons est relativement homogène en profondeur de la couche.
- Les échantillons réalisés avec une fréquence de pulse :  $2s/2s$ , présente la meilleurs homogénéité en profondeur et les valeurs les plus faibles de conductivité thermique.

### III.6 Conclusion

La spectroscopie micro-Raman nous a permis de développer un moyen d'investigation systématique de la conductivité thermique du silicium poreux. C'est une méthode directe et sans contact, pouvant être facilement adaptée à un suivi en production.

Nous avons défini, du point de vue conductivité thermique les paramètres caractéristiques optimaux de la couche de silicium poreux pour garantir une isolation thermique fiable.

Pour assurer des conductivités thermiques inférieures à 1 W/m.K et homogènes sur l'épaisseur de la couche, les conditions suivantes sont nécessaires :

- sa porosité sera supérieure à 50%,
- les traitements oxydants seront à 300°C,
- l'anodisation sera pulsée double face à une fréquence de 2s/2s.

# Chapitre IV

## La mesure de la microcirculation sanguine

---

## **IV1 Introduction**

L'irrigation sanguine tissulaire, ou microcirculation, est le paramètre de choix qui caractérise la fonction principale du réseau microcirculatoire constitué par les artérioles, les veinules et les capillaires.

L'irrigation sanguine tissulaire est nécessaire aux mécanismes d'échanges entre les compartiments intra et extra vasculaires du réseau microcirculatoire indispensables au métabolisme tissulaire. La conductivité thermique tissulaire est liée aux échanges thermiques par conduction dépendant principalement de la proportion eau / lipide + protéine dans le tissu et aux échanges thermiques par convection dépendant de la perfusion tissulaire. Par conséquent la conductivité thermique tissulaire est une bonne image de l'activité métabolique et microcirculatoire.

Ce chapitre introduit les principaux mécanismes d'échanges thermiques tissulaires permettant une meilleure compréhension de l'activité microcirculatoire. Ces mécanismes conduisent à la conception d'une méthode de mesure par conductivité thermique de la microcirculation sanguine.

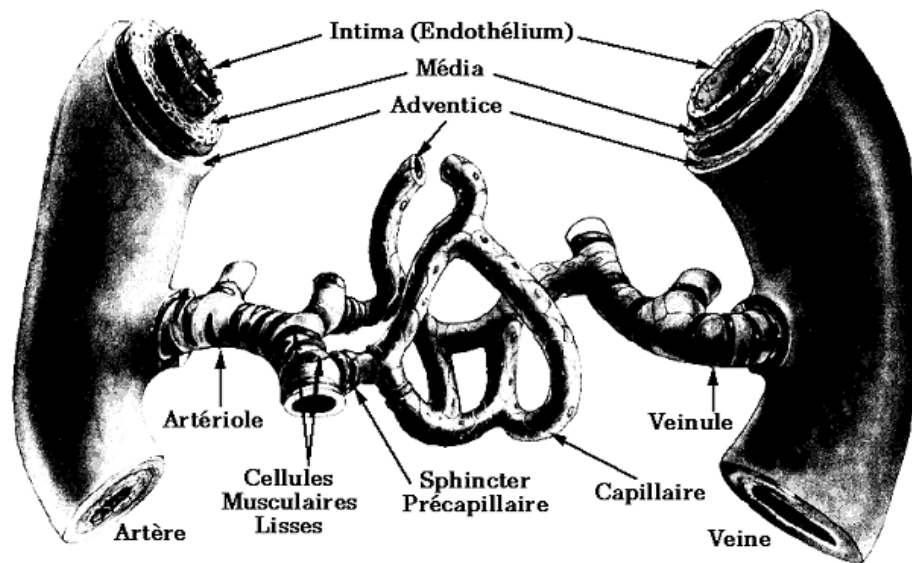
Un modèle analytique de description de la mesure de la conductivité thermique tissulaire est développé et quelques exemples de sondes de mesures sont donnés.

Une étude in-vivo à l'aide d'une de ces sondes est présentée, permettant d'apprécier la pertinence des paramètres mesurés lors d'une telle expérimentation.

## **IV 2 Anatomie du réseau vasculaire**

L'étude de l'anatomie du réseau vasculaire est nécessaire à la compréhension et à la définition de l'irrigation sanguine tissulaire, des mécanismes d'échanges tissulaires ainsi qu'à la définition des méthodes de leur mesure.

### IV 2.1 Structure générale du système vasculaire



*Figure IV 1: Structure des parois vasculaires*

La microcirculation constitue un réseau vasculaire ubiquitaire de type maillé qui comporte des artérioles, des veinules, des capillaires [89, 90, 91] (Figure IV 1)

La présence de nombreuses cellules musculaires lisses de la paroi des artérioles vont permettre un ajustement actif du diamètre artériolaire. Ce mécanisme intervient de façon majeure dans l'ajustement du débit sanguin local et de la pression artérielle.

Les capillaires sont le lieu de prédilection des échanges entre le sang et le liquide extracellulaire (apport d'oxygène, de substrats et d'hormones, et élimination des métabolites et de la chaleur).

Les veinules peuvent participer à ces échanges mais surtout, elles interviennent dans l'adaptation active et passive de la capacité du système cardio-vasculaire.

### IV 2.2 Les capillaires

D'un point de vue anatomique, les capillaires commencent lorsque les vaisseaux ne sont plus constitués que d'une seule couche de cellules endothéliales [92].

Les capillaires s'interconnectent et se subdivisent si abondamment que presque toutes les cellules du corps sont à moins de 50  $\mu\text{m}$  de l'un d'eux. Chaque capillaire est très court ( $<1$  mm) et son diamètre est très étroit (5 à 10  $\mu\text{m}$ ), plusieurs sont si fins que les globules

rouges ( $\emptyset = 8 \mu\text{m}$ ) ne peuvent y passer qu'à la "file indienne" en se déformant considérablement.

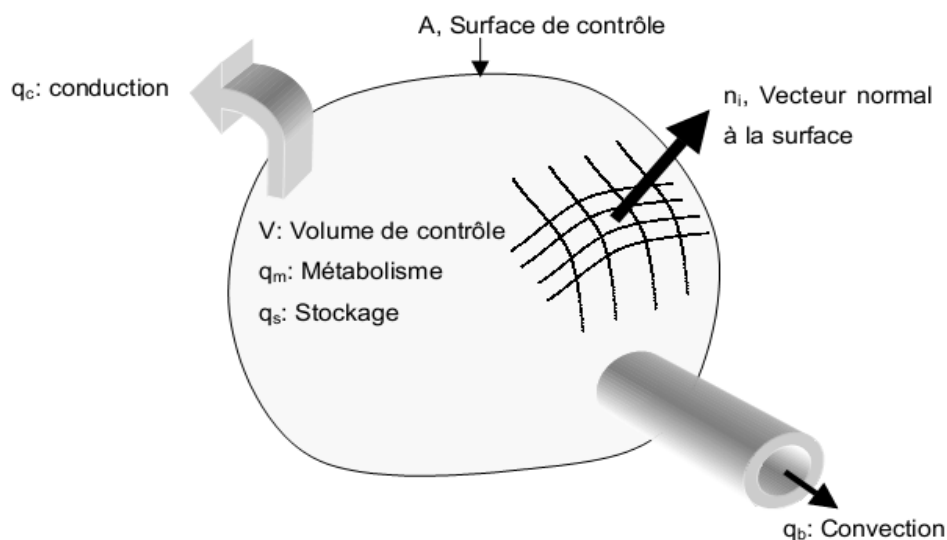
L'entrée du capillaire est contrôlée par une cellule musculaire lisse formant un sphincter précapillaire dont l'activité contractile règle le débit sanguin dans le capillaire affluent.

De par la structure de sa paroi composée d'une seule couche de cellules, le capillaire est le lieu privilégié d'échanges entre les compartiments intra et extra-vasculaires.

### IV 3 Mécanismes des échanges thermiques tissulaires.

Les échanges thermiques tissulaires sont le résultat de quatre mécanismes [93]:

- la génération d'énergie thermique par le métabolisme cellulaire
- le stockage d'énergie thermique par le tissu lors des régimes thermiques transitoires
- le transfert d'énergie thermique par conduction sans mouvement de matière
- le transfert d'énergie thermique par convection, réalisé par la perfusion tissulaire



*Figure IV 2: Volume de contrôle d'un tissu vivant illustrant les mécanismes de transferts de chaleur et le débit sanguin*

( $q$ : Chaleur volumique unitaire en  $\text{mW}/\text{cm}^3$ )

Ces mécanismes de transferts thermiques peuvent être visualisés en considérant un volume de contrôle représentatif montré dans la Figure IV 2.



Ce volume de contrôle est en communication continue avec le tissu environnant à travers les transferts thermiques et le débit sanguin par sa surface témoin. A chaque instant, pour maintenir l'équilibre, l'énergie générée dans le volume témoin, par le métabolisme, est égale à la somme des énergies transférées par conduction, transportée par le débit sanguin et stockée dans le volume témoin.

### IV 3.1 Puissance thermique générée par le métabolisme

Tous les tissus produisent de la chaleur, qui est la conséquence des processus métaboliques aérobieques ou anaérobieques.

Le niveau de l'énergie thermique métabolique détermine majoritairement la température basale tissulaire. Le niveau métabolique général dépend du type et du niveau de l'activité de l'individu. La variabilité individuelle de l'activité métabolique de chaque organe et tissu est très importante. La puissance thermique métabolique totale ( $Q_m$  en mW ) est déterminée par sommation sur le volume témoin ( $V$  en  $\text{cm}^3$ ) de la chaleur volumique unitaire produite ( $q_m$  en  $\text{mW}/\text{cm}^3$ ), généralement dépendante à la fois de la température et du débit:

$$Q_m = \int_V q_m dV \quad \text{eq 1}$$

### IV 3.2 Energie thermique stockée au sein du tissu

La température de chaque milieu est le reflet de la quantité d'énergie massique stockée dans ce milieu. Lorsque dans le volume témoin la production de chaleur est différente de la dissipation de chaleur, l'énergie stockée est modifiée avec, comme conséquence, un changement de sa température.

L'énergie thermique stockée est déterminée par la sommation sur le volume témoin de la capacité thermique intrinsèque (densité  $\rho_m$  en  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), par la chaleur spécifique à pression constante  $c_m$  en  $\text{mJ}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$ ) par la variation de la température ( $T_m$  en  $^\circ\text{C}$ ). Ramenée à une unité de temps, cette énergie est relative à une puissance  $Q_s$  de:

$$Q_s = \int_V \rho_m c_m \frac{dT_m}{dt} dV \quad (\text{eq. 2})$$

### IV 3.3 Transfert thermique par conduction

La conduction thermique est le phénomène de transfert de la chaleur à l'intérieur d'un milieu sans mouvement de matière.

La loi de conduction de la chaleur de Fourier (1822) stipule que le vecteur de densité de flux de la chaleur ( $\vec{q}_c = K_m \nabla T_m$  en  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) est proportionnelle au gradient de température et à la conductivité thermique intrinsèque du milieu ( $k_m$  en  $\text{mW}/\text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$ ):

Du fait du non homogénéité et de l'anisotropie des tissus biologiques, la conductivité thermique intrinsèque est variable. Cependant dans les situations réelles, l'étendue des variations de  $k_m$  est souvent très faible et l'on considère  $k_m$  comme constant dans tout le volume témoin.

La puissance thermique transférée par conduction ( $Q_c$  en  $\text{mW}$ ) est déterminée par sommation du vecteur de densité de flux de chaleur sur toute la surface d'échange effective ( $A$  en  $\text{cm}^2$ ) du volume témoin :

$$Q_c = \int_A k_m \nabla T_m \cdot \vec{n} dA \quad (\text{Eq. 3})$$

Utilisons le théorème d'Ostrogradsky (ou formule de la divergence) pour transformer la sommation sur la surface ( $A$ ) en une sommation sur le volume témoin ( $V$ ) :

$$Q_c = \int_V \nabla k_m \nabla T_m \cdot dV \quad (\text{Eq. 4})$$

si  $k_m$  est constante:

$$Q_c = \int_V k_m \nabla^2 T_m \cdot dV \quad (\text{Eq. 5})$$

avec:

$$\nabla^2 T_m = \frac{\partial^2 T_m}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_m}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_m}{\partial z^2} \quad (\text{Eq. 6})$$

Ainsi la puissance thermique transférée par conduction est égale à la sommation du produit de la conductivité thermique par la dérivée seconde spatiale de la température sur le volume témoin.

Les travaux de Poppendieck et Spells [94] ont montré que la conductivité thermique intrinsèque  $k_m$  dépend de la teneur relative des trois principaux composants des tissus biologiques : l'eau ( $k=5.93$  mW/cm.°C), les lipides et les protéines ( $k = 1.75$  mW/cm.°C). Ils aboutissent à la formule suivante :

$$k_m = \sum_n \frac{k_n V_n}{V} \quad (\text{Eq. 7})$$

avec  $k_m$  conductivité thermique de chaque composant

$V_n$  : volume de chaque composant.

$V$  : volume totale de tissu.

#### IV 3.4 Transfert thermique par convection thermique

La fonction de thermorégulation par l'intermédiaire du réseau circulatoire maintient l'homéostasie thermique générale, comme elle maintient la température de chaque organe à leur température optimum de fonctionnement.

L'approche la plus utilisée, originellement proposée par H.H. Pennes en 1948 [95] est d'énoncer que la quantité de chaleur volumique qui quitte le volume témoin par unité de temps est égale à la chaleur du contenu artériel moins la chaleur du contenu veineux évacuée par le débit sanguin local:

$$q_b = \rho_b C_b \omega_b (T_a - T_v) \quad (\text{Eq. 8})$$

Où  $(\rho_b C_b)$  est la capacité thermique du sang en mJ/cm<sup>3</sup> et  $\omega_b$  est le débit de perfusion volumique moyen par unité de volume du tissu en cm<sup>3</sup>/s. cm<sup>3</sup>,  $T_a$  et  $T_v$  sont respectivement la température du sang artériel et veineux en °C.

La puissance thermique évacuée par l'ensemble de la vascularisation est la somme des chaleurs volumiques transportées sur l'ensemble du volume témoin.

$$Q_b = \int_V \rho_b C_b \omega_b (T_a - T_v) dV \quad (\text{Eq. 9})$$

### IV 3.5 Bilan énergétique tissulaire

En application du principe de la conservation de l'énergie à l'ensemble du volume témoin, la puissance thermique générée est égale à la somme de la puissance thermique stockée et de la puissance thermique transférée ou perdue. Soit:

$$Q_m = Q_s - Q_c - Q_b \quad (\text{Eq.10})$$

Substituons l'équation (10) par les équations (1), (2), (5), (9):

$$\int_V q_m dV = \int_V \rho_m C_m \frac{\partial T_m}{\partial t} dV - \int_V k_m \nabla^2 T_m dV - \int_V \rho_b C_b \omega_b (T_a - T_v) dV \quad (\text{Eq. 11})$$

La forme différentielle de l'équation (11), connue sous le nom d'équation de transfert bioénergétique est la suivante :

$$\rho_m C_m \frac{\partial T_m}{\partial t} = k_m \nabla^2 T_m + \rho_b C_b \omega_b (T_a - T_v) + q_m \quad (\text{Eq. 12})$$

Cette équation permet de modéliser la distribution du champ de température générée par une sonde thermique d'irrigation sanguine tissulaire, d'étudier les interactions entre la sonde et le milieu de mesure, de modéliser les caractéristiques thermo-physiques de la sonde et de modéliser la réponse de la sonde aux changements de l'irrigation sanguine tissulaire [96, 97].

### IV.4 Principes de mesure de la microcirculation sanguine :

De nombreuses méthodes ont été étudiées dans le but de mesurer l'irrigation sanguine tissulaire. La plupart de ces méthodes sont spécifiques d'une des caractéristiques de la microcirculation sanguine.

Cependant, la grandeur universellement employée pour la quantification de l'irrigation sanguine tissulaire est le débit sanguin spécifique. Cette grandeur ne rend pas compte des échanges tissulaires qui sont la fonction principale du réseau microcirculatoire.

L'exploration de la microcirculation est réalisée selon deux modes principaux qui sont l'exploration spatiale ou géographique (imagerie) et l'exploration locale (mesure temporelle). Quelques explorations telles que la capillaroscopie permettent l'exploration spatiale et temporelle de la microcirculation.

De nombreuses grandeurs sont étudiées pour caractériser l'activité microcirculatoire:

- La mesure de la vitesse d'écoulement des hématies, du débit sanguin et du coefficient de filtration par capillaroscopie.
- La mesure de la pression sanguine dans le réseau vasculaire à l'aide de micropipettes.
- Les mesures morphologiques du réseau microcirculatoire par capillaroscopie.

Ces mesures sont spécifiques d'une seule des caractéristiques du réseau microcirculatoire. En revanche, la mesure de la clairance d'un traceur entre le milieu extravasculaire et le réseau circulatoire permet l'étude de l'activité globale tissulaire.

Voici exposées les trois principales méthodes de mesure de l'activité microcirculatoire.

#### **IV 4.1 La Capillaroscopie**

Cette méthode permet l'observation in vivo de la dynamique circulatoire et la réalisation de mesures morphologiques du réseau circulatoire.

Elle n'est utilisée que sur des organes suffisamment transparents pour permettre l'observation microscopique avec des grossissements suffisamment élevés. Chez l'homme, les explorations non-invasives de la rétine, de la conjonctive et du lit unguéal sont les plus utilisées.

La capillaroscopie est la seule méthode d'étude des grandeurs morphologiques et dynamiques du réseau microcirculatoire dans un nombre restreint d'organes.

#### **IV 4.2 Le vélocimètre laser Doppler**

Le principe de cette méthode est la mesure des variations spectrales de la lumière laser réfléchi par les hématies (Globules rouges). Ces variations dépendent de la vitesse des hématies, de l'hématocrite, des propriétés optiques tissulaires et de la géométrie du réseau vasculaire. Ces caractéristiques sont variables d'un tissu à un autre, il n'y a pas de facteur de calibration universel pour convertir le signal du laser Doppler en valeur de débit sanguin de perfusion pour tous les tissus [98].

La relation entre le signal du laser Doppler et sa signification biologique est encore faiblement connue [99]. Des mouvements parasites dus au tissu, à la paroi des vaisseaux, à la rotation des cellules, etc., produisent des artefacts et des erreurs sur le signal laser Doppler.

Actuellement, cette méthode permet des mesures qualitatives (les comparaisons inter et intra sujet sont difficilement possibles), et locales par sonde non-invasive.

#### **IV 4.3 Méthode de la clairance de marqueurs**

Le principe consiste à mesurer la vitesse de diffusion d'un marqueur entre le milieu extravasculaire et le milieu intra vasculaire, cette vitesse est d'autant plus grande que l'irrigation sanguine tissulaire est importante.

##### **IV 4.3.1 Clairance radioactive**

La mesure de l'irrigation sanguine tissulaire par clairance radioactive nécessite préalablement de saturer l'organe à étudier par le produit marqué (Xe 133 par exemple) et de traiter le signal de décroissance de la radioactivité tissulaire.

Cette méthode permet une représentation spatiale de l'irrigation sanguine tissulaire d'un organe. Chaque nouvelle image nécessite une nouvelle saturation en produit radioactif, opération ne pouvant être renouvelée indéfiniment. L'étude temporelle de l'irrigation sanguine tissulaire est la limite de cette méthode.

##### **IV 4.3.2 Clairance thermique**

La mesure de l'irrigation sanguine tissulaire par clairance thermique consiste à étudier les modifications locales de la diffusion de la chaleur. Cette diffusion dépend à la fois des transferts de chaleur par conduction (caractérisés par la conductivité thermique intrinsèque

du tissu) et par convection (dus à l'irrigation sanguine tissulaire). La somme de ces deux transferts est caractérisée par la conductivité thermique efficace du tissu qui dépend de l'hydratation du tissu (équilibre hydrique) et de son irrigation sanguine (modifiée principalement par le métabolisme local). Cette méthode offre la possibilité de l'étude temporelle, locale et quantitative de l'activité tissulaire.

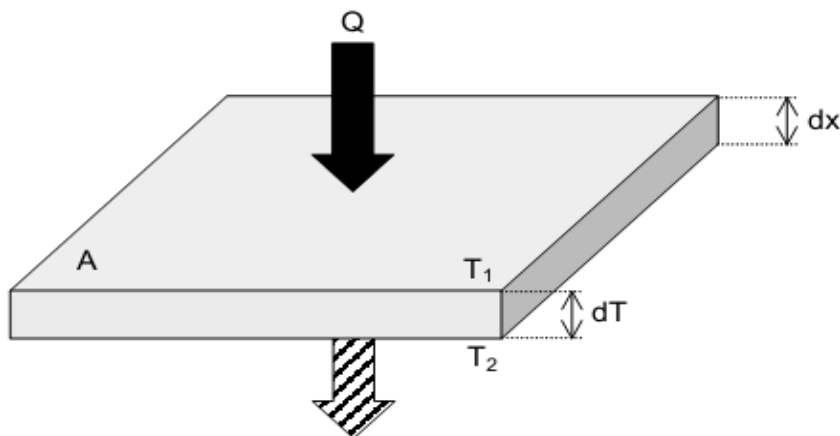
En effet, la chaleur est un marqueur naturel qui possède l'avantage de pouvoir être générée localement, de façon continue, et dont la nocivité en dessous de 43°C est nulle .

#### IV 5 La conductivité thermique tissulaire :

La conductivité thermique tissulaire, directement liée aux possibilités d'échanges tissulaires de chaleur, est une grandeur physiologique de choix pour la quantification de l'activité microcirculatoire et tissulaire.

##### III.5.1 Définition de la conductivité thermique

La conductivité thermique  $K$  est définie comme étant la quantité de chaleur  $dQ$  par unité de temps  $dt$  qui se propage depuis la surface chaude vers la surface froide d'un volume, pour une surface fixe  $A$ , pour une distance fixe  $dx$  et pour une différence de température constante  $dT$  (Figure 3):



FigureIV 3: Mesure de la conductivité thermique

On note:

$$K = \frac{dQ \cdot dx}{A \cdot dt \cdot dT}$$

La conductivité thermique est donc définie comme une densité de flux de chaleur par unité de temps pour une différence de température donnée.

L'unité de mesure pour la conductivité thermique est le W/m.°C ou le mW/cm.°C (préférée pour des raisons pratiques).

#### IV 5.2 L'irrigation sanguine tissulaire

Alors que la notion de débit sanguin dans un unique vaisseau est claire, soit la section de sa lumière par la vitesse du sang qui le traverse, la notion d'irrigation sanguine tissulaire est plus complexe et parfois confuse.

La tentative d'étendre la notion de débit sanguin dans un unique vaisseau à la microcirculation, c'est-à-dire, mesurer le débit sanguin dans chaque vaisseau et d'en faire la somme, est voué à l'échec tant du point de vue méthodologique que conceptuel.

Méthodologiquement, la mesure du débit sanguin de chaque vaisseau au même instant n'est pas possible.

Conceptuellement, comment faire la sommation de ces débits unitaires en tenant compte de l'organisation vasculaire, et pourquoi mesurer le débit sanguin dans le réseau microcirculatoire dont la fonction est d'échanger, alors que le débit caractérise les transporteurs ?

Le concept de débit sanguin spécifique (débit sanguin par unité de poids ou de volume de tissu) tente de pallier ces difficultés, sans résoudre véritablement le problème. En effet, deux débits sanguins spécifiques identiques correspondront à une réalité physiologique totalement différente si le nombre de capillaires perfusés est différent.

La notion d'échange est un concept plus approprié pour rendre compte de l'activité du réseau microcirculatoire dont la fonction est précisément les échanges.

La conductivité thermique tissulaire qui est liée aux échanges thermiques tissulaires rend compte des possibilités d'échanges tissulaires.



### IV 5.3 La conductivité thermique efficace tissulaire

La diffusion de la chaleur dans un tissu permet la quantification des possibilités d'échanges du réseau microcirculatoire. Cette quantification se fait par l'intermédiaire de la conductivité thermique efficace tissulaire.

La conductivité thermique efficace tissulaire est le résultat de deux modes de transport de la chaleur (Figure 4):

- ❖ le transport de la chaleur par conduction, c'est-à-dire, sans déplacement de matière, est d'autant plus important que le tissu contient plus d'eau.
- ❖ le transport de la chaleur par convection, c'est-à-dire, par la microcirculation, est d'autant plus important que l'irrigation sanguine tissulaire est importante.

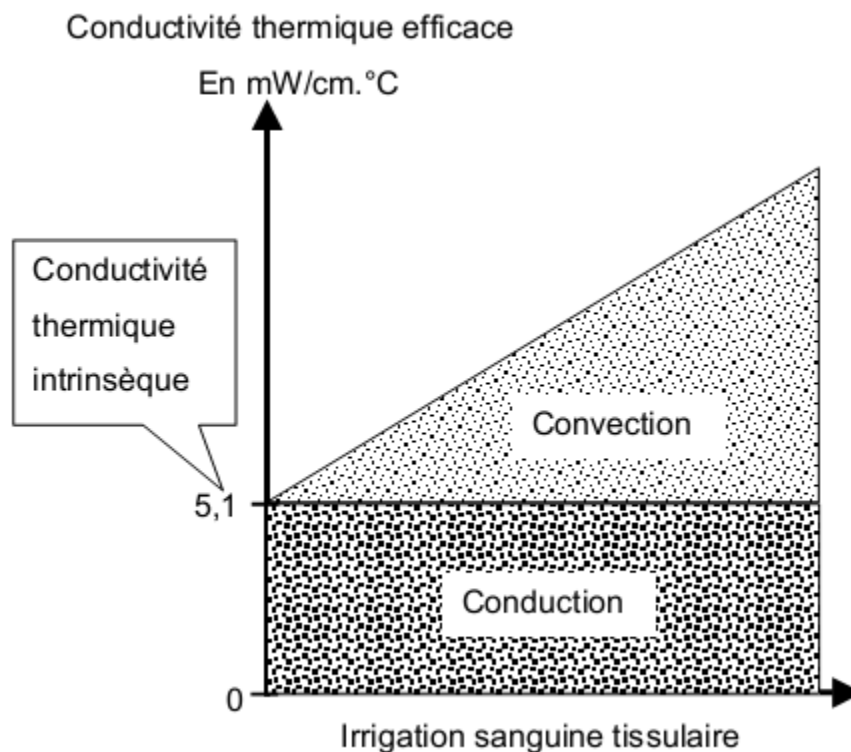


Figure IV 4: Conductivité thermique efficace tissulaire

La conductivité thermique efficace tissulaire est une grandeur caractéristique de l'activité du réseau microcirculatoire et tissulaire.

Dans des conditions physiologiques, le contenu tissulaire en eau est très peu modifié, la conductivité thermique intrinsèque tissulaire a pour valeur 5,1 mW/cm.°C, (valeur post mortem mesurée). L'unité de conductivité thermique permet de fixer une échelle de valeurs quantitatives de l'activité globale tissulaire. Par exemple, un tissu grasseux ou nécrotique présente des valeurs faibles et stables de conductivité thermique qui sont le reflet d'une activité métabolique faible. Par contre, un tissu en cours d'activité métabolique présente des valeurs de conductivité thermique importantes et variables dans le temps.

Typiquement, les valeurs standards de conductivité thermique tissulaire s'étendent de 5,1 à 9mW/cm. °C.

La mesure de la conductivité thermique tissulaire a toujours été considérée par les concepteurs et les utilisateurs de cette méthode comme un moyen pour la détermination de l'irrigation sanguine tissulaire.

Ainsi de nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer les lois et les relations entre la conductivité thermique et l'irrigation sanguine tissulaire. Mais comme le fait remarquer A. DITTMAR [100]:

*" ... la conductivité thermique tissulaire est mesurée de façon relativement satisfaisante, c'est l'extrapolation au débit tissulaire qui apporte les erreurs les plus importantes. Peut-être que le facteur conductivité thermique tissulaire considéré en lui-même présente un intérêt aussi grand que l'irrigation sanguine tissulaire ? "*

En fait, ce qui est nécessaire pour l'étude de l'activité microcirculatoire et tissulaire n'est pas tant la connaissance précise de la valeur de l'irrigation sanguine tissulaire, mais plutôt l'évaluation des possibilités d'échange du réseau microcirculatoire.

La conductivité thermique tissulaire est une grandeur physiologique, à part entière, bon indicateur de l'activité métabolique et/ou microcirculatoire [101].

#### **IV.6 Les sondes de mesure de la conductivité thermique tissulaire :**

Pour qualifier la méthode de mesure par sondes thermiques, il est nécessaire de préciser si la méthode est isocalorique ou isothermique, si le fonctionnement est continu ou cyclique (Tableau1), si le chauffage est indépendant de la mesure ou si la sonde est à auto chauffage.

La détermination du débit sanguin tissulaire et des propriétés thermiques tissulaires nécessite:

- soit la mesure de l'incrément de température tissulaire résultant de la dissipation, par la sonde de mesure, d'une puissance électrique constante (méthode isocalorique),
- soit la mesure de la puissance électrique, dissipée par la sonde de mesure, nécessaire à maintenir un incrément de température tissulaire constant (méthode isothermique).

La puissance électrique dissipée par la sonde de mesure est délivrée :

- soit en continu (fonctionnement continu)
- soit en discontinu ou de manière cyclique (fonctionnement impulsionnel ou à diffusion thermique).

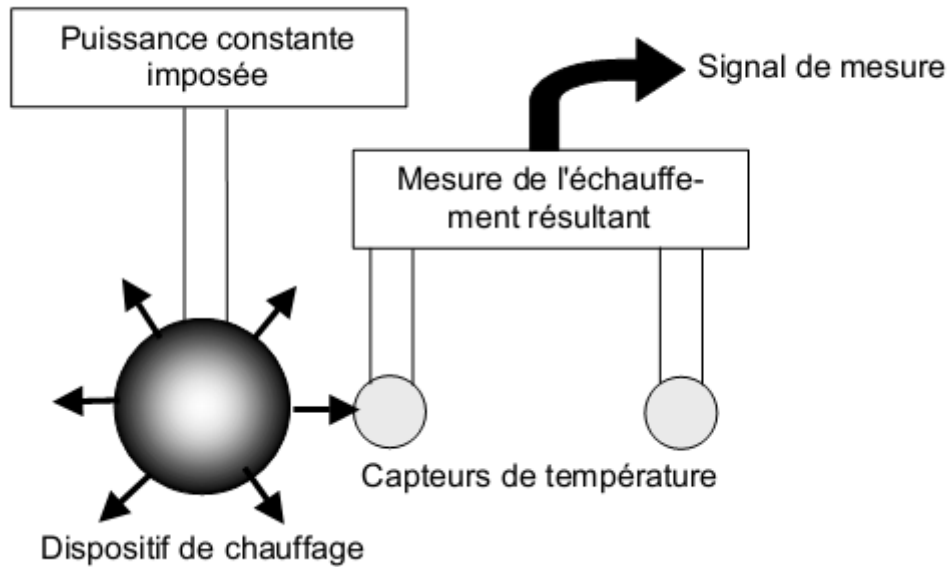
Le dispositif de dissipation de la puissance électrique et le dispositif de mesure de l'incrément de température sont:

- soit indépendants (sonde à chauffage et mesure indépendants)
- soit regroupés en un seul dispositif (sonde à auto-chauffage).

##### **IV 6.1 Méthode isocalorique.**

Historiquement, les premières sondes à avoir été conçues ont utilisé cette méthode. Gibbs en 1933 [102] réalise ses sondes selon ce principe. Elle permet l'utilisation d'une électronique simplifiée pour faire fonctionner le capteur (Figure 5).

La puissance électrique constante est appliquée à l'aide d'une source de tension alimentant un dispositif de chauffage à résistance électrique constante dans le plus grand nombre de réalisations.



*FigureIV 5: Méthode isocalorique de mesure de la conductivité thermique*

La mesure de l'échauffement résultant nécessite :

- soit de mesurer au même instant la température en deux points géographiquement distincts par deux dispositifs de mesure de température
- soit de mesurer à deux instants différents, avant et après chauffage, la température en un seul point par un dispositif de mesure de température.

Cette méthode présente trois inconvénients principaux :

- Non linéarité de la mesure : Beaucoup d'auteurs utilisant cette méthode prennent l'échauffement comme indice de l'irrigation sanguine tissulaire. Or, l'échauffement est inversement proportionnel à la conductivité thermique tissulaire.
- Temps de réponse important : Le capteur n'étant pas asservi, le temps de réponse à un changement de conductivité thermique est très important (plusieurs secondes).
- Valeur variable de l'échauffement tissulaire : Plus la conductivité thermique est faible, plus l'échauffement est important. Cet échauffement peut entraîner une température tissulaire excessive ( $> 42^{\circ}\text{C}$ ) ou la modification du métabolisme local. Le volume exploré par la sonde diminue quand la conductivité thermique tissulaire augmente.

La méthode isocalorique se prête mal à l'analyse "fine" de l'irrigation sanguine tissulaire. Son seul avantage est la simplicité de l'instrumentation associée au capteur. Par contre, si l'on veut

compenser les imperfections de cette méthode, la partie traitement du signal devient très complexe et n'a pas de raison d'être.

## IV 6.2 Méthode isothermique

Cette méthode fut utilisée beaucoup plus tardivement, J. Grayson en 1952 [103] réalise une instrumentation basée sur ce principe.

Cette méthode nécessite une électronique associée au capteur beaucoup plus sophistiquée que pour la méthode isocalorique (Figure 6).

Un dispositif électronique, un régulateur P.I.D. (à action proportionnelle intégrale et dérivée) règle à tout instant la puissance électrique de chauffage nécessaire à maintenir un incrément de température tissulaire constant.

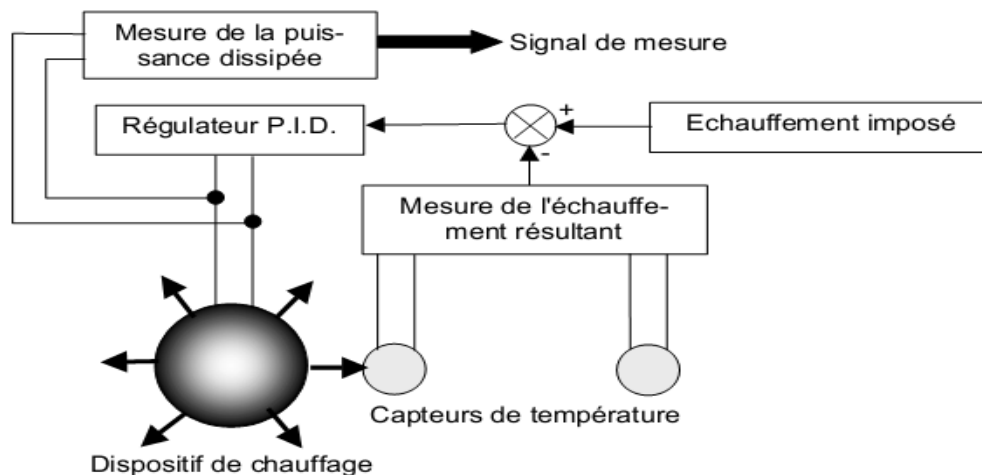


Figure IV 6: Méthode isothermique de mesure de la conductivité thermique

La mesure de la puissance électrique de chauffage est réalisée par un dispositif électronique calculant à tout instant la puissance dissipée.

Cette méthode présente trois avantages:

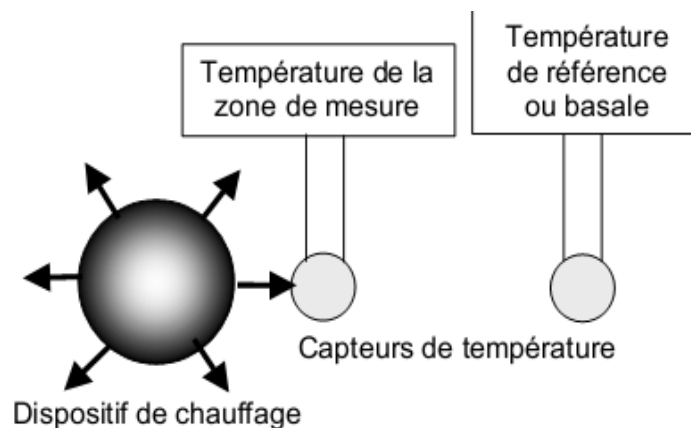
- Linéarité de la mesure : la puissance électrique dissipée est proportionnelle à la conductivité thermique tissulaire.
- Rapidité de la réponse : Le temps de réponse de la sonde est très faible ( $< 0,1$  s) car celle-ci est régulée.

- Valeur constante de l'échauffement : Le fait de fonctionner à échauffement constant permet de générer un champ thermique constant autour de la sonde et de ne pas entraîner de températures tissulaires excessives. Ainsi, le volume exploré par la sonde dépend peu de la conductivité thermique tissulaire.

Seule la méthode isothermique présente les avantages nécessaires à la mesure "fine" de l'irrigation sanguine tissulaire : volume exploré par la sonde constant, linéarité et rapidité de réponse de la sonde.

### IV.6.3 Fonctionnement continu

Dans ce mode, il est nécessaire de mesurer en permanence l'incrément de température tissulaire. Les sondes à chauffage continu nécessitent deux points de mesure de température géographiquement distincts (une mesure de température basale à l'extérieur de la zone d'influence thermique de l'élément chauffant et une mesure de température de la zone chauffée), soit dans la même sonde, soit dans deux sondes distinctes (Figure 7).



FigureIV 7: *fonctionnement continu*

Cette méthode est insensible aux variations globales de la température basale tissulaire. Par contre, les variations temporelles du gradient thermique tissulaire au voisinage de la sonde sont interprétées comme des variations apparentes des propriétés thermiques du milieu de mesure.

Les deux principaux avantages du fonctionnement continu sont les suivants :

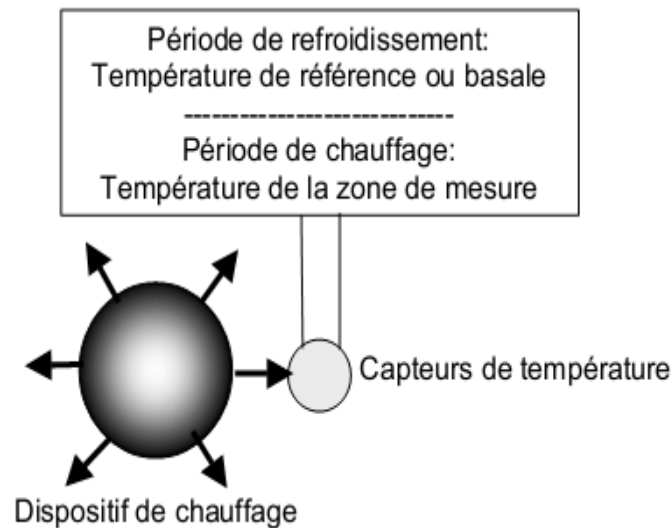
- Le champ thermique généré par la sonde ne dépend que des propriétés thermiques de la sonde et de la conductivité thermique efficace du milieu de mesure (régime stationnaire).

- Il permet l'enregistrement en continu de l'irrigation sanguine tissulaire et l'étude des rythmes "rapides" (quelques Hz).

#### IV 6.4 Fonctionnement cyclique ou impulsionnel

Les sondes impulsionnelles ou à diffusion thermique ne nécessitent qu'un seul point de mesure de température. En effet, leur fonctionnement cyclique fait qu'un seul point réalise successivement les fonctions de deux points de mesure (Figure 8).

- mesure de la température de référence ou basale,
- mesure de la température de la zone de mesure.



FigureIV 8: Fonctionnement impulsionnel ou à diffusion thermique

##### IV.6.4.1 Méthode isocalorique impulsionnelle [104, 105, 106, 107]

Le fonctionnement est le suivant:

- Phase active - Le tissu est chauffé par une puissance thermique constante,
- Phase passive : L'analyse du signal de refroidissement de la sonde est réalisée afin de déterminer les propriétés thermiques tissulaires et l'irrigation sanguine tissulaire. Le refroidissement de la sonde est d'autant plus rapide que l'irrigation sanguine tissulaire est importante.

Le principal avantage de la méthode isocalorique est que le signal de mesure, analysé pendant la phase passive, est indépendant des propriétés thermiques de la sonde de mesure, ainsi il n'est pas nécessaire de l'étalonner.

Le principal inconvénient de cette méthode est la nécessité d'observer le signal de refroidissement suffisamment longtemps (plusieurs dizaines de secondes) pour avoir une précision suffisante, ce qui entraîne une erreur si la température tissulaire varie pendant cette période.

#### **IV 6.4.2 Méthode isothermique impulsionnelle [108, 109, 110, 111, 112, 113]**

Le fonctionnement est le suivant:

- Phase passive - La température basale tissulaire est mesurée à la fin de cette phase.
- Phase active : Le tissu est chauffé par une puissance thermique variable pour maintenir un incrément de température constant par rapport à la valeur de la température basale tissulaire.

L'analyse du signal de puissance thermique dissipée par la sonde est réalisée afin de déterminer les propriétés thermiques tissulaires et l'irrigation sanguine tissulaire. Ce signal est d'autant plus important que l'irrigation sanguine tissulaire est importante.

L'analyse du signal étant faite pendant la phase active, le signal de mesure dépend des propriétés thermiques de la sonde de mesure. Ainsi, un étalonnage de la sonde de mesure est nécessaire.

De plus le signal de puissance thermique ne dépend pas uniquement de la conductivité thermique efficace tissulaire car le régime thermique est transitoire, l'extrapolation de ce signal est nécessaire pour déterminer la puissance thermique du régime permanent, puissance ne dépendant que de la seule conductivité efficace tissulaire.

Le fonctionnement cyclique présente les avantages suivants:

- Il n'est pas nécessaire de mesurer en permanence la température basale tissulaire hors de la zone d'influence thermique de l'élément chauffant. Par conséquent, un unique dispositif mesure à la fois la température du tissu avant et après chauffage, ce qui simplifie la fabrication de la sonde.



- La mesure de l'incrément de température tissulaire se faisant au même point, cette méthode est peu sensible à un gradient thermique tissulaire au voisinage de la sonde.

En revanche, les variations temporelles de la température basale tissulaire pendant la phase active sont perçues comme des variations apparentes des propriétés thermiques du milieu de mesure. Cet effet peut-être compensé en partie par la réduction de la durée de la phase.

Cet effet est prépondérant pour les sondes isocaloriques car l'analyse du signal de mesure est effectuée pendant plusieurs dizaines de seconde.

## **IV 6.5 Méthode de chauffage**

### **IV 6.5.1 Sonde à chauffage indépendant**

La séparation des éléments de mesure de température et de chauffage permet de s'affranchir des interactions entre ces deux éléments. La principale difficulté réside dans la fabrication de la sonde si la miniaturisation est l'objectif principal.

Cette conception permet d'optimiser la linéarité et la sensibilité de réponse de la sonde.

### **IV 6.5.2 Sonde à autochauffage**

Ici, la puissance thermique est générée par le dispositif de mesure de température de la zone chauffée. Seul un capteur de type résistif permet ce type de fonctionnement.

L'association dans le même dispositif de l'élément chauffant et de mesure réduit les possibilités d'optimisation de la conception de la sonde.

Les sondes à autochauffage fonctionnent uniquement en mode impulsionnel. Elles représentent la simplification ultime du capteur de mesure de l'irrigation sanguine tissulaire qui n'est composé que d'un unique capteur résistif.

L'instrumentation associée est complexe et demande des performances accrues.

## **IV.7 Modélisation analytique des sondes de mesure**

Le modèle mathématique tout en étant une simplification de la réalité est nécessaire à la compréhension du mode d'action des sondes à thermoconductivité, à la détermination des méthodes de traitement et de linéarisation de leur réponse et à l'appréhension des limites de la méthode de mesure.

De nombreux modèles mathématiques analytiques et numériques ont été développés pour les sondes de mesure des caractéristiques thermiques et de l'irrigation sanguine tissulaire.

Le modèle présenté est un modèle analytique simplifié qui prend en compte les interactions entre la sonde de mesure et le milieu de mesure incluant l'irrigation sanguine tissulaire.

### IV 7.1 Le modèle analytique

La sonde est modélisée par une sphère de rayon  $a$  et de conductivité thermique  $k_p$ . Son fonctionnement est isothermique, continu ou discontinu. Ce modèle a été développé par H.F. Bowman et al. [108, 114, 115]

Le champ thermique généré dans un milieu continu, homogène et perfusé est décrit par l'équation de transfert bioénergétique (Eq.12)

Partant de cette équation régissant un milieu perfusé, H.F. Bowman introduit une sonde caractérisée par:

$a$ : rayon efficace de la sonde (cm)

$\Delta T$ : différence de température ( $^{\circ}C$ )

$\Gamma$ : puissance volumique en régime permanent ( $mW/cm^3$ )

$P$ : Puissance dissipée par la sonde en régime permanent (mW)

$k_p$ : Conductivité thermique de la sonde sphérique ( $mW/cm.^{\circ}C$ )

Le calcul de la conductivité thermique efficace du milieu de mesure  $k_{eff}$  est donné par:

$$k_{eff} = \left[ \frac{3\Delta T}{\Gamma a^2} - \frac{0,2}{k_p} \right]^{-1} \quad (Eq. 13)$$

avec :

$$\Gamma = \frac{P}{\frac{4}{3}\pi a^3}$$

Ce modèle permet de simuler un fonctionnement isocalorique ( $P = \text{cte}$  et on mesure une différence de température) ou bien isothermique (on maintient une différence de température  $\Delta T$  constante en régulant la puissance  $P$ ).

Néanmoins, ce calcul nécessite de déterminer expérimentalement, par étalonnage, les deux paramètres de la sonde qui sont son rayon  $a$  et sa conductivité thermique  $k_p$ .

#### IV 7.2 L'étalonnage des sondes

La détermination expérimentale du rayon efficace de la sonde  $a$  et de sa conductivité thermique  $k_p$  est réalisée à partir de mesures de sa puissance dissipée dans deux milieux de conductivité thermique connue et stable.

L'étalonnage s'effectue sur la vaseline dont la valeur de conductivité thermique est égale à la plus basse valeur rencontrée dans les tissus biologiques (1,75 mW/cm.°C) et sur un gel de polyacrylamide à 90 % d'eau dont la valeur de la conductivité thermique est égale à celle d'un tissu perfusé (5,93 mW/cm.°C).

Ces deux milieux n'engendrent pas de phénomène de convection.

Les puissances dissipées dans la sonde pendant le régime permanent sont dans la vaseline et dans le gel respectivement  $P_v$  et  $P_g$ .

A partir de l'équation 13, un système de deux équations est obtenu :

$$\begin{cases} \frac{1}{k_v} = 2\pi a \frac{\Delta T}{P_v} - \frac{0,2}{k_p} \\ \frac{1}{k_g} = 2\pi a \frac{\Delta T}{P_g} - \frac{0,2}{k_p} \end{cases} \quad (\text{Eq. 14})$$

qui a pour solution:

$$\begin{cases} a = \frac{1}{2\pi\Delta T} \cdot \frac{1/k_v - 1/k_g}{1/P_v - 1/P_g} \\ k_p = 0,2 \frac{P_g - P_v}{P_v/k_v - P_g/k_g} \end{cases} \quad (\text{Eq. 15})$$

qui sont les deux caractéristiques de la sonde, utilisées pour la mesure de la conductivité thermique, et donc, du débit de perfusion. D'autres caractéristiques de la sonde peuvent être calculées:

Sa résistance thermique  $R_p$  en  $^{\circ}\text{C}/\text{mW}$ :

$$R_p = 1/10\pi a K_p \quad (\text{Eq.16})$$

et la puissance maximale  $P_{\text{max}}$  en mW que dissipe cette sonde dans un milieu infiniment conducteur de la chaleur :

$$P_{\text{max}} = 10\pi a \Delta T K_p \quad (\text{Eq.17})$$

#### IV.8 Un exemple de réalisation et de mesure in vivo

Des expérimentations sur foie de chien ont été réalisées avec un microcapteur de thermoconductivité protégé par un cathéter (diamètre externe de 0,8 mm). Cette solution de sonde souple a été retenue car le tissu hépatique est très fragile.

Les mesures effectuées en chronique, pendant plusieurs semaines, ont montré la fiabilité de la technique de fixation de la sonde, ainsi que la mini-invasibilité et la biocompatibilité des microcapteurs.

##### IV 8.1 Description du capteur

Le capteur conçu et réalisé par l'équipe A.Dittmar, et G. Delhomme [8] est constitué d'une thermistance Betatherm placée à l'intérieur d'un cathéter à 2 mm de son extrémité. Ce cathéter est rempli de résine époxy sur une longueur d'au moins 2 cm (Figure 9).

Du fait de sa constitution, cette sonde est dite à "autochauffage", c'est-à-dire que la thermistance agit comme élément de production de chaleur pendant les phases de chauffage puis comme capteur de température pendant les phases de mesure. Son mode de fonctionnement est obligatoirement du type impulsionnel.

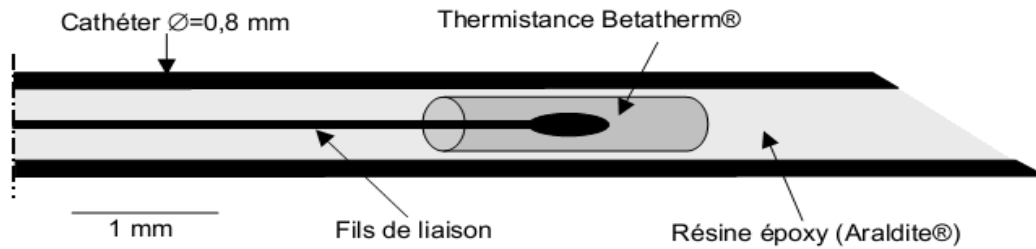


Figure IV 9: Sonde cathéter à base de thermistance

## IV 8.2 L'expérimentation

Cette expérience [96] à été menée grâce à la collaboration de:

- Dr. Chossegros, Hôtel-Dieu de Lyon, spécialiste du foie pour la partie expérimentale,
- Dr. Labrosse et Peix, chirurgiens spécialistes du foie pour l'intervention chirurgicale et l'expérimentation.

Les mesures ont été réalisées sur un chien (13 kilos). La sonde est implantée en chronique dans un lobe hépatique. Les expérimentations ont été effectuées immédiatement après l'intervention chirurgicale nécessaire à l'implantation de la sonde et les jours suivants pour l'étude des effets de produits vasoactifs sur l'animal non anesthésié.

La sonde est chargée de mesurer la conductivité thermique, donc l'activité microcirculatoire, dans le foie du chien, mais également la température de celui-ci.

L'expérience consiste en l'injection intraveineuse de 1 mg de Glucagon qui agit comme un vaso dilatateur hépatique, engendrant une augmentation de la microcirculation sanguine. Les résultats sont illustrés Figure 10.

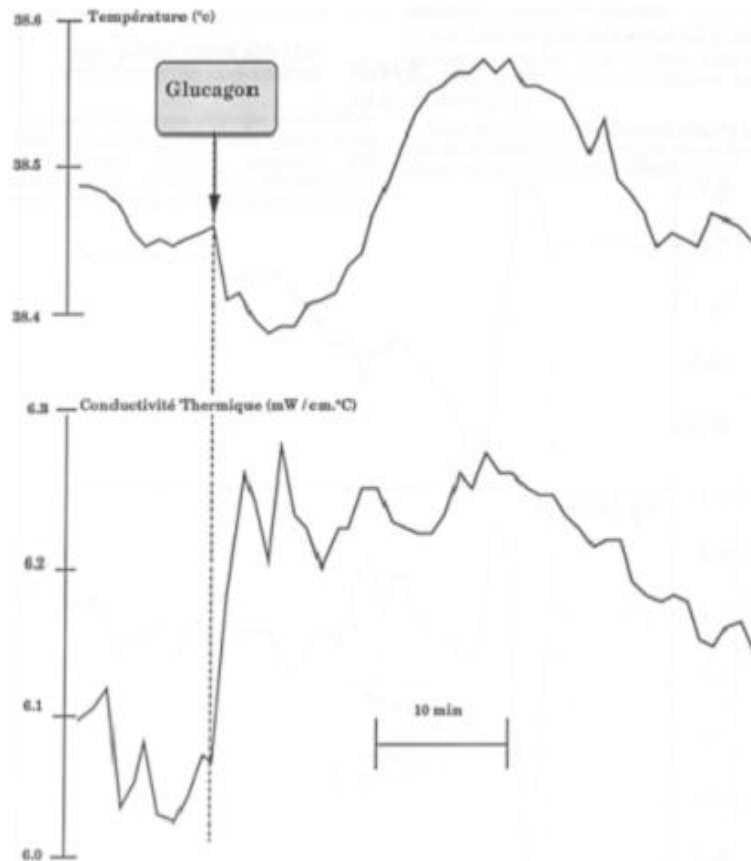


Figure IV 10: Enregistrement de la température et de la conductivité thermique tissulaire au cours de l'injection de Glucagon.

L'injection de Glucagon provoque une augmentation de la conductivité thermique tissulaire, c'est à dire de la perfusion tissulaire, associée dans un premier temps à une diminution de la température. Cette partie correspond à l'effet vasodilatateur hépatique du Glucagon. La baisse de la température est due au refroidissement du tissu hépatique par l'augmentation du débit de perfusion par du sang à température plus froide que celle du foie.

Ensuite, la température augmente puis diminue pour atteindre une valeur proche de celle avant l'injection. Ici, en plus de l'effet vasodilatateur, l'effet thermogène du Glucagon produit une élévation de la température hépatique.

#### IV 9 Conclusion

La mesure de la microcirculation sanguine et de l'activité microcirculatoire offrent de larges champs d'applications dans le domaine de la physiologie, de la neurologie et de la pharmacologie.

La mesure de microcirculation sanguine tissulaire par clairance thermique offre la possibilité de l'étude temporelle, locale et quantitative de l'activité tissulaire.

Cette méthode consiste à étudier les modifications locales de la diffusion de la chaleur par conduction (caractérisés par la conductivité thermique intrinsèque du tissu) et par convection (caractérisés par l'irrigation sanguine tissulaire).

La somme de ces deux transferts est caractérisée par la conductivité thermique efficace du tissu qui dépend de l'hydratation du tissu et de son irrigation.

Ainsi, la conductivité thermique tissulaire est utilisée comme indice de l'activité métabolique et microcirculatoire.

La méthodologie d'investigation thermique de la microcirculation est élaborée à partir des concepts méthodologiques des sondes de mesure, des concepts technologiques et des méthodes de modélisation du milieu de mesure par étalonnage et évaluation du système de mesure.

Le choix de la conception technologique de la sonde de mesure de la conductivité thermique tissulaire porte sur le type de capteur de température et le générateur de chaleur.

La sonde étudiée par la suite reprend plusieurs de ces concepts technologiques dans le but d'être aussi universelle que possible.

Cette sonde implantable est dotée d'un dispositif de chauffage indépendant, lui permettant de fonctionner en mode continu ou impulsionnel.

De part sa conception, les méthodes de mesure isocalorique et isothermique lui sont accessibles.





# Chapitre V:

## L'intégration fonctionnelle

---

## V 1. Introduction

Le choix de la technologie de réalisation des sondes de mesure de conductivité thermique tissulaire détermine leurs caractéristiques thermiques, mécaniques, électriques et leur biocompatibilité [116].

La miniaturisation de ces sondes constitue une avancée significative pour leur capacité à mesurer l'activité microcirculatoire dans de petits volumes actifs. Les sondes sont ainsi moins invasives et leur biocompatibilité est accrue. Cette miniaturisation demande la maîtrise des nouvelles techniques d'intégrations.

Dans ce chapitre, deux approches pour l'intégration fonctionnelle sont étudiées pour la réalisation d'une sonde implantable mini-invasive. Il s'agit de l'approche hybride et de l'approche en technologie silicium monolithique (Figure V 1).

Après avoir décrit et étudié les caractéristiques de chacune ainsi que leurs principaux avantages et inconvénients, une alternative au silicium monolithique est proposée grâce à l'introduction d'un matériau dérivé du silicium: Le silicium poreux.

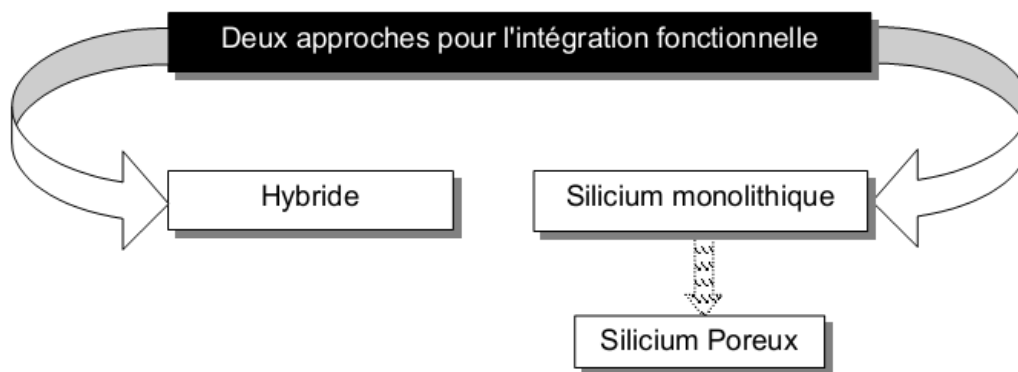


Figure V 1: Les deux approches pour l'intégration fonctionnelle d'une sonde de mesure de la conductivité thermique tissulaire

## V 2. Les éléments constitutifs de la sonde implantable

La conception retenue pour la réalisation d'une sonde implantable est celle d'un dispositif le plus universel possible, permettant l'utilisation de plusieurs modes de fonctionnement et méthodes de mesure.

L'objectif final est l'intégration des fonctions de mesure sur une sonde implantable de taille réduite.

La forme finale de l'objet sera celle d'une aiguille implantable dont le diamètre ou la dimension latérale la plus importante ne dépassera pas le millimètre, respectant ainsi au mieux l'intégrité physique des tissus étudiés.

L'ensemble du dispositif sera biocompatible et mini-invasif. La sonde pourra être jetable ou recyclée.

Les aspects économiques tels que le coût de fabrication et la possibilité de fabrication collective sont également pris en compte.

Les éléments constitutifs de la sonde sont:

- Un élément chauffant situé à l'extrémité de la sonde. Son rôle est de générer un champ thermique dans le milieu de mesure. Ce champ thermique doit être le plus homogène et isotrope possible; l'idéal étant un champ thermique parfaitement sphérique.
- Un capteur de température situé au plus près de l'élément chauffant. Les variations de température de ce capteur représentent le cœur de la mesure et sont fortement corrélées avec l'activité microcirculatoire du milieu étudié.
- Un second capteur de température de référence positionné en retrait de l'ensemble (élément chauffant + capteur de température). Ce capteur n'est sensible qu'aux variations de température basale et doit être en dehors du champ thermique généré à l'extrémité pour s'affranchir d'un effet de co-chauffage. La mesure de ces deux points de prise de température donne accès à la valeur  $\Delta T$  nécessaire aux mesures isothermiques ou iso-caloriques.

L'ensemble de ces éléments seront reportés ou intégrés sur un substrat bénéficiant de caractéristiques mécaniques, thermiques, électriques et chimiques en accord avec le cahier des charges:

- **Mécaniquement**, la sonde doit être suffisamment robuste pour être implantée dans un tissu "mou" (foie, reins, viscères, ...) ou à travers un trocart pour les tissus plus rigide (muscle, peau, ...).
- **Thermiquement**, la sonde ne doit pas perturber le milieu de mesure. Ainsi, une faible valeur de conductance thermique de l'ensemble de la sonde est indispensable. Ce paramètre

est également bénéfique au dispositif afin de limiter l'effet de co-chauffage entre champ thermique et température de référence. Un tableau regroupant les valeurs de conductivité thermique de différents matériaux utilisés dans diverses technologies est donné en annexe.

- **Electriquement**, la sonde est isolée pour ne pas perturber le milieu de mesure ou être perturbée par celui-ci. En effet, le milieu de mesure type est un milieu contenant de l'eau et des électrolytes (en particulier du sel, des ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ , etc ...) ce qui le rend très conducteur. Par sécurité, de faibles courants (quelques mA) et des tensions ne dépassant pas 5 Volts sont utilisés.

- **Chimiquement**, la composition du substrat et des éléments de mesure doit respecter la notion de biocompatibilité. Aucune espèce chimique ne doit migrer du dispositif vers le milieu ou l'inverse, et aucune interaction ou réaction chimique ne doivent se produire à l'interface du capteur. La sonde doit être imperméable à tout composé chimique.

Ultérieurement, une électronique embarquée sur la sonde, au niveau du connecteur est envisagée offrant la possibilité de concevoir un capteur "intelligent" ("Smart Sensor") doté de sa propre électronique de mesure, de traitement du signal et de communication.

Une vue synoptique de l'ensemble de la sonde et de ces éléments constitutifs est proposée Figure12.

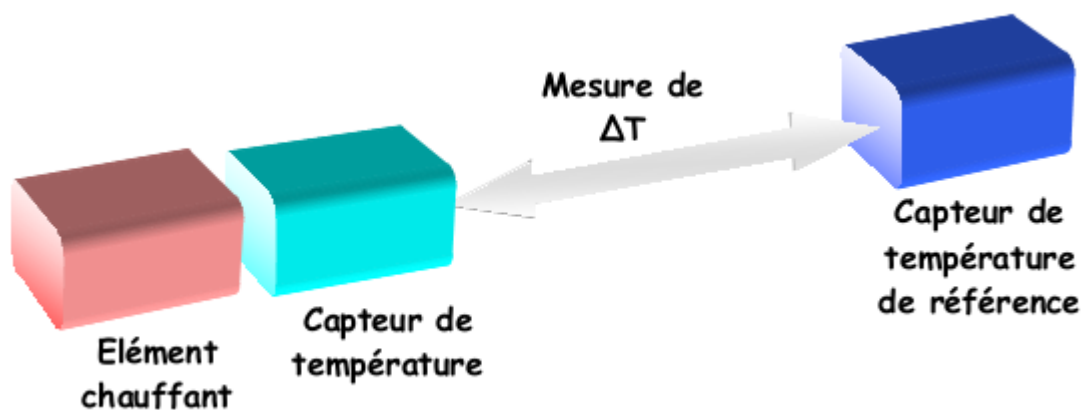


Figure V 2: vue synoptique de l'ensemble de la sonde et de ces éléments constitutifs

### V 3. L'intégration hybride

L'intégration hybride résulte de l'utilisation de matériaux et composants d'origines technologiques très diverses.

L'association de tels matériaux et composants au sein d'un même dispositif permet une optimisation accrue de chaque fonction. Les différents éléments peuvent ainsi être étudiés et optimisés de manière totalement indépendante.

Les sondes de ce type ont été développées et utilisées avec succès par Dittmar, A. et Delhomme, G[96,97]

Dans ces sondes, la génération du champ thermique est assurée soit:

- Par un générateur métallique (constantan, nickel, platine ou cuivre) par effet joule.
- Par une thermistance
- Par un générateur de rayonnement (Infrarouge ou micro-ondes)

Les capteurs de température sont soit:

- Des capteurs résistifs (Capteurs métalliques de nickel, platine ou cuivre ou thermistance)
- Des capteurs électriques (Thermocouple ou circuits intégrés)
- Des capteurs de rayonnements (Infrarouge, micro-ondes ou fibres optiques)

En effet, les capteurs résistifs ont leur résistance qui dépend de la température selon la loi :

$$R(T)=R_0f(T-T_0) \quad (\text{Eq.18})$$

Avec:

$R_0$  : Résistance à la température  $T_0$

f: une fonction caractéristique du matériau

Les thermistances, généralement de type CTN (Coefficient de Température Négatif) possèdent une résistance électrique qui diminue lorsque la température augmente selon la loi:

$$R(T) = R(T_0) \cdot \exp \left[ B \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec:

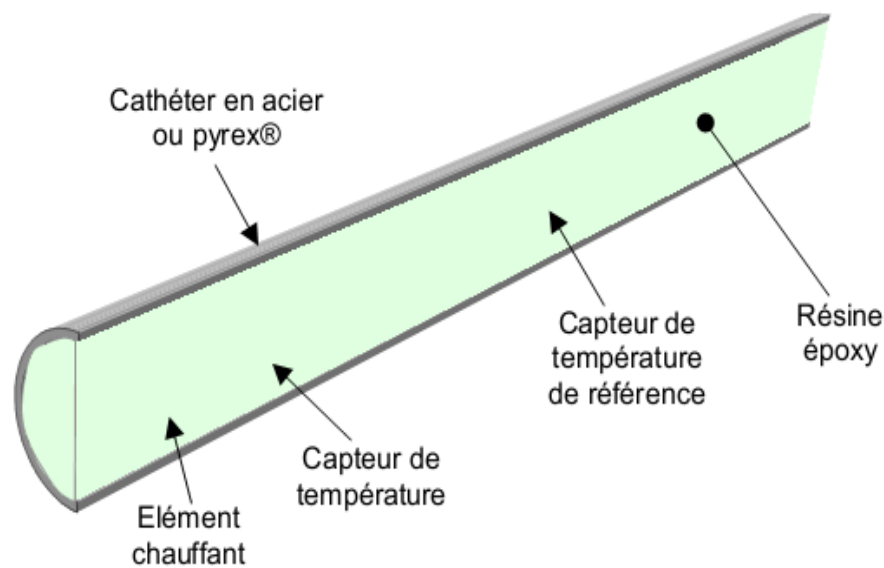
B: coefficient caractéristique du matériau qui dépend de la température.

Les thermocouples délivrent une force électromotrice  $E$  proportionnelle à la différence de température entre leur jonction chaude et froide du type:

$$E=s(T_2-T_1) \quad (\text{Eq.20})$$

$s$  est la sensibilité du capteur en  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$

L'ensemble de ces capteurs peut être inséré dans un cathéter, un tube d'acier ou de pyrex ou reporté sur un support souple en capton (Polyimide) sur lequel sont déposées des pistes de cuivre, le tout étant moulé dans une résine époxy (Figure V 3).



*Figure V 3 : Vue schématique en coupe d'un exemple de réalisation de sondes en technologie hybride insérée dans un cathéter*

L'intégration en technologie hybride s'avère être un choix judicieux permettant l'optimisation de chaque élément constitutif et des interactions mécaniques, thermiques, électriques ou chimiques entre chaque composant.

Néanmoins, les différentes technologies auxquelles font appel cette méthode d'intégration rend la réalisation délicate et fastidieuse en particulier du point de vue de la connectique et du report de puces.

De plus, ce type d'intégration limite la réduction de la taille finale de l'objet par la présence de composants à reporter et à connecter, et n'autorise pas une fabrication collective.

#### V. 4. L'intégration sur silicium monolithique

Les technologies silicium compatible CMOS autorisent la réalisation de dispositifs miniaturisés à l'extrême (largeur de motifs pouvant atteindre  $0,15\mu\text{m}$ ) et bénéficiant de tout le savoir faire dans le domaine des couches minces depuis les années 50.

Cette technologie permet d'obtenir des faibles coûts unitaires pour des productions de masse.

Les microsystemes développés sur silicium offre la possibilité d'intégrer sur le même dispositif, les capteurs (thermistances, thermocouples, ...), les actuateurs et l'électronique de commande et de traitement du signal [117].

C'est une technologie dite "planaire", où tous les éléments actifs sont obtenus par dépôts de couches minces et gravure de ces couches. Un micro-usinage mécanique ou chimique de ces dispositifs permet de passer d'une configuration planaire à une structure tridimensionnelle (Figure V 5).

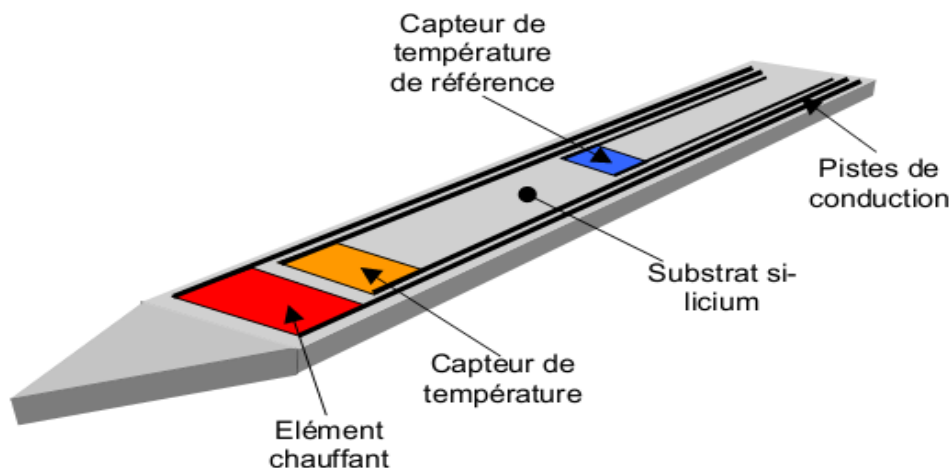


Figure V 4 : Vue schématique d'une sonde en technologie silicium

Cependant, le silicium possède intrinsèquement des caractéristiques thermiques contraignantes pour la réalisation d'une sonde thermique de mesure de la microcirculation sanguine tissulaire.

En effet le silicium, qui est avant tout un métal, est doté d'une conductivité thermique comprise entre  $80$  et  $150 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$  ( $800$  à  $1500 \text{ mW/cm} \cdot ^\circ\text{C}$ ). Ce qui comparé à celle d'un tissu

perfusé (0,51 à 0,9 W/m.°C), fait avorter toute tentative de mesure de conductivité thermique dans celui-ci.

Dans les deux cas, une structure de type aiguille à section rectangulaire (380  $\mu\text{m}$  x 1 mm x 20mm) munie d'un élément chauffant à son extrémité est étudiée. L'ensemble est placé dans un milieu de conductivité thermique homogène et isotrope de valeur  $K=0,7$  W/m.°C (valeur moyenne d'un tissu correctement perfusé). Le périmètre de l'espace de simulation est maintenu à 37°C tout au long de l'expérience. Une puissance thermique est envoyée dans l'élément chauffant afin d'élever sa température jusqu'à 39 °C. Une différence de température de 2°C est ainsi générée entre le point de mesure et la température de référence. La forme et la répartition des isothermes sont étudiés lorsque le régime permanent est atteint (Figure 16).

La simulation est menée pour une aiguille de type hybride en polymère ( $K=0,16$  W/m.°C) d'une part, et en silicium monolithique ( $K=150$  W/m.°C) d'autre part.

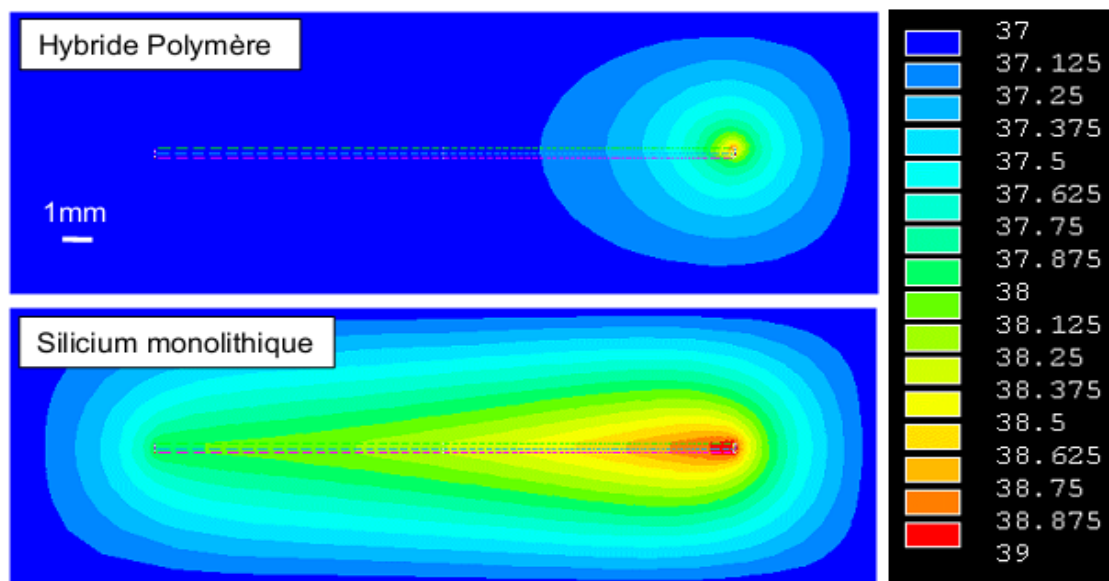


Figure V 5 : Evolution des isothermes en °C le long d'une sonde de type hybride en polymère ( $K=0,16$ W/m.°C) et d'une sonde en silicium ( $K=150$ W/m.°C).

Pour la sonde polymère, le champ thermique est correctement confiné autour de l'élément chauffant. Sa forme est quasi-circulaire. Un capteur de température de référence pourra être positionné sans problème le long de l'aiguille et ne subira pas d'effet de co-chauffage.

La sonde en silicium souffre de la valeur élevée de la conductivité thermique du silicium. Les isothermes sont étirées le long de la structure. L'élément chauffant ne restreint plus la dissipation des calories dans un petit volume de mesure en son extrémité, mais dans la totalité



du volume entourant l'aiguille. Le co-chauffage qu'entraîne cette configuration exclut toute tentatives de mesure de conductivité thermique du milieu . Le capteur de température de référence sera largement perturbé par le champ thermique généré par l'élément de chauffage.

## V 5. Conclusion

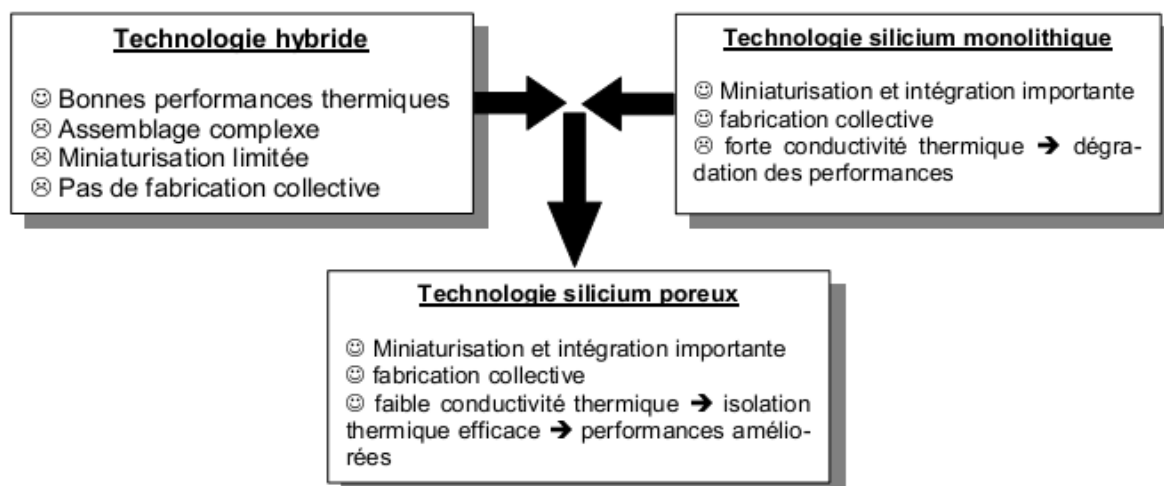
Les sondes réalisées en technologie hybride par A. Dittmar et G. Delhomme ont prouvées leur efficacité et leur performance. Néanmoins, les limites de la miniaturisation paraissent être atteintes pour ce type de dispositif. L'impossibilité d'une fabrication collective est un frein à leur développement.

La réalisation d'une sonde thermique de mesure de la microcirculation sanguine tissulaire en technologie silicium monolithique ne peut être retenue. En effet, la trop forte conductivité thermique du silicium exclut tout dispositif faisant intervenir la mesure d'une différence de température.

Pourtant, les possibilités de miniaturisation du dispositif et sa fabrication collective sont autant d'atouts qui nécessitent d'améliorer le concept d'une sonde en silicium monolithique.

Le silicium poreux, récemment découvert pour ses propriétés de photoluminescence, est un matériau dérivé du silicium auquel on fait subir une attaque électrochimique le rendant poreux. Le silicium poreux, qui permet de réaliser une isolation thermique localisée, apporte la solution.

C'est cette option du silicium poreux que nous avons choisie. La suite de l'étude est centrée autour de la caractérisation et de l'utilisation de cet état poreux du silicium pour la réalisation d'une sonde miniaturisée de mesure de la microcirculation tissulaire.



# Conclusion générale et perspectives

---

L'objectif de notre travail était d'élaborer une technique alternative au micro-usage du silicium pour assurer l'isolation thermique des différents points sensoriels d'un dispositif thermique. L'intégration au procédé de fabrication d'un microsystème, et l'efficacité en termes d'isolation thermique de couches épaisses de silicium poreux oxydé ont été démontrées.

L'étude de l'anodisation de silicium a permis de dégager les paramètres responsables de la morphologie en profondeur de la couche du silicium poreux. Le procédé d'anodisation à courant constant est alors modifié pour une attaque électrochimique à courant pulsé et double face, permettant la formation de couches homogènes en profondeur, aussi épaisses que le substrat initial. Différentes techniques d'oxydation de silicium poreux ont été montrées pour garantir la stabilité physico-chimique du silicium poreux.

Le transport thermique dans le silicium poreux est fortement réduit par rapport au silicium massif. Ceci s'explique par les dimensions nanométriques des cristallites, qui ont été déterminées par la spectroscopie micro-Raman, la porosité et l'hétérogénéité de ce matériau.

La mesure directe de la conductivité thermique du silicium poreux non oxydé et oxydé a été effectuée par la spectroscopie micro-Raman. Les résultats montrent que la conductivité thermique du silicium poreux oxydé est inférieure à celle du non traité. Nous avons déterminé la valeur de la conductivité thermique des couches du silicium poreux en fonction de la porosité, des différentes températures d'oxydation, ainsi qu'en fonction de la méthode pulsée. Nous avons adopté pour des conductivités thermiques inférieures à 1W/m.K et homogène sur l'épaisseur de la couche, les conditions suivantes :

- porosité supérieure à 50%,
- traitement oxydant à 300°C,
- anodisation pulsée double face à une fréquence 2s/2s.

Comme perspectives, la conception, la modélisation par éléments finis, la réalisation en technologie silicium CMOS et la caractérisation électrique et thermique d'une sonde implantable, mini-invasive de conductivité thermique implantable et biocompatible pour la mesure de la microcirculation sanguine tissulaire dans des volumes actifs de quelques mm<sup>3</sup>.

Le microsystème que nous avons développé s'adresse au domaine biomédical. D'un point de vue technologique, cette sonde (aiguille) nécessite une isolation thermique à l'aide d'une couche traversante de silicium poreux. Il faudra alors former une couche très localisée de silicium poreux aussi épaisse que le substrat, uniquement sous la zone de mesure

---

(du point de chauffage au point de référence) pour obtenir une isolation thermique et donc une bonne sensibilité au capteur, tout en facilitant l'étape de découpe de l'aiguille.

# BIBLIOGRAPHIE

- 1 Herino R., Vial J.C.** La luminescence du silicium , La Recherche, 1993, Vol 24, 1228-1236.
- 2 Roussel, Ph., Lysenko, V., Remaki, B., Delhomme, G., Dittmar, A., Barbier, D.** Thickoxidized porous silicon layers for the design of a biomedical thermal conductivity microsensors: Sensors and actuators A, 1999, Vol 74, 100-103.
- 3 Maccagnani P., Angelucci R., Pozzi P., Dori L., Parisini A., Bianconi M., Benedetto G.** Thick porous silicon thermo-insulating membranes , Sensors and Materials, 1999, Vol 11, 131-147.
- 4 Benedetto G., Boarino L., Brunetto N., Rossi A., Spagnolo R., Amato G.** Thermal properties of porous silicon layers, Philosophical Magazine B, 1997, Vol 76, 383-393.
- 5 Uhlir A.** Electronic shaping of germanium and silicon, Bell Syst. Tech. J. , 1956, Vol 35, 333-347.
- 6 Fuller C. S. and Ditzenberger J. A .** Diffusion of donor and acceptor element in silicon, J.Appl. Phys., 1956, Vol 27, 544-553.
- 7 Watanabe Y. and Sakai T.,** Application of a thick anode film to semiconductor devices, Rev. Electron. Commun. Labs., 1971, Vol 19, 899-903.
- 8 Barla K., Herino R., Bomchil G.** Stress in oxidized porous silicon layers , J. Appl. Phys.,1986, Vol 59, 439-441.
- 9 Tsao S. S. Porous silicon techniques for SOI structures ,** IEEE Circuits Devices Mag .,1987, Vol 3, 3-7.
- 10 Thomas N. J., Davis J. R., Keen J.M., Castledine J. G., Brumhead D., Goulding M.,Alderman J., Farr J. P. G., Earwaker L. G., Ecuyer J. L., Sturland I. M. and Cole J. M.** High-performance thin film silicon-on-insulator CMOS transistors in porous anodized silicon, IEEE Electron. Device Lett ., 1989, Vol 10, 129-131.
- 11 Bomchil G., Halimaoui A. and Herino R.** Porous silicon: The material and its applications in SOI technologies, Appl. Surf. Sci. 1989, Vol 41/42, 604-613.
- 12 Canham L. T .** Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, Appl. Phys. Lett., 1990, Vol 57, 1046-1048.
- 13 Lehman V. and Gösele U .** Porous silicon formation: a quantum effect, Appl. Phys. Lett., 1991, Vol 58, 856-858.
- 14 Vial J. C. and Derrien J. (eds) Porous Silicon : Science and Technology,** Berlin, Springer- Verlag, and Les Ulis, Les Editions de Physique, 1995, 355p.

- 15 Chen Q., Zhu J., Li X.G., Fan C.G., Zhang Y.H .** Photoluminescence in porous silicon obtained by hydrothermal etching, *Phys. Lett. A*, 1996, Vol 220, 293-296.
- 16 Ohji H., Trimp P.J., French P.J. ,** Fabrication of free standing structure using single step electrochemical etching in hydrofluoric acid , *Sensors and Actuators A*, 1999, Vol 73, 95-100.
- [17] DIMOVA-MALINOVSKA D., SENDOVA-VASSILEVA M., TZENOV N., KAMENOVA M.** Preparation of thin porous silicon layers by stain etching. *Thin Solid Films*, 1997, 297, pp. 9-12.
- [18] HUMMEL R.E., MORRONE A., LUDWIG M., CHANG S.-S.** On the origin of photoluminescence in the spark-eroded silicon. *J. Appl. Phys.*, 1993, 63, pp. 2771-2773.
- [19] Lehman V. and Gösele U.** Porous silicon formation: a quantum effect, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, Vol 58, 856-858.
- [20] SMITH R.L., COLLINS S.D.** Porous silicon formation mechanisms. *J.A.P.*, 1992, 71, 8, pp. R1-R7.
- [21] M. A. Green, C. M. Chong, F. Zhang, A. B. Sproul, J. C. Zolper and S. R. Wenham,** 20% Efficient laser grooved, buried contact silicon solar cell, *Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialists' Conf.*, Las Vegas, NV, September, 1988, IEEE, New York, 1988, pp. 411 - 414.
- [22] M. H. Ludwig, A. Augustin, R. E. Hummel, T. Gross,** On the formation process of luminescing centers and spark-eroded silicon, *J. Appl. Phys*, vol. 80, n°9, p.5318-5324, (1996)
- [23] R. E. Hummel, A. Morrone, M. Ludwig, S.-S Chang,** On the origin of photoluminescence in the spark-eroded (porous) silicon, *Appl. Phys. Lett*, vol. 63, n°20, p. 2771-2773, (1993)
- [24] D. Rüter, T. Kunze, W. Bauhofer,** Blue light emission from silicon surfaces prepared by spark-erosion and related techniques, *App. Phys. Lett.*, vol. 64, n°22, p. 3006-3008, (1994)
- [25] R. J. Archer, Stain films on silicon, J. Phys. Chem. Solids,** vol. 14, p.104-110, (1960)
- [26] A. J. Steckl, J. Xu, H. C. Mogul, S. Mogren,** Doping-induced selective area photoluminescence in porous silicon, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, n°16, p. 1982-1984, (1993)
- [27] C. M. A. Ashruf, P.J. French, P. M. M. C. Bressers, J. J. Kelly,** Galvanic porous silicon formation without external contacts, *Sensors and Actuators A*, vol. 74, p. 118-122, (1999)

- [28] **X-Y. Hou, H-I. Fan, L. XU, F-I. Zhang, M-Q. Li, M-R. Yu, X. Wng**, Pulsed anodic etching : an effective method of preparing light-emitting porous silicon porous silicon, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, n°17, p. 2323-2325, (1996)
- [29] **S. Billat, M. Thönissen, R. Arens-Fischer, M. G. Berger, M. Krüger, H. Lüth**, Influence of etch of stops on the microstructure of porous silicon layers, *Thin Solid Films*, vol. 297, p. 22-25, (1997)
- [30] **M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew and A. G. Cullis**. An experimental and theoretical study of the formation and micro structure of porous silicon, *J. Cryst. Growth*, , Vol 73, 622-626, (1985)
- [31] **A. Halimaoui**, **Porous silicon science and technology**, lecture 3, 33-50, Les Editions de Physique-Springer, (1994)
- [32] **R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, J. L. Ginoux**, *Journal of Electrochemical Society*, 134, 1994, (1987)
- [33] **L. T. Cahnam, A. J. Goszeck**, *J. Appl. Phys. Lett.*, 72, 1558, (1992)
- [34] **K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, J. C. Pfister**, A. Freund, *Journal Crystal Growth* 68, 727, (1984)
- [35] **I. M. Young, M. I. J. Beale, J. D. Benjamin**, *Appl. Phys. Lett.* 46, 1133, (1985)
- [36] **H. Sugiyama, O. Nittono**, *Journal of Crystal Growth*, 103, 156, (1990)
- (37) **Campbell S.D., Jones L.A., Nakamichi E., Wei F.X., Zajchowski L.D.** Spectral and structural features of porous silicon prepared by chemical and electrochemical etching processes , *J. Vac. Technol. B*, 1995, Vol 13, 1184-1189.
- (38) **Herino R., Bomchil G., Barla K., Bertrand P., Ginoux J.L.** Porosity and pore size distribution of porous silicon layers, *J. Electrochem. Soc.*, 1987, Vol 134, 1994-2000.
- (39) **Föll H** . properties of silicon-electrolyte junctions and their application to silicon characterization , *Appl. Phys*, 1991, A, Vol 53, 8-19.
- (40) **Thönissen M., Berger M.G., Arens-Fischer R., Glück O., Krüger M., Lüth H.** Illumination-assisted formation of porous silicon, *Thin solid Films*, 1996, Vol 276, 21-24.
- [41] **H. Münder, C. Andrzejak, M.G. Berger, U Klemradt, H. Lüth, R. Hérino, M. Ligeon**, *Thin Solid Films*, 221, 27, (1992)
- [42] **R. Hérino, G. Bonchil, K. Barla, C. Bertrand, J. L. Ginoux**, *Journal of Electrochemical Society*, 134, 8, (1987)

- [44] **W. Theiss, P. Grosse, H. Münder, H. Lüth, R. Hérino and M. Ligeon**, Chemical composition of porous silicon layers studied by IR spectroscopy, *Appl. Surf. Sc.* 63, 240, (1993)
- [45] **M. A. Hory, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, F. Gaspard, I. Mihalcescu and J.C. Vial**, Fourier transform IR monitoring of porous silicon passivation during post-treatments such as anodic oxidation and contact with organic solvents, *Thin Solid Films* 255, 200, (1995)
- [46] **G. Bomchil, R. Hérino and K. Barla**, Formation and oxydation of porous silicon on insulator technologies, *MRS-Europe* , 463, (1985)
- [47] **J. J. Yon, K. Barla, R. Herino, G. Bomchil**, The kinetics an mechanism of oxide layer formation from porous silicon formed on p-Si substrates, *J. Appl. Phys.* , vol. 62, n°3, p. 1042-1048, (1987)
- [48] **V. Petrova-Koch, T. Munschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch and V. Lehmann**, Rapid-thermal-oxidized porous Si - The superior photoluminescent Si, *Appl. Phys. Lett.* 61 (8), 943, (1992)
- (49) **Beale M. I. J., Benjamin J. D., Uren M. J., Chew N. G. and Cullis A. G.** An experimental and theoretical study of the formation and micro structure of porous silicon , *J. Cryst.Growth*, 1985, Vol 73, 622-626.
- (50) **Shih, S., Jung, K.H., Qian, R.Z., Kwong, D.L.** Transmission electron microscopy study of chemically etched porous silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, Vol 62, 467-469.
- (51) **Chuang S.F., Collins S.D. and Smith R.L** . Porous silicon microstructure as studied bytransmission electron microscopy , *Appl. Phys. Lett.*, 1989, Vol 55, 1540-1542.
- (52) **Berbezier I.** Nano characterization of porous silicon by TEM in *Porous Silicon : Scienceand Technology*, Vial J. C. and Derrien J. (eds), Berlin, Springer – Verlag and Les Ulis, LesEditions de Physique, 1995, 207-223.
- (53) **Gomez-Rodriguez J. M., Baro A. and Parkhutik V. P.** Morphology of porous siliconstudied by STM/SEM , *Appl. Surf. Sci.* , 1990, Vol 41, 185-192.
- (54) **Brunauer S., Emmett P. H. and Teller E.**, Adsorption of gases in multimolecular layers,*J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, Vol 60, 309-319.
- (55) **Barret E. P., Joyner L. G. and Halendra P.P** . The determination of pore volume andarea distribution in porous substances, *Amer. Chem. Soc.*, 1951 , Vol 73, 373-380.
- (56) **Champagnon B., Gregora I., Monin Y., Duval E., Saviot L.** Raman scattering in siliconnanostructures in *Porous Silicon: Science and Technology*, Vial J. C. and Derrien J.(eds),Berlin, Springer – Verlag and Les Ulis, Les Editions de Physique, 1995, 247-253.

- (57) **Feng Z. C. and Wee A. T. S.** Multi-technique study of porous silicon membranes by Ra-man scattering, FTIR, XPS, AES and SIMS in Porous Silicon, Feng Z.C. and Tsu R. (eds), Singapore, World Scientific, 1994, p. 175-195.
- (58) **Theiss W. IR spectroscopy of porous silicon in Porous Silicon : Science and Technology**, Vial J. C. and Derrien J. (eds), Berlin, Springer – Verlag and Les Ulis, Les Editions de Phy-sique, 1995, 189-205.
- (59) **Pickering C., Canham L. T. and Brumhead D.** Spectroscopic ellipsometry characterization of light-emitting porous silicon structure , Appl. Surf. Sci. , 1993, Vol 63, 22-26.
- (60) **Naudon A., Goudeau P. and Vezin V.** Scattering of X-rays in Porous Silicon : Science and Technology, Vial J. C. and Derrien J.(eds), Berlin, Springer – Verlag and Les Ulis, Les Editions de Physique, 1995, 255-275.
- (61) **Goudeau P., Naudon A., Bomchil G., Herino R.** X-ray small-angle scattering analysis of porous silicon layers, J. Appl. Phys., Vol 66, 1989, 625-628.
- (62) **Buuren T., Tiedje T., Dahn J. R. and Way B. M.** Photoelectron spectroscopy measurements of the band gap in porous silicon , Appl. Phys.Lett., 1993, Vol 63, 2911-2913.
- (63) **Mûnder H.** X-ray photoemission spectroscopy in Porous Silicon : Science and Technol-ogy, Vial J. C. and Derrien J.(eds), Berlin, Springer – Verlag and Les Ulis, Les Editions dePhysique, 1995, 277-292.
- [64] **C. Populaire, Propriétés physiques du silicium poreux : traitements et applications aux microsystèmes**, Thèse de doctorat, Lyon : INSA, (2005)
- [65] **S. Périchon**, Technologies et propriétés de transport dans les couches épaisses se silicium poreux : applications aux microsystèmes thermiques, Thèse de doctorat, Lyon : INSA, (2001)
- [66] **J. D. Chung, M. Kaviany, J. Intern, Heat Mass Trams. 43. 521, (2000)**
- [67] **R. L. Smith, S. D. Collins**, Porous silicon formation mechanisms, J. Appl. Phys, vol. 71, n° 8, p. R1-R22, (1992)
- [68] **G. Gesele, J. Linsemeier, V. Drach, J. Fricke, R. Arens-Fischer**, Temperature dependent thermal conductivity of porous silicon, Journal of Physic D, vol. 30, p. 2911-2917, (1997)
- [69] **M. I. Flik, B. I. Choi, K. E. Goodson**, Heat transfer regimes in microstructures, ASME Journal of Heat Transfer, vol. 114, p. 666-674, (1992)
- [70] **A. A. Joshi, A. Majumdar**, Transient ballistic and diffusive phonon heat transport in thin films, J. Appl. Phys. Vol. 74, n°1, p. 31-39, (1993)
- [71] **G. Chen**, Non local and non equilibrium heat conduction in the vicinity of nanoparticlles, Journal of Heat Transfert, vol. 118, n°3, p. 539-545, (1993)



- [72] **V. Lysenko, L. Boarino, M. Bertola, B. Remaki, A. Dittmar, G. Amato, D. Barbier**, Theoretical and experimental study of heat conduction in as-prepared and oxidized meso-porous silicon, *Microelectronics J.*, vol. 30, p. 1141-1147, (1999)
- [73] **S. M. Sze**, Oxidation and film deposition, Ln: *Semiconductor devices-Physics and Technology*. New York : John Wiley & sons, p. 341-380, (1985)
- [74] **G. Gesele, J. Linsmeier, V. Drach, J. Fricke, R. Arens-Fischer**, Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon, *Journal of Physics D*, vol. 30, p. 2911-2916, (1997)
- [75] **V. Lysenko, S. Périchon, B. Remaki, D. Barbier**, Thermal isolation in microsystems with porous silicon, *Sensors and Actuators A* 99, 13-24, (2000)
- [76] **I. V. Blonskij, M. S. Brodyn, V. A. Tkhoryk, A. G. Filin, J. P. Piryatinskij**, The photoacoustic effect in porous silicon : peculiarities of its manifestation and its application to the investigation of optical and thermal properties of materials, *Semicon. Sci. Technol.*, vol. 12, p. 11-18, (1997)
- [77] **A. Cruz-Orea, I. Delgadillo, H. Vargas, A. Gudino-Martinez, E. Marin, C. Vazquez-Lopez, A. Calderon, J. J. Alvarado-Gil**, Photoacoustic thermal characterization of spark-processed porous silicon, *J. Appl. Phys.*, vol. 79, n°12, p. 8951-8954, (1996)
- [78] **L. Boarino, G. Léron del, E. Monticone, Ph. Roussel, V. Lysenko**, Design and fabrication of metal bolometers on high porosity silicon layers. *Proceeding of Thermic'98, International workshop on thermal investigations of IC's and microstructures*, Cannes, 61-64, (1998)
- [79] **G. Benedetto, L. Boarino, R. Spagnolo**, Evaluation of thermal conductivity of porous silicon layers by a photoacoustic method, *Appl. Phys. A*, vol. 64, p. 155-159, (1997)
- [80] **A. Drost, P. Steiner, H. Moser, W. Lang**, Thermal conductivity of porous silicon, *Sensors and Materials*, vol. 7, n°2, p. 111-120, (1995)
- [81] **V. Lysenko, S. Volz**, Porous silicon thermal conductivity by scanning probe microscopy, *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 82, n]2, p. R6-R7, (2000)
- [82] **C. V. Raman**, **A new type of secondary radiation**, *Nature*, vol. 121, p. 501, (1928)
- [83] **C. V. Raman**, **A change wavelength in scattering**, *Nature*, vol. 121, p. 501
- [84] **T. R. Hart, R. L. Aggarwal, B. Lax**, Temperature dependence of Raman scattering in silicon, *Phy. Rev.*, vol. 1, n°2, p. 638-642, (1976)
- [85] **G. I. Pangilinan, Y. M. Gupta**, Temperature determination in shocked condensed materials using raman scattering, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n°8, p. 967-969, (1997)

- [86] **F. Huang, K. T. Yue, S. Zhang, Z. Shi, X. Zhou, Z. Gu**, Temperature dependence of the Raman spectra of carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.*, vol. 84, n°7, p. 4022-4024, (1998)
- [87] **P. M. Fauchet**, The Raman line shape of semiconductor nanocrystals, in Lockwood, D. J., Young, JF, J. eds., *Raman scattering in semiconductor structures and superlattices*, New York : Plenum Press, p. 229-244, (1991)
- [88] **M. Nonnenmacher, H. K. Wickramasinghe**, Scanning probe microscopy of thermal conductivity and subsurface properties, *Appl. Lett.* Vol. 61, n°2, p.168-170, (1991)
- 89 **Gounelle, J.C., Meunier J.M., Gairard, A.** Les vaisseaux in "Anatomie et physiologie humaines" , Paris, MASSON, 1989, Tome 1, 323-351.
- 90 **Silbernagl, S., Despopoulos, A.** Coeur et Circulation in "Atlas de poche de physiologie", Kuhnel (ed), Paris, Flammarion, 1987, 154-159 et 176-181.
- 91 **Kuhnel, W.**, Atlas de poche d'histologie , Paris, Flammarion, 1991, 418 p.
- 92 **Escande D., Mace B.** Le Capillaire , Documentation scientifique des laboratoires Beytout, St-Mandé, 1982, Tome 1, 64p.
- 93 **Eberhart, R.C., Shitzer, A.** Bioheat transfer in "Encyclopedia of medical devices and instrumentation", J.G. Webster (ed), New York, A Wiley-Interscience publication, 1988, Vol 1, 245-260.
- 94 **Poppendieck, H.F., Randall, R, Breeden, JA., Chambers, J.E. And Murphy, J.R.** Thermal conductivity measurements and predictions for biological fluids and tissues. *Cryobiology*, 1966, Vol 4, 318-327.
- 95 **Pennes, H.H.** Analysis of tissue and arterial blood temperatures in resting human forearm . *J. Appl. Physiol.*, 1948, Vol 1, 93-122.
- 96 **Delhomme, G .,** Quantification de l'irrigation sanguine tissulaire par microcapteurs implantables à diffusion thermique . Thèse: Université Claude Bernard LYON 1, 1993, 280p.
- 97 **Dittmar, A.** Conception, réalisation et validation d'une instrumentation pour la mesure de l'irrigation sanguine tissulaire par thermoconductivité . Thèse, Université Claude Bernard LYON 1, 1986, 584p.
- 98 **Bowman, H.F., Hsu, M.M., Newman, W.H.** Neurosensors with emphasis on quantification of perfusion and pO<sub>2</sub> brain , *Proceedings of Satellite Symposium on*

Neuroscience, 14th Annual Inter-national Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, Lyon, 1992, 166-171.

**99 Ogerg, P.A.** Lazer-Doppler flowmetry, *Critical Rev. in Biomed. Eng.*, 1990, Vol 1, 125-163.

**100 Dittmar, A .** Etude des moyens d'investigation thermique par contacts utilisés en biologie , Pro-ceeding D.E.R.B.H. Bioénergetique et Thermorégulation, Lyon, Octobre 1973, 223p.

**101 Dittmar, A.** Skin thermal conductivity, a reliable index of skin blood flow in "Cutaneous inves-tigation in health and disease, noninvasive methods and instrumentation", J.C. Leveque (ed), NewYork, Marcel Dekker, Inc., 1989, 323-358.

**102 Gibbs, FA.** A thermoelectric blood flow records in the form of a needle. *Procceding Soc. Exp.Biol. Med.* 1933, Vol 31, 141-146.

**103 Grayson, J.** Internal calorimetry in the determination of thermal conductivity and blood flow . *J.Physiol.*, 1952, Vol 118, 54-72.

**104 Adams, T., Heisey S.R, Smith, M.C., Steinmetz M.A., Hartman, J.C., and Fry, H.K .** Thermodynamic technique for the quantification of regional blood flow. *AM. J. Physiol.*, 1980, Vol 238,H682-H696.

**105 Arkin, H., Chen, M.M., and Holmes, K.R.** A sensitivity analysis of a thermal pulse decay method for measurement of local tissue conductivity and blood perfusion. *J. Biomech. Eng. ASME*, 1986, Vol 108, n°1, 54-58.

**106 Chen, M.M., Holmes, K.R., and Rupinskas V.** Pulse-decay method for measuring the thermal conductivity of living tissues. *J. Biomech. Eng.*, 1981, Vol 103, 253-260.

**107 Dittmar, A .** A probe for temperature and velocity measurement in biological tissues . *Procee-ding of the "Disa conference on fluid dynamic measurement in industria and biological environ-ments"*. Leicester, Avril 1972, 314-317.

**108 Balasubramaniam, T.A. and Bowman, H.F.** Thermal conductivity and thermal diffusivity of biomaterials: a simultaneous measurement technique. *J. Biomech. Eng. ASME*, 1977, Vol 99,148-154.

- 109 Bowman, H.F. and Balasubramaniam T.A.** A new technique utilizing thermistor probes for the measurement of thermal properties of biomaterials. *Cryobiology*, 1976, Vol 13, n°5, 572-580.
- 110 Chato, J.C.** A method for the measurement of the thermal properties of biological materials. In "Thermal problems in biotechnology". SYMP. Series ASME, N.Y., 1968, 16-25.
- 111 Delhomme, G., Dittmar, A, Newman, W. H., Bowman, H. F and Jouvét, M.** Thermal diffusion probes for tissue blood flow measurements, *Sensors and Actuators*, 1992, Vol 6, 87-90.
- 112 Dittmar, A., Newman, W.H., Delhomme, G.and Delannoy, J.** Design and evaluation of a clinical perfusion monitor . In "Heat and mass transfer in microcirculation of thermally significant vessels". ASME Winter Annual Meeting, United Engineering Center, N.Y, 1986, 61, 17-22.
- 113 Newman W.H., Dittmar, A., Delhomme, G., and Delannoy, J.** Tumor perfusion during microwave hyperthermia : preliminary measurements . In proceeding of IEEE 8th Annual Conference of the Engineering in Medicine and Biology Society, 1986, Vol 3, 1503-1506.
- 114 Bowman, H.F. and Balasubramaniam, T.A .** Determination of tissue perfusion from in vivo thermal conductivity measurements. *Heat Transfer in Biotechnology*, 1977, ASME 77-WA/HT-40.
- 115 Bowman, H.F.** Estimation of tissue blood flow. In "Heat transfer in medicine and biology: analysis and application", Vol I, New York, A. Shitzer and R. Eberhart (Eds), Plenum, 1984.
- 116 Dittmar A., Dupuis V., Roussel P., Delhomme G., Barbier D., Estève D., Cespuglio R., Mar-telet C .** Multimicrocapteur implantable: une nouvelle approche de la caractérisation des tissus vi-vants en temps réel . *Cahiers d'Anthropologie & Biométrie Humaine*, 1997, Vol 15, 23-35.
- 117 Middelhoek, S.** Quo vadis silicon sensor ?, *Sensors and actuators*, 1995, Vol A, 46-47, 129-132.

## **RESUME**

L'irrigation ou microcirculation sanguine tissulaire est le paramètre de choix qui caractérise la fonction principale du réseau microcirculatoire. La mesure de la microcirculation sanguine dans des volumes actifs de quelques mm<sup>3</sup> offre un large champ d'applications dans le domaine de la physiologie, de la neurologie et de la pharmacologie. La mesure localisée de la conductivité thermique des tissus explorés est particulièrement adaptée à la quantification de ce paramètre.

Dans le cas des mesures thermiques, il est nécessaire de minimiser la conductance thermique entre les zones de mesure et de référence du micro-dispositif afin de détecter la plus petite élévation de température. Le silicium méso-poreux, obtenu par attaque électrochimique du silicium monocristallin, présente une conductivité thermique proche de celle de l'oxyde de silicium et environ 150 fois plus petite que celle du silicium monocristallin. C'est donc un excellent candidat pour assurer l'isolation thermique des sondes en SiP tout en garantissant la stabilité mécanique de la micro-structure.

Une méthode d'anodisation pulsée, double face du silicium a été mise au point afin d'obtenir des couches de silicium poreux épaisses et homogènes en profondeur permettant d'anodiser toute l'épaisseur du substrat.

Ce travail de recherche nous a permis de mettre au point une technologie de fabrication de sondes en Silicium poreux afin de mesurer la conductivité thermique tissulaire et les différentes voies de leur intégration fonctionnelle.

### **Mots clés :**

Silicium monocristallin, silicium poreux, anodisation, conductivité thermique, spectroscopie Raman, technologie semiconducteur, microsystème, microcirculation sanguine.

### **Abstrat**

Irrigation or tissue microcirculation is the choice parameter that characterizes the main function of the microcirculatory network. The measurement of blood microcirculation in active volumes of a few mm<sup>3</sup> offers a wide range of applications in the field of physiology, neurology and pharmacology. The localized measurement of the thermal conductivity of the investigated tissue is particularly suitable for the quantification of this parameter.

In the case of thermal steps, it is necessary to minimize the thermal conductance between the measurement zones and the reference micro device to detect the smallest rise in temperature. The meso-porous silicon obtained by electrochemical etching of monocristalline silicon has a thermal conductivity close to that of the silicon oxide and about 150 times smaller than that of monocristalline silicon. It is therefore an excellent candidate for thermal insulation probes SiP while ensuring the mechanical stability of the micro-structure.

A pulse anodizing method, double-sided silicon has been developed in order to obtain thick layers of porous silicon and enabling homogeneous deep anodizing the entire thickness of the substrate.

This research has allowed us to develop a manufacturing technology of porous silicon probes to measure the thermal conductivity of tissue and different ways of their functional integration.

### **Keywords:**

Monocristalline silicon, porous silicon, anodization, thermal conductivity, Raman spectroscopy, semiconductor technology, micro, blood microcirculation.

## **ملخص**

الري أو الأنسجة دوران الأوعية الدقيقة هي المعلمة الاختيار الذي يميز الوظيفة الرئيسية لشبكة الأوعية الدقيقة. قياس دوران الأوعية الدقيقة في الدم بكميات بالموقع من بضعة MM<sup>3</sup> يقدم مجموعة واسعة من التطبيقات في مجال علم وظائف الأعضاء، علم الأعصاب وعلم العقاقير. قياس المترجمة من الموصلية الحرارية للأنسجة التحقيق هو مناسبة خاصة لتقدير حجم هذه المعلمة.

في حالة من الخطوات الحرارية، فمن الضروري للحد من تصرف الحرارية بين مناطق قياس والجهاز الصغير إشارة إلى الكشف عن أصغر ارتفاع في درجة الحرارة. السيليوسوم المتوسط المسامية التي حصلت عليها الكهروكيميائية النقش من السيليوسوم أحادية لديه الموصلية الحرارية قريب من أكسيد السيليوسوم ، وحوالي 150 مرات أصغر من ذلك من السيليوسوم أحادية. ولذلك هو مرشح ممتاز للعزل الحراري تحقيقات المسبار مع ضمان الاستقرار الميكانيكية للهيكال الصغرى.

A نبض أنودة الأسلوب، وقد وضعت على الوجهين السيليوسوم من أجل الحصول على طبقات سمكة من السيليوسوم التي يسهل اختراقها وتمكين أنودة متجانسة عميق سمك كامل من الركيزة.

وقد سمح لنا هذا البحث لتطوير تقنية تصنيع تحقيقات السيليوسوم مسامية لقياس التوصيل الحراري من الطرق الأنسجة ومختلفة من التكامل وظيفية.

كلمات البحث:

السيليوسوم أحادية، السليكون يسهل اختراقها، وطلّى بأكسيد الألومنيوم، والموصلية الحرارية، ورامان الطيفي، تكنولوجيا أشباه الموصلات، والصغرى، دوران الأوعية الدقيقة في الدم.